



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 346 039**

⑮ Int. Cl.:

C07D 207/38 (2006.01)	C07D 209/54 (2006.01)
C07D 491/10 (2006.01)	A01N 43/36 (2006.01)
A01N 43/38 (2006.01)	A01N 43/90 (2006.01)
C07C 233/51 (2006.01)	C07D 309/14 (2006.01)
C07C 233/52 (2006.01)	A01N 43/12 (2006.01)
C07D 307/94 (2006.01)	C07C 69/757 (2006.01)
C07D 309/38 (2006.01)	A01N 43/16 (2006.01)
C07C 49/733 (2006.01)	A01N 35/06 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **01917102 .4**

⑯ Fecha de presentación : **21.03.2001**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1280770**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **05.02.2003**

⑭ Título: **Cetenoles cílicos sustituidos con fenilo en C2 como plaguicidas y herbicidas.**

⑩ Prioridad: **03.04.2000 DE 100 16 544**

⑬ Titular/es: **Bayer Aktiengesellschaft
51368 Leverkusen, DE**

⑮ Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.10.2010

⑭ Inventor/es: **Ruther, Michael;
Hagemann, Hermann;
Schneider, Udo;
Dollinger, Markus;
Dahmen, Peter;
Wachendorff-Neumann, Ulrike;
Fischer, Reiner;
Graff, Alan;
Bretschneider, Thomas;
Erdelen, Christoph;
Drewes, Mark, Wilhelm;
Feucht, Dieter y
Lieb, Folker**

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.10.2010

⑮ Agente: **Carpintero López, Mario**

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

DESCRIPCIÓN

Cetoenoles cílicos sustituidos con fenilo en C2 como plaguicidas y herbicidas.

5 La presente invención se refiere a nuevos cetoenoles cílicos sustituidos con fenilo en C2, a varios procedimientos para su preparación y a su uso como plaguicidas y herbicidas.

10 Se han descrito anteriormente propiedades farmacéuticas de las 3-acilpirrolidin-2,4-dionas (S. Suzuki y col. *Chem. Pharm. Bull.* 15 1120 (1967)). Además, se han sintetizado *N*-fenilpirrolidin-2,4-dionas por R. Schmieder and H. Mil-
denberger (*Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1095). No se ha descrito una actividad biológica de estos compuestos.

15 En los documentos EP-A-0.262.399 y GB-A-2.266.888 se dan a conocer compuestos estructuralmente parecidos (3-arylpirrolidin-2,4-dionas) de los que sin embargo no es conocido ningún efecto herbicida, insecticida ni acaricida. Son conocidos derivados de 3-arylpirrolidin-2,4-diona bicíclicos no sustituidos (documentos EPA-355.599 y EP-A-415.211), así como derivados de 3-arylpirrolidin-2,4-diona monocíclicos sustituidos (documentos (EP-A-377.893 y EP-A-442.077) con actividad herbicida, insecticida o acaricida.

20 Además, son conocidos derivados de 3-arylpirrolidin-2,4-diona policíclicos (documento EP-A-442.073) así como derivados de 1*H*-arylpirrolidindiona (documentos EP-A-456.063, EP-A-521.334, EP-A-596.298, EP-A-613.884, EP-A-613.885, WO 94/01997, WO 95/26954, WO 95/120572, EP-A-0.668.267, WO 96/25395, WO 96/35664, WO 97/01535, WO 97/02243, WO 97/36868, WO 97/43275, WO 98/05.638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869 y WO 99/55673).

25 Es conocido que determinados derivados de Δ^3 -dihidrofuran-2-ona sustituidos poseen propiedades herbicidas (véase el documento DE-A-4.014.420). Se describe igualmente la síntesis de derivados de ácido tetrónico usados como compuestos de partida (como, por ejemplo, 3-(2-metilfenil)-4-hidroxi-5-(4-fluorofenil)- Δ^3 -dihidro-(2)-furanona) en el documento DE-A-4.014.420. Son conocidos compuestos de estructura similar sin datos de su actividad insecticida y/o acaricida por la publicación de Campbell y col., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1, 1985, (8) 1567-76. Además, son conocidos derivados de 3-aryl- Δ^3 -dihidrofuranona con propiedades herbicidas, acaricidas e insecticidas por los documentos EP-A-528.156, EP-A-0.647.637, WO 95/26345, WO 96/20196, WO 96/25395, WO 96/35664, WO 97/01535, WO 97/02243, WO 97/36868, WO 98/05638, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/43649, WO 99/48869 y WO 99/55673. Son también conocidos derivados de 3-aryl- Δ^3 -dihidrotiofeno (documentos WO 95/26345, WO 96/25395, WO 97/01535, WO 97/02243, WO 97/36868, WO 98/05638, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673).

35 Son ya conocidos determinados derivados de fenilpirona no sustituidos en el anillo fenilo (véanse, A.M. Chirazi, T. Kappe y E. Ziegler, *Arch. Pharm.* 309, 558 (1976) y K.-H. Boltze y K. Heidenbluth, *Chem. Ber.* 91, 2849), en los que se no da para estos compuestos una posible aplicabilidad como plaguicidas. Se describen derivados de fenilpirona sustituidos en el anillo fenilo con propiedades herbicidas, acaricidas e insecticidas en los documentos EP-A-588.137, WO 96/25395, WO 96/35664, WO 97/01535, WO 97/02243, WO 97/16436, WO 97/19941, WO 97/36868, WO 98/05638, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673.

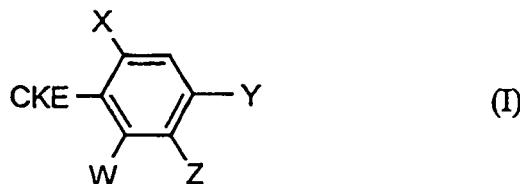
40 Son ya conocidos determinados derivados de 5-fenil-1,3-tiazina no sustituidos en el anillo fenilo (véanse E. Ziegler y E. Steiner, *Monatsh.* 95, 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe y E. Ziegler, *J. Heterocycl. Chem.* 10, 223 (1973)), en los que no se da para estos compuestos una posible aplicación como plaguicidas. Se describen derivados de 5-fenil-1,3-tiazina sustituidos en el anillo fenilo con efecto herbicida, acaricida e insecticida en los documentos WO 94/14785, WO 96/02539, WO 96/35664, WO 97/01535, WO 97/02243, WO 97/36868, WO 99/05638, WO 99/43649, WO 99/48869 y WO 99/55673.

45 50 Es conocido que determinadas 2-arylcloropentanodionas sustituidas poseen propiedades herbicidas y acaricidas (véanse, por ejemplo, los documentos US-4.283.348; 4.338.122; 4.436.666; 4.526.723; 4.551.547; 4.632.698; WO 96/01798; WO 96/03366, WO 97/14667, así como WO 98/39281, WO 99/43649, WO 99/48869 y WO 99/55673). Además, son conocidos compuestos sustituidos similares: 3-hidroxi-5,5-dimetil-2-fenilcloropent-2-en-1-ona de la publicación Micklefield y col., *Tetrahedron*, (1992), 7519-26 así como la sustancia natural involutina (-)-cis-5-(3,4-dihidroxifenil)-3,4-dihidroxi-2-(4-hidroxifenil)cloropent-2-enona de la publicación Edwards y col., *J. Chem. Soc.* 5, (1967), 405-9. No se ha descrito un efecto insecticida ni acaricida. Además, es también conocido 2-(2,4,6-trimetilfenil)-1,3-indanodiona por la publicación *J. Economic Entomology*, 66, (1973), 584 y la publicación para información de solicitud de patente DE-A 2.361.084, con datos de efectos herbicidas y acaricidas.

55 60 Es conocido que determinadas 2-arylclorohexanodionas sustituidas poseen propiedades herbicidas y acaricidas (documentos US-4.175.135, 4.209.432, 4.256.657, 4.256.658, 4.256.659, 4.257.858, 4.283.348, 4.303.669, 4.351.666, 4.409.153, 4.436.666, 4.526.723, 4.613.617, 4.659.372, DE-A 2.813.341, así como Wheeler, T.N., *J. Org. Chem.* 44, 4906 (1979)), WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673).

65 65 La actividad y la amplitud del efecto de estos compuestos no son siempre completamente satisfactorias sin embargo, particularmente a bajas cantidades de aplicación y concentraciones. Además, la fitotolerancia de estos compuestos no es siempre suficiente.

Se han encontrado ahora nuevos compuestos de fórmula (I)

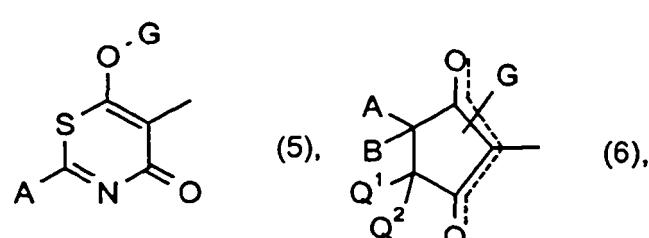
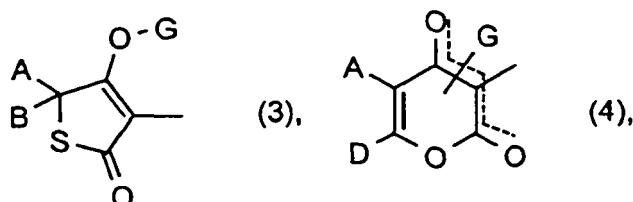
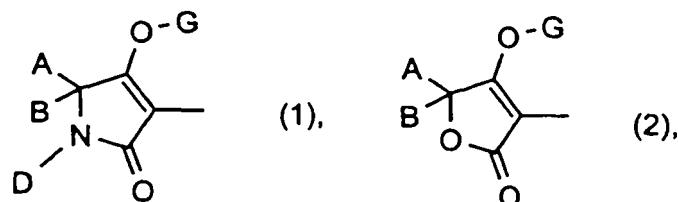


en la que

- 15 W representa hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, vinilo o etinilo,
 X representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, vinilo o etinilo,
 Y representa hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, vinilo o etinilo,
 20 Z representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isobutilo, vinilo o etinilo,

con la condición de que al menos uno de los restos W, X, Y o Z represente una cadena con al menos dos átomos de carbono, debiendo representar vinilo o etinilo como máximo sólo uno de los restos W, X, Y o Z,

25 CKE representa uno de los grupos



60 A representa alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁-C₂, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo sustituidos respectivamente dado el caso con flúor, y sólo en el caso de compuestos de fórmula (I-5), representa fenilo sustituido respectivamente dado el caso con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, metoxilo, etoxilo, trifluorometilo, trifluorometoxilo, ciano o nitrilo,

B representa hidrógeno, metilo o etilo o

65 A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₅-C₆ saturado en el que dado el caso un miembro de anillo está sustituido con oxígeno o azufre, y que dado el caso está sustituido una vez con metilo, etilo, propilo, isopropilo, trifluorometilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo o butoxilo o

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₆ que está sustituido con un grupo alquilendioxilo que contiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes,

5 A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₅-C₆ o cicloalquenilo C₅-C₆, en los que dos sustituyentes junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan alcanodiilo C₂-C₄ o alquenodiilo C₂-C₄ o butadienodiilo,

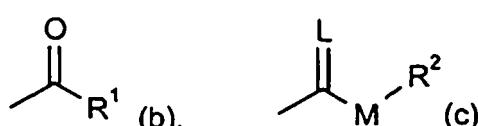
10 D representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alquenilo C₃-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo sustituidos respectivamente dado el caso con flúor (pero no en el caso de compuestos de fórmulas (I-1)) o representa fenilo o piridilo sustituidos dado el caso una vez con flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, metoxilo, etoxilo o trifluorometilo,

15 A y Q¹ representan conjuntamente alcanodiilo C₃-C₄ sustituido dado el caso una o dos veces con metilo o metoxilo, o

15 Q¹ representa hidrógeno,

Q² representa hidrógeno,

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



30 en los que

L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre;

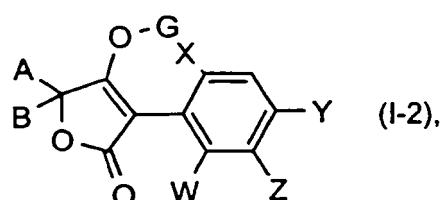
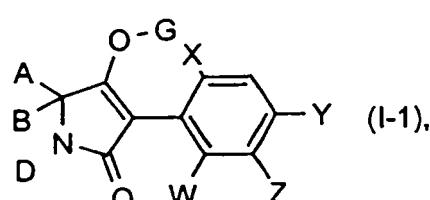
35 R¹ representa alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁, alquil C₁-C₂-tioalquilo C₁ o ciclopropilo o ciclohexilo sustituidos dado el caso una vez con flúor, cloro, metilo o metoxilo,

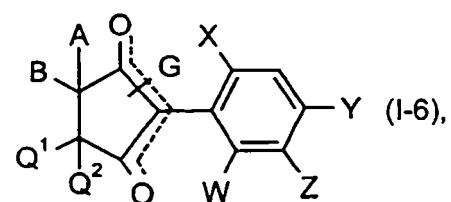
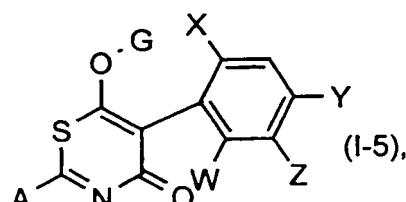
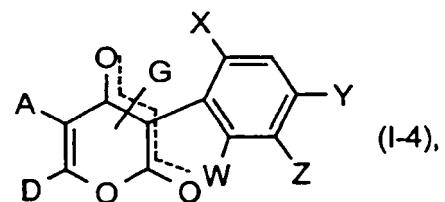
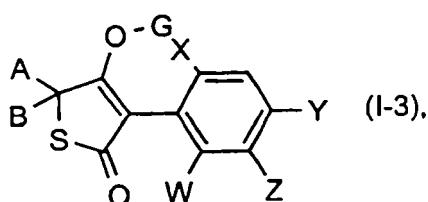
40 R² representa fenilo sustituido dado el caso una vez con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, metilo, metoxilo, trifluorometilo o trifluorometoxilo,

45 R² representa alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₆ o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃ sustituidos respectivamente dado el caso con flúor; fenilo o bencilo.

55 Los compuestos de fórmula (I) pueden presentarse, dependiendo también del tipo de sustituyentes, como isómeros geométricos y/u ópticos o mezclas isoméricas de distinta composición que pueden separarse dado el caso de forma habitual. Son objeto de la presente invención tanto los isómeros puros como las mezclas isoméricas, su preparación y uso así como los agentes que contienen estos. En adelante, por simplificar, se habla sin embargo siempre de compuestos de fórmula (I) aunque se entiende tanto los compuestos puros como dado el caso también mezclas con distintas proporciones de compuestos isoméricos.

Con inclusión de los significados (1) a (6) del grupo CKE, resultan las siguientes estructuras principales (I-1) a (I-6):





en las que

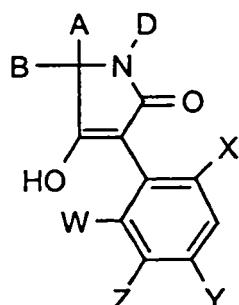
A, B, D, G, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado.

25

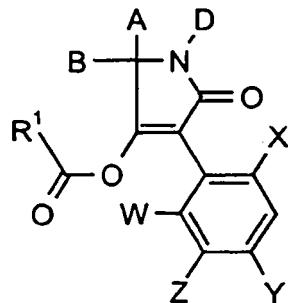
Con la inclusión de los distintos significados (a), (b), (c) del grupo G, resultan las siguientes estructuras principales (I-1-a) a (I-1-c) cuando CKE representa el grupo (1),

30

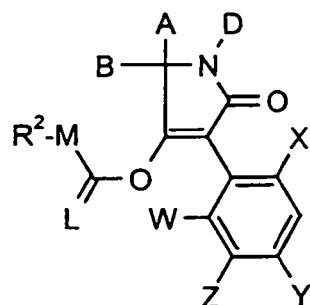
(I-1-a):



(I-1-b):



(I-1-c):



45

50

55

60

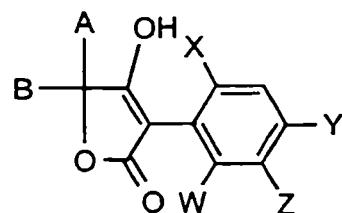
en las que

A, B, D, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R² poseen los significados anteriormente dados.

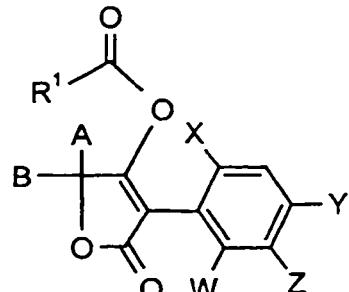
65

Con la inclusión de los distintos significados (a), (b), (c) del grupo G, resultan las siguientes estructuras principales (I-2-a) a (I-2-c) cuando CKE representa el grupo (2),

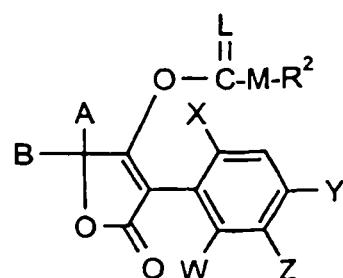
(I-2-a):



(I-2-b):



(I-2-c):

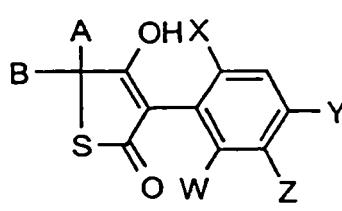


en las que

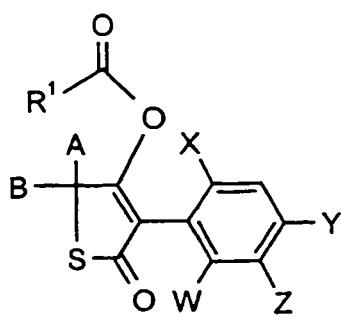
A, B, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R² tienen el significado anteriormente dado.

Con la inclusión de los distintos significados (a), (b), (c) del grupo G, resultan las siguientes estructuras principales (I-3-a) a (I-3-c) cuando CKE representa el grupo (3),

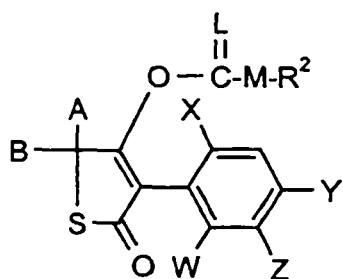
(I-3-a):



(I-3-b):



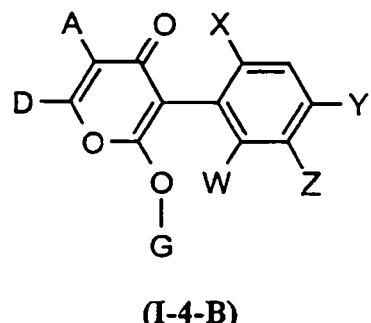
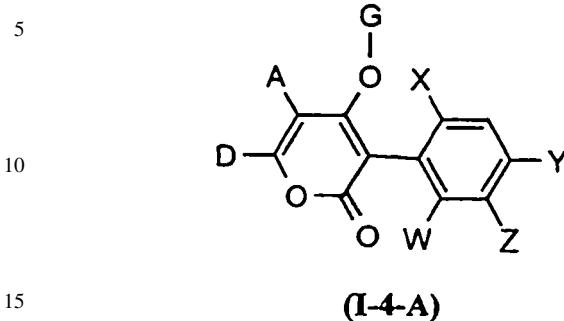
(I-3-c):



en las que

A, B, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R² poseen el significado anteriormente dado.

Los compuestos de fórmula (I-4) pueden presentarse dependiendo de la posición del sustituyente G en dos formas isoméricas de fórmulas (I-4-A) y (I-4-B),



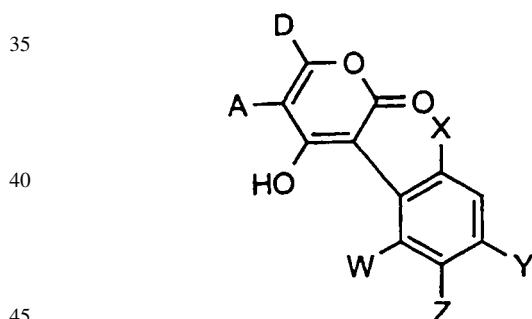
que deben expresarse mediante la línea de puntos en la fórmula (I-4).

20 Los compuestos de fórmulas (I-4-A) y (I-4-B) pueden presentarse tanto como mezclas como en forma de sus isómeros puros. Las mezclas de compuestos de fórmulas (I-4-A) y (I-4-B) pueden separarse dado el caso de modo en sí conocido mediante procedimientos físicos, por ejemplo mediante procedimiento cromatográficos.

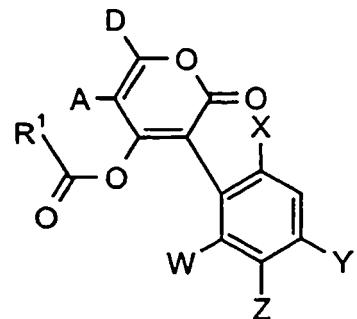
25 Por razones de una mayor claridad, se indica en adelante respectivamente sólo uno de los isómeros posibles. Esto no excluye que los compuestos puedan presentarse dado el caso en forma de mezclas isoméricas o en la otra forma isomérica respectiva.

30 Con la inclusión de los distintos significados (a), (b), (c) del grupo G, resultan las siguientes estructuras principales (I-4-a) a (I-4-c) cuando CKE representa el grupo (4),

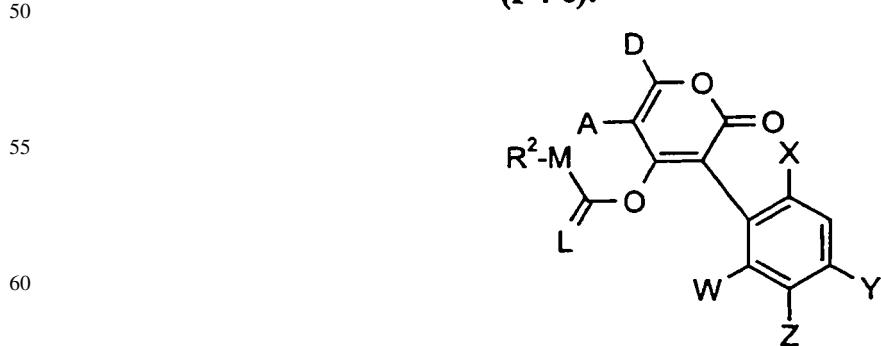
(I-4-a):



(I-4-b):



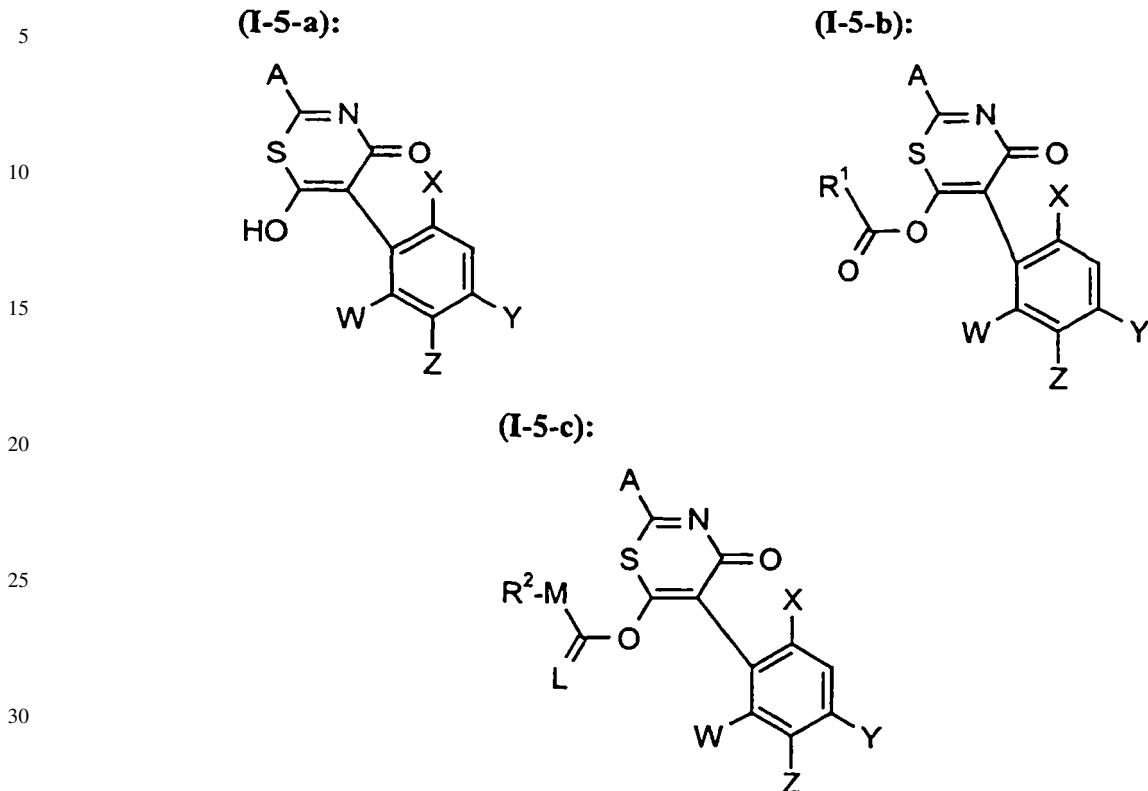
(I-4-c):



65 en las que

A, D, M, W, X, Y, Z, R¹, R² poseen los significados anteriormente dados.

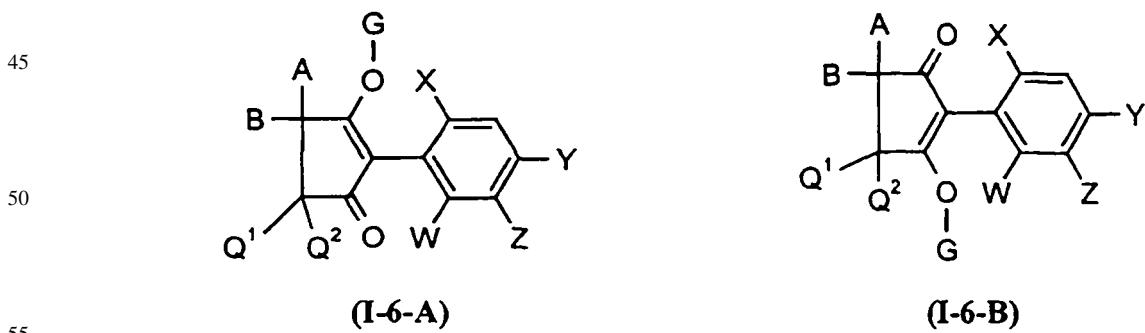
Con la inclusión de los distintos significados (a), (b), (c) del grupo G, resultan las siguientes estructuras principales (I-5-a) a (I-5-c), cuando CKE representa el grupo (5),



35 en la que

A, L, M, W, X, Y, Z, R¹, R² poseen los significados anteriormente dados.

40 Los compuestos de fórmula (I-6) pueden presentarse dependiendo de la posición del sustituyente G en dos formas isoméricas de fórmulas (I-6-A) y (I-6-B),



que deben expresarse mediante la línea de puntos en la fórmula (I).

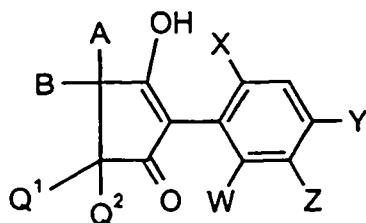
60 Los compuestos de fórmulas (I-6-A) y (I-6-B) pueden presentarse tanto como mezclas como en forma de sus isómeros puros. Las mezclas de compuestos de fórmulas (I-6-A) y (I-6-B) pueden separarse dado el caso mediante procedimientos físicos, por ejemplo mediante procedimientos cromatográficos.

65 Por razones de una mayor claridad, se indica a continuación respectivamente sólo uno de los posibles isómeros. Esto no excluye que los compuestos puedan presentarse dado el caso en forma de mezclas isoméricas o en la otra forma isomérica respectiva.

Con la inclusión de los distintos significados (a), (b), (c) del grupo G, resultan las siguientes estructuras principales (I-6-a) a (I-6-c):

5

(I-6-a):

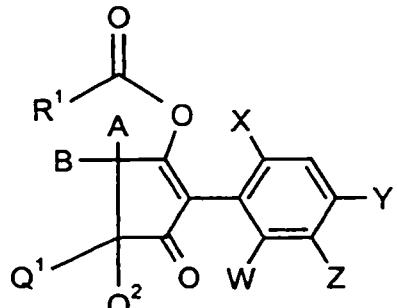


10

15

20

(I-6-b):

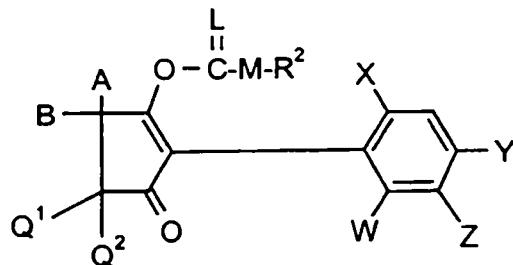


25

30

35

(I-6-c):



40

en las que

A, B, Q¹, Q², L, M, W, X, Y, Z, R¹, R² poseen los significados anteriormente dados.

45

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

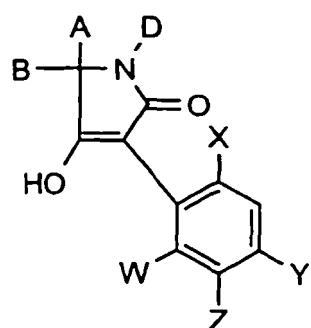
50

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

55

60

(I-1-a)



en la que

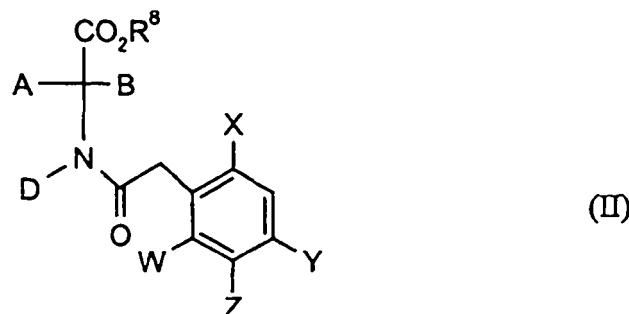
65

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

cuando se condensan intramolecularmente

ésteres de *N*-acilaminoácido de fórmula (II)

5



10

15

en la que

20

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

R⁸ representa alquilo (preferiblemente alquilo C₁-C₆),

25

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

(B) Además, se ha encontrado que se obtienen derivados de 3-fenil-4-hidroxi- Δ^3 -dihidrofurano sustituidos de fórmula (I-2-a)

30

35

en la que

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

45

cuando se condensan intramolecularmente ésteres de ácido carboxílico de fórmula (III)

50

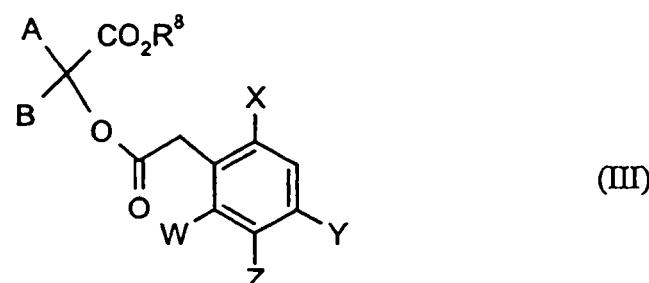
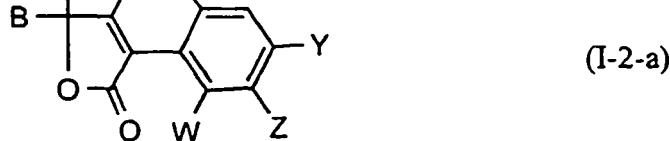
55

en la que

A, B, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados anteriormente dados,

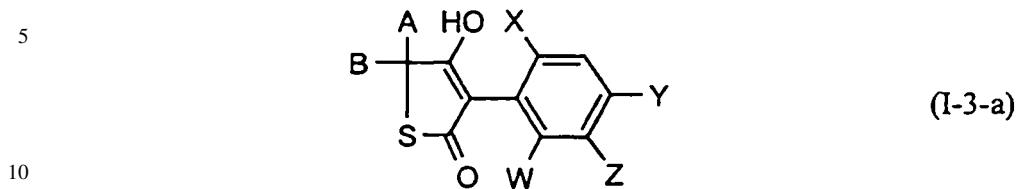
65

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



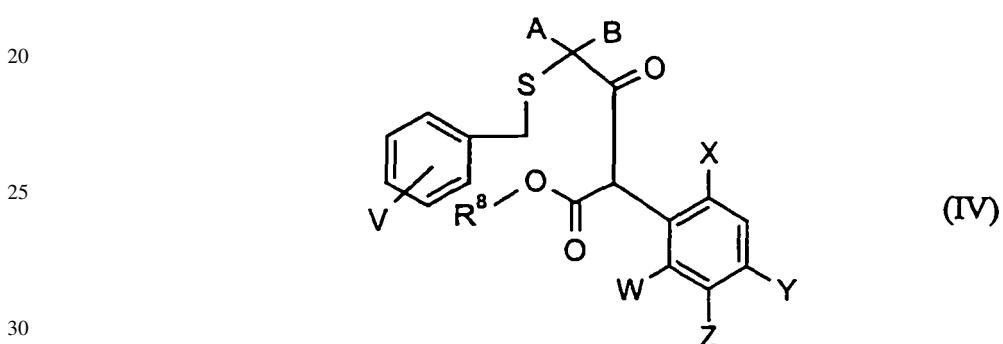
60

(C) Además, se ha encontrado que se obtienen derivados de 3-fenil-4-hidroxi- Δ^3 -dihidrotiofenoa sustituidos de fórmula (I-3-a)



en la que

15 A, B, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados,
cuando se ciclan intramolecularmente ésteres de ácido β -cetocarboxílico de fórmula (IV)



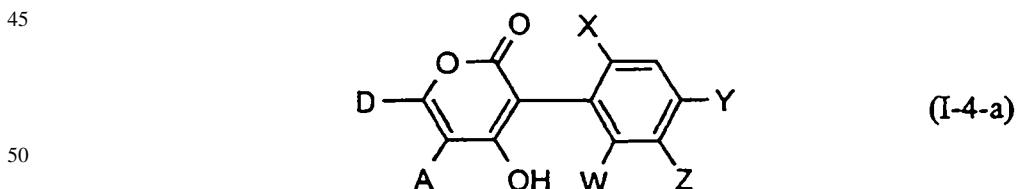
en la que

35 A, B, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados anteriormente dados y

V representa hidrógeno, halógeno, alquilo (preferiblemente alquilo C₁-C₆) o alcoxilo (preferiblemente alcoxilo C₁-C₈),

40 dado el caso en presencia de un diluyente y en presencia de un ácido.

(D) Además, se ha encontrado que se obtienen los nuevos derivados de 3-fenilpirona sustituidos de fórmula (I-4-a)



en la que

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

cuando se hacen reaccionar compuestos de carbonilo de fórmula (V)



65 en la que

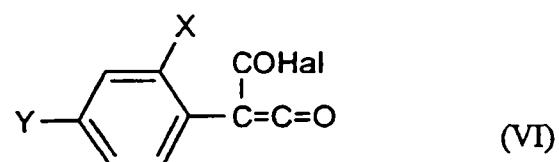
A y D tienen los significados anteriormente dados,

o sus sililolenoléteres de fórmula (Va)



10 en la que

A, D y R⁸ tienen el significado anteriormente dado, con halogenuros de ácido cetónico de fórmula (VI)

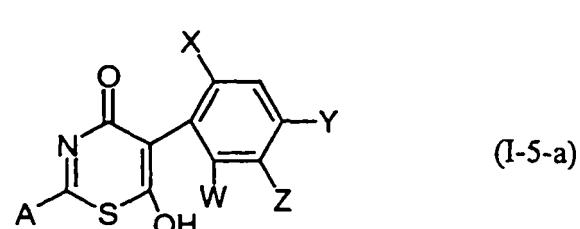


25

en la que

30 W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados y
Hal representa halógeno (preferiblemente cloro o bromo),
dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido.

(E) Además, se encontró que se obtienen los nuevos derivados de fenil-1,3-tiazine sustituidos de fórmula (I-5-a)



50

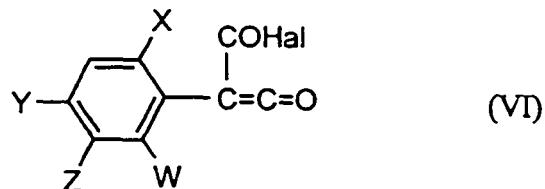
A, W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado, cuando se hacen reaccionar tioamidas de fórmula (VII)



en la que

65 A tiene el significado anteriormente dado

con halogenuros de ácido cetónico de fórmula (VI)

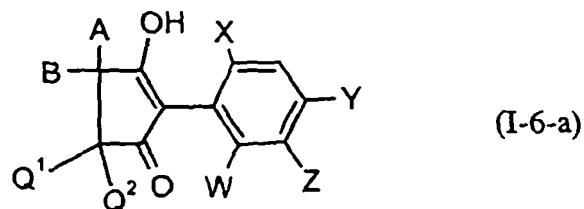


en la que

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

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

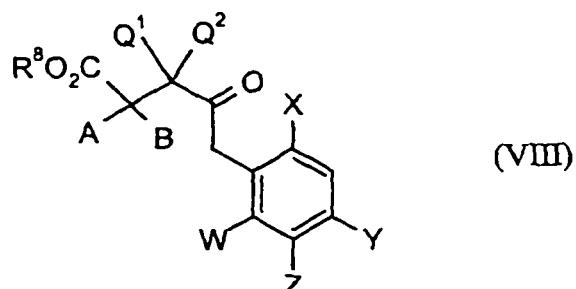
(F) Además, se ha encontrado que se obtienen compuestos de fórmula (I-6-a)



en la que

30 A, B, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado,

cuando se ciclan intramolecularmente ésteres de ácido cetocarboxílico de fórmula (VIII)



en la que

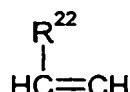
A, B, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado, y

50 R⁸ representa alquilo (particularmente alquilo C₁-C₈),

dado el caso en presencia de un diluyente y en presencia de una base.

55 (H) Además se ha encontrado que se obtienen compuestos de las fórmulas (I-1(a-c)) a (I-6(a-c)) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, G, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado,

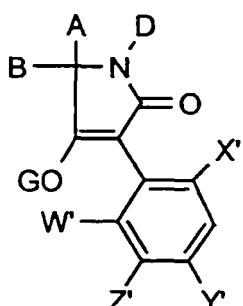
representando R²²-C≡C- un resto W, X, Y o Z, como máximo dos, o



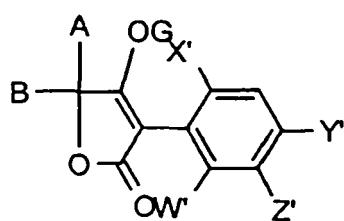
65 R²² representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₂ y con especial preferencia hidrógeno,

cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1'(a-c)) a (I-6'(a-c)),

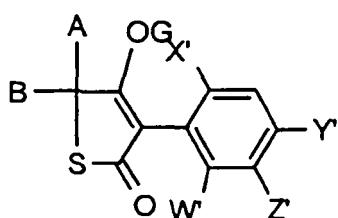
(I-1'):



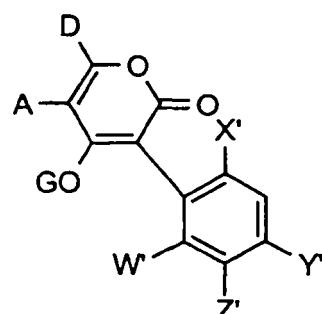
(I-2'):



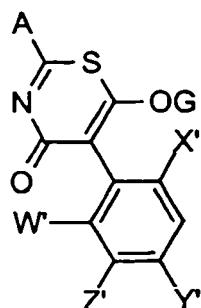
(I-3'):



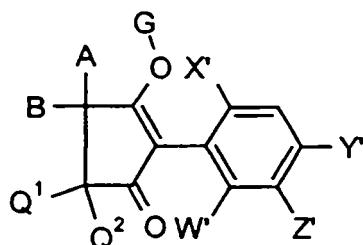
(I-4'):



(I-5'):



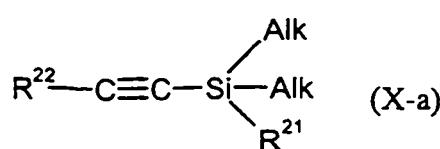
(I-6'):



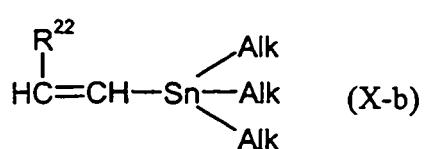
en las que

A, B, D, G, Q¹, Q², W, X', Y' y Z' tienen el significado anteriormente dado y en las que el apóstrofe ' significa que en este procedimiento un resto W, X, Y y Z, como máximo dos, representa cloro, bromo o yodo, preferiblemente bromo, con la condición de que los otros restos W, X, Y o Z no representen alquenilo o alquinilo,

con sililacetilos de fórmula (X-a) o vinilestananos de fórmula (X-b)



(X-a)



en la que

Alk representa preferiblemente alquilo C₁-C₄ y

R²¹ representa preferiblemente alquilo C₁-C₄ o fenilo,

5 R^{22} representa preferiblemente hidrógeno o alquilo C₁-C₄, con especial preferencia hidrógeno o alquilo C₁-C₂, y con muy especial preferencia hidrógeno,

en presencia de un disolvente, dado el caso en presencia de una base y un catalizador, teniéndose en cuenta como 5 catalizador particularmente complejos de paladio.

10 (I) Además, se ha encontrado que se obtienen los compuestos de fórmulas (I-1-b) a (I-6-b) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², R¹, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, cuando se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

(α) con halogenuros de ácido de fórmula (XI)

15



20

en la que

R^1 tiene el significado anteriormente dado, y

25

Hal representa halógeno (particularmente cloro o bromo)

o

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

30



en la que

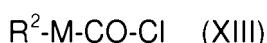
35 R^1 tiene el significado anteriormente dado,

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

40

(J) Además se ha encontrado que se obtienen los compuestos de fórmulas (I-1-c) a (I-6-c) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, Q¹, Q², R², M, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados y L representa oxígeno, cuando se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente con ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (XIII)

45



50

en la que

R^2 y M tienen los significados anteriormente dados,

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

55

60

(K) Además, se ha encontrado que se obtienen los compuestos de fórmulas (I-1-c) a (I-6-c) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, Q¹, Q², R², M, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados y L representa azufre, cuando se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente con ésteres de ácido cloromonotiofórmico o ésteres de ácido cloroditiofórmico de fórmula (XIV)

65



en la que

- 5 M y R² tienen los significados anteriormente dados,
 dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido.

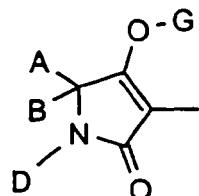
10 Además, se ha encontrado que los nuevos compuestos de fórmula (I) presentan una muy buena actividad como plaguicidas, preferiblemente como insecticidas, acaricidas y herbicidas.

15 Los compuestos según la invención se definen en general mediante la fórmula (I). Los sustituyentes o intervalos preferidos de los restos indicados en las fórmulas mencionadas anterior y posteriormente se ilustran a continuación:

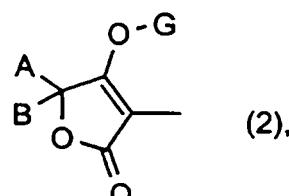
- 20 W representa con particular preferencia hidrógeno, metilo, etilo o isopropilo,
 X representa con particular preferencia metilo, etilo, isopropilo o vinilo,
 Y representa con especial preferencia hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, vinilo o etinilo,
 Z representa con especial preferencia hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo o isobutilo,

25 con la condición de que al menos uno de los restos W, X, Y o Z represente una cadena con al menos dos átomos de carbono, pudiendo representar vinilo o etinilo como máximo sólo uno de los restos W, X, Y o Z,

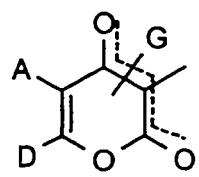
- CKE representa con particular preferencia uno de los grupos



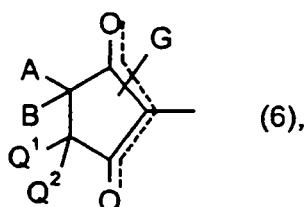
(1),



(2),



(4),



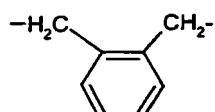
(6),

- 50 A representa con particular preferencia metilo,

- B representa con particular preferencia metilo,

55 A, B y el átomo al que están unidos representan con particular preferencia cicloalquilo C₅-C₆ saturado, en el que dado el caso un miembro de anillo está sustituido con oxígeno y que está sustituido dado el caso una vez con metilo, etilo, metoxilo o etoxilo.

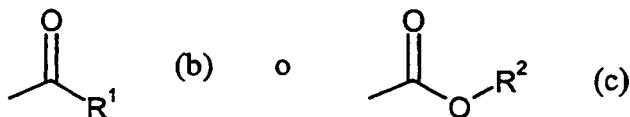
55 A y B representan particularmente conjuntamente



- 65 D representa con particular preferencia hidrógeno o (pero no en el caso del compuesto de fórmula (I-1)), fenilo sustituido con flúor,

ES 2 346 039 T3

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



10 R¹ representa con particular preferencia alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₂-metilo,

15 R² representa con particular preferencia alquilo C₁-C₄.

Para CKE = (6),

20 A y Q¹ representan con particular preferencia conjuntamente alquilen C₃-C₄-diilo y

25 B y Q² representan respectivamente con particular preferencia hidrógeno.

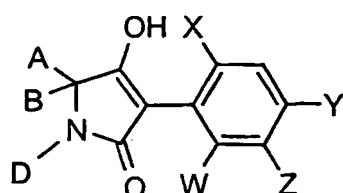
20 Las definiciones o ilustraciones de restos indicadas en general o indicadas en intervalos preferidos pueden combinarce a voluntad entre sí, o sea también entre los intervalos e intervalos preferidos respectivos. Esto es válido para los productos finales así como para los correspondientes productos precursores e intermedios.

25 Se prefieren particularmente según la invención los compuestos de fórmula (I) en la que se presenta una combinación de los significados indicados anteriormente como particularmente preferidos.

30 Los restos hidrocarburo saturados o insaturados como alquilo o alquenilo pueden ser respectivamente lineales o ramificados, también en conexión con heteroátomos como por ejemplo, en alcoxilo, si es posible.

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

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



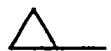
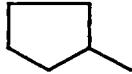
45 TABLA 1

W = CH₃, X = CH₃, Y = C≡CH, Z = H

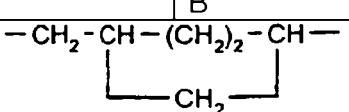
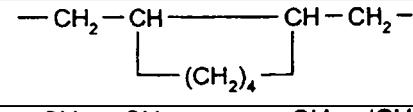
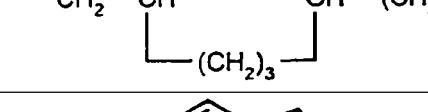
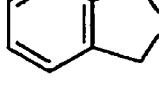
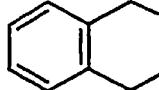
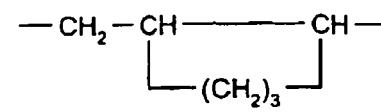
50

A	B	D
CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	H	H
C ₃ H ₇	H	H
i-C ₃ H ₇	H	H
C ₄ H ₉	H	H
i-C ₄ H ₉	H	H
s-C ₄ H ₉	H	H
t-C ₄ H ₉	H	H
65	CH ₃	CH ₃

ES 2 346 039 T3

	A	B	D
5	C ₂ H ₅	CH ₃	H
	C ₃ H ₇	CH ₃	H
	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H
10	C ₄ H ₉	CH ₃	H
	i-C ₄ H ₉	CH ₃	H
	s-C ₄ H ₉	CH ₃	H
	t-C ₄ H ₉	CH ₃	H
15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H
20		CH ₃	H
		CH ₃	H
25		CH ₃	H
30		-(CH ₂) ₂ -	H
		-(C ₂) ₄ -	H
		-(CH ₂) ₅ -	H
35		-(CH ₂) ₆ -	H
		-(CH ₂) ₇ -	H
		-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H
40		-CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -	H
		-(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ -	H
		-CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ -	H
45		-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H
		-(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	H
		-(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
50		-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
		-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H
		-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	H
55		-(CH ₂) ₂ -CHOC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
		-(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ -	H
		-(CH ₂) ₂ -C(CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	H
60		-CH ₂ -(CHCH ₃) ₂ -(CH ₂) ₂ -	H

ES 2 346 039 T3

	A	B	D
5	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{(CH}_2)_2-\text{CH}-$		H
10	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-$		H
15	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{(CH}_2)_2-$		H
20			H
25			H
30	$-\text{(CH}_2)_3-$		H
35	$-\text{(CH}_2)_4-$		H
40	$-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-$		H
45	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-$		H
50	$-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{CHCH}_3-$		H
	$-\text{CH}_2-\text{S-CH}_2-$		H
	$-\text{CH}_2-\text{S-(CH}_2)_2-$		H
	$-\text{(CH}_2)_2\text{S-CH}_2-$		H
	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-$		H
	H	CH ₃	H
	H	C ₂ H ₅	H
	H	C ₃ H ₇	H
	H	i-C ₃ H ₇	H
	H		H
	H		H

55

60

65

ES 2 346 039 T3

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

A	B	D
H		H
CH ₃	CH ₃	H
CH ₃	C ₂ H ₅	H
CH ₃	C ₃ H ₇	H
CH ₃	i-C ₃ H ₇	H
CH ₃		H
CH ₃		H
CH ₃		H
C ₂ H ₅	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H

Tabla 2: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = CH₃; X = CH₃; Y = CH=CH₂; Z = H.

Tabla 3: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = CH₃; X = C₂H₅; Y = CH₃; Z = H.

Tabla 4: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = CH₃; X = CH₃; Y = C₂H₅; Z = H.

Tabla 5: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = C₂H₅; X = C₂H₅; Y = CH₃; Z = H.

Tabla 6: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = C₂H₅; X = C₂H₅; Y = C₂H₅; Z = H.

Tabla 7: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = CH₃; X = C≡CH; Y = CH₃; Z = H.

Tabla 8: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = CH₃; X = CH=CH₂; Y = CH₃; Z = H.

Tabla 9: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = CH₃; X = C₂H₅; Y = C₂H₅; Z = H.

Tabla 10: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = H; X = CH₃; Y = C≡CH; Z = H.

Tabla 11: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = H; X = CH₃; Y = CH=CH₂; Z = H.

Tabla 12: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = H; X = C₂H₅; Y = CH₃; Z = H.

ES 2 346 039 T3

Tabla 13: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = H; X = CH₃; Y = C₂H₅; Z = H.

5 Tabla 14: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = H; X = CH₃; Y = H; Z = C₂H₅.

10 Tabla 15: A, B y D como se dan en la Tabla 1

W = H; X = CH₃; Y = CH₃; Z = C₂H₅.

En particular, se citan, además de los compuestos citados en los ejemplos de preparación, los siguientes compuestos de fórmula (I-2-a):

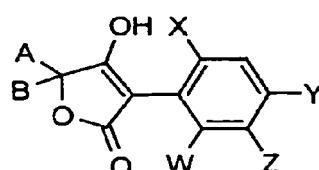
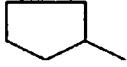
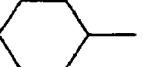


TABLA 16

W = CH₃, X = CH₃, Y = C≡CH, Z = H

A	B
CH ₃	H
C ₂ H ₅	H
C ₃ H ₇	H
i-C ₃ H ₇	H
C ₄ H ₉	H
i-C ₄ H ₉	H
s-C ₄ H ₉	H
t-C ₄ H ₉	H
40 CH ₃	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃
C ₃ H ₇	CH ₃
i-C ₃ H ₇	CH ₃
C ₄ H ₉	CH ₃
i-C ₄ H ₉	CH ₃
s-C ₄ H ₉	CH ₃
t-C ₄ H ₉	CH ₃
50 C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
55 	CH ₃
	CH ₃
60 	CH ₃
	-(H ₂) ₂ -
	-(CH ₂) ₄ -
	-(CH ₂) ₅ -
	-(CH ₂) ₆ -
	-(CH ₂) ₇ -

ES 2 346 039 T3

	A	B
5		$-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$
		$-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$
		$-(\text{CH}_2)_2\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$
10		$-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-(\text{CH}_2)_3-$
		$-(\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_3-(\text{CH}_2)_2-$
		$(\text{CH}_2)_2\text{CHC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$
15		$-(\text{CH}_2)_2\text{CHC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
		$-(\text{CH}_2)_2\text{CHi-C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
		$-(\text{CH}_2)_2\text{CHOCH}_3-(\text{CH}_2)_2-$
20		$-(\text{CH}_2)_2\text{CHOC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$
		$-(\text{CH}_2)_2\text{CHOC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
		$-(\text{CH}_2)_2\text{CHi-C}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$
25		$-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$
		$-\text{CH}_2\text{-(CHCH}_3)_2\text{-(CH}_2)_2-$
30	$-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-$ <div style="text-align: center; margin: 10px 0;"> $\boxed{\text{CH}_2}$ </div>	
35	$-\text{CH}_2-\text{CH}-----\text{CH}-\text{CH}_2-$ <div style="text-align: center; margin: 10px 0;"> $\boxed{(\text{CH}_2)_4}$ </div>	
40	$-\text{CH}_2-\text{CH}-----\text{CH}-\text{CH}_2-$ <div style="text-align: center; margin: 10px 0;"> $\boxed{(\text{CH}_2)_3}$ </div>	
45		
50		

Tabla 17: A y B como se dan en la Tabla 16

$$W = \text{CH}_3; X = \text{CH}_3; Y = \text{CH}=\text{CH}_2; Z = \text{H}.$$

Tabla 18: A y B como se dan en la Tabla 16

$$W \equiv \text{CH}_3; X \equiv \text{C}_2\text{H}_5; Y \equiv \text{CH}_3; Z \equiv \text{H}.$$

Tabla 19: A y B como se dan en la Tabla 16

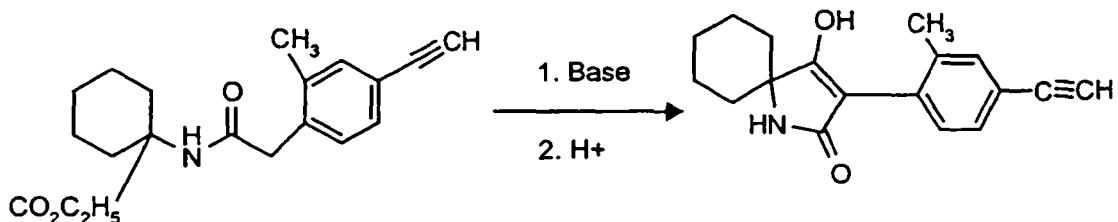
$$W \equiv CH_3; X \equiv CH_3; Y \equiv C_2H_5; Z \equiv H$$

- Tabla 20: A y B como se dan en la Tabla 16
 W = C₂H₅; X = C₂H₅; Y = CH₃; Z = H.
- 5 Tabla 21: A y B como se dan en la Tabla 16
 W = C₂H₅; X = C₂H₅; Y = C₂H₅; Z = H.
- 10 Tabla 22: A y B como se dan en la Tabla 16
 W = CH₃; X = C≡CH; Y = CH₃; Z = H.
- 15 Tabla 23: A y B como se dan en la Tabla 16
 W = CH₃; X = CH=CH₂; Y = CH₃; Z = H.
- 20 Tabla 24: A y B como se dan en la Tabla 16
 W = CH₃; X = C₂H₅; Y = C₂H₅; Z = H.
- 25 Tabla 25: A y B como se dan en la Tabla 16
 W = H; X = CH₃; Y = C≡CH; Z = H.
- 25 Tabla 26: A y B como se dan en la Tabla 16
 W = H; X = CH₃; Y = CH=CH₂; Z = H.
- 30 Tabla 27: A y B como se dan en la Tabla 16
 W = H; X = C₂H₅; Y = CH₃; Z = H.
- 35 Tabla 28: A y B como se dan en la Tabla 16
 W = H; X = CH₃; Y = C₂H₅; Z = H.
- 35 Tabla 29: A y B como se dan en la Tabla 16
 W = H; X = CH₃; Y = H; Z = C₂H₅.
- 40 Tabla 30: A y B como se dan en la Tabla 16
 W = H; X = CH₃; Y = CH₃; Z = C₂H₅.

45 Si se usa según el procedimiento (A) éster etílico del ácido N-(2-metil-4-etinilfenilacetil)-1-aminociclohexancarbonílico como sustancia de partida, puede reproducirse así el desarrollo del procedimiento mediante el siguiente esquema de reacción:

50

55

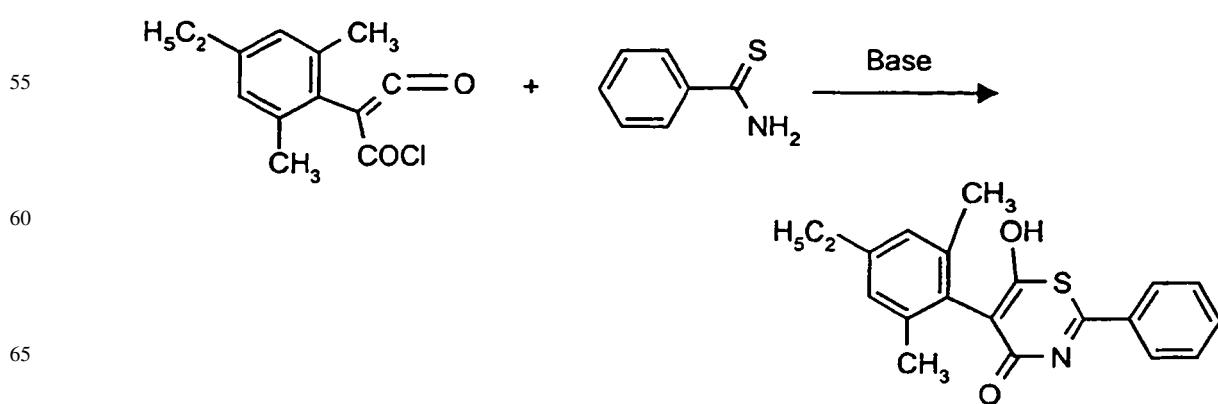
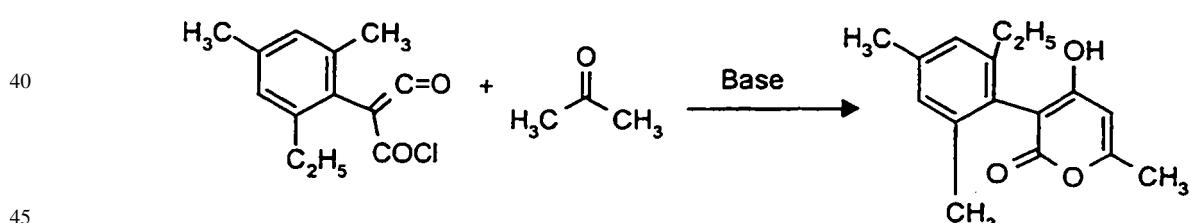
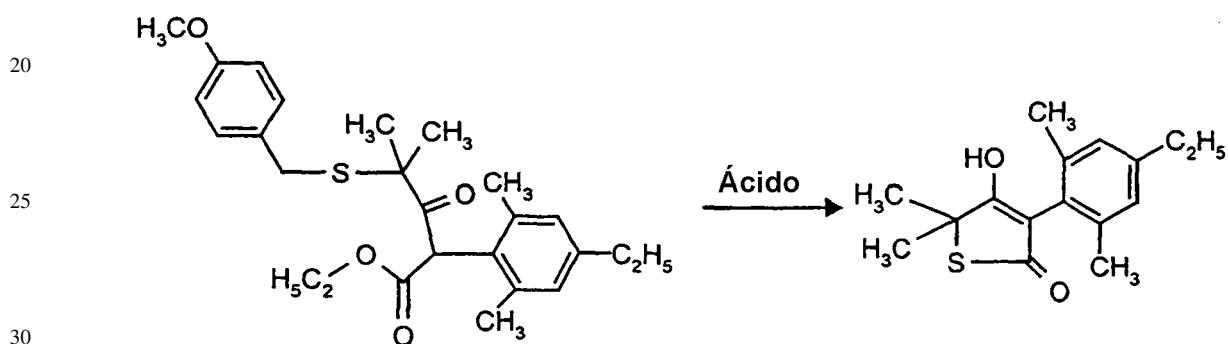
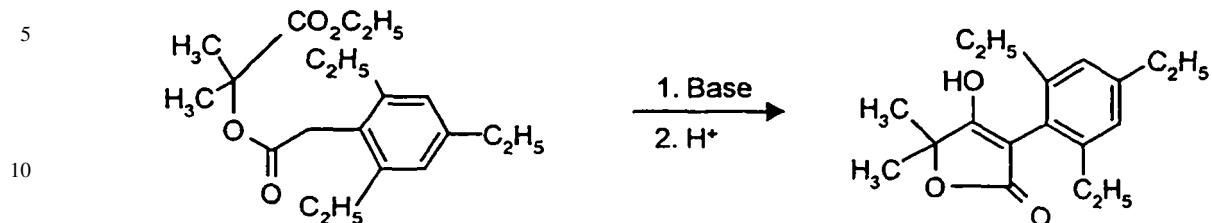


60

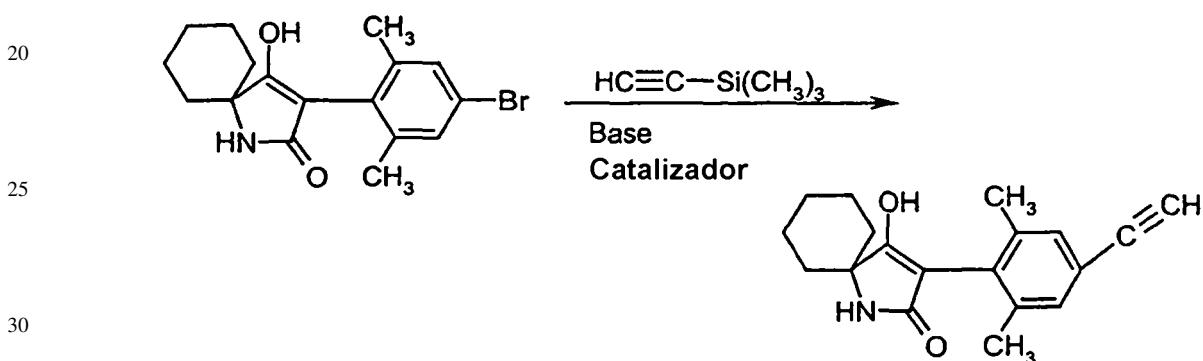
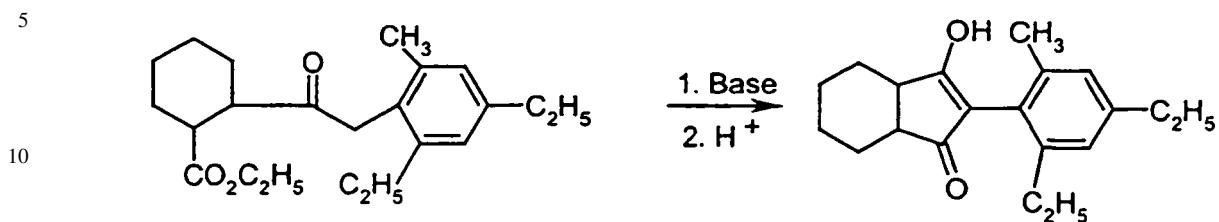
65

ES 2 346 039 T3

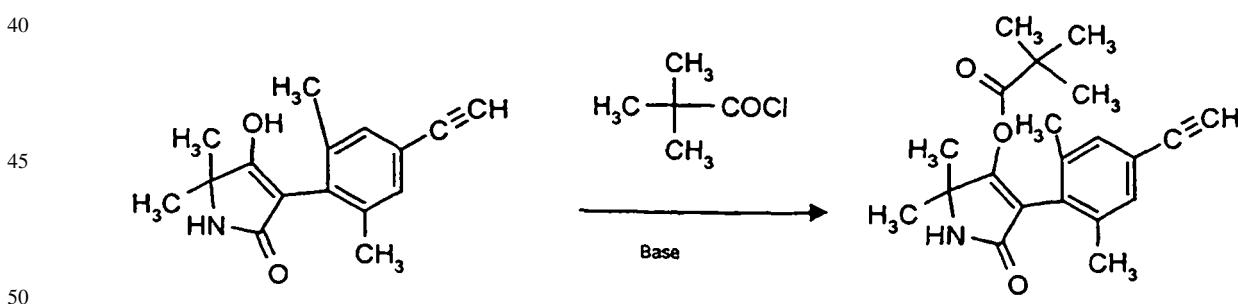
Si se usa según el procedimiento (B) éster etílico del ácido O-(2,4,6-trietilfenilacetil)-2-hidroxiisobutírico, puede reproducirse así el desarrollo del procedimiento según la invención mediante el siguiente esquema de reacción:



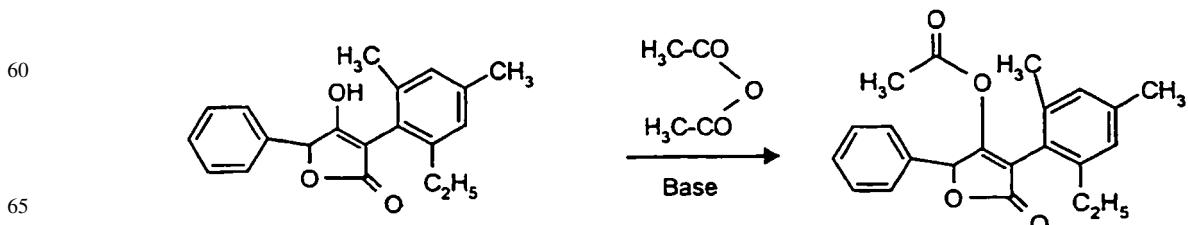
Si se usa según el procedimiento (F) éster etílico del ácido 5-(2,4-dietil-6-metilfenil)-2,3-tetrametilen-4-oxovalenriánico, puede reproducirse así el desarrollo del procedimiento según la invención mediante el siguiente esquema de reacción:



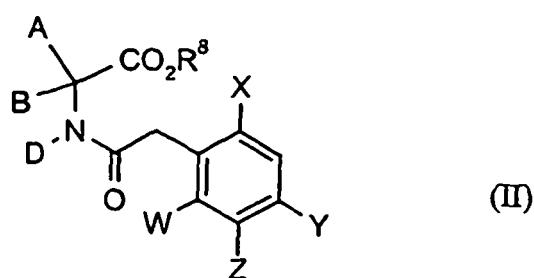
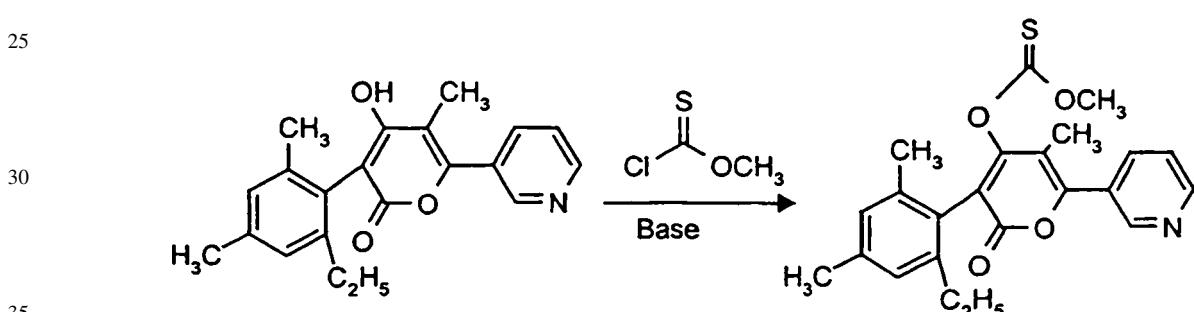
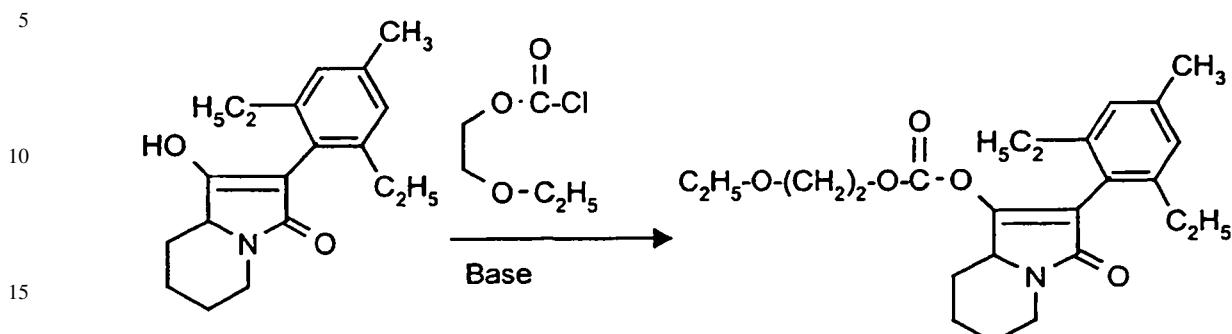
35 Si se usa según el procedimiento (I α) 3-(2,6-dimetil-4-etinilfenil)-5,5-dimetilpirrolidin-2,4-diona y cloruro de pivaloilo como sustancias de partida, puede reproducirse así el desarrollo del procedimiento según la invención mediante el siguiente esquema de reacción:



55 Si se usan según el procedimiento (I β) 3-(2-etyl-4,6-dimetilfenil)-4-hidroxi-5-fenil- Δ^3 -dihidrofuran-2-ona y anhídrido acético como compuestos de partida, puede reproducirse así el procedimiento según la invención mediante el siguiente esquema de reacción:



Si se usan según el procedimiento (J) 8-[(2,6-dietil-4-metilfenil)-1-azabaciclo-(4,3,0^{1,6})-nonan-7,9-diona y éster etoxietílico del ácido clorofórmico como compuestos de partida, puede reproducirse así el procedimiento según la invención mediante el siguiente esquema de reacción:



en la que

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

60 Se obtiene el éster de acilaminoácido de fórmula (II), por ejemplo, cuando se acilan derivados de aminoácido de fórmula (XXI)

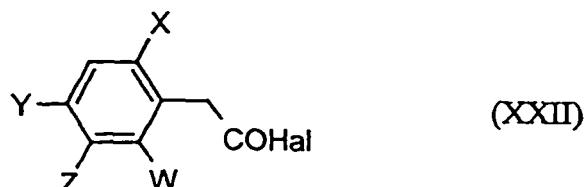


en la que

A, B, R⁸ y D tienen los significados anteriormente dados,

5 con halogenuros de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXII)

10



15

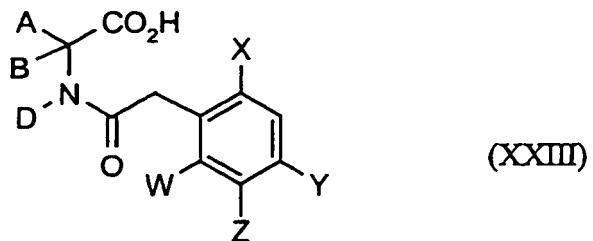
en la que

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

Hal representa cloro o bromo,

(Chem. Reviews 52, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341-5, 1968) o cuando se esterifican acila-25 minoácidos de fórmula (XXIII)

30



35

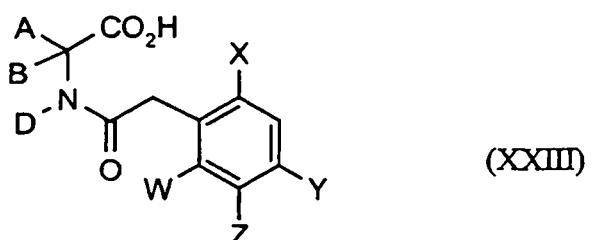
40 en la que

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

45

Los compuestos de fórmula (XXIII)

50



55

en la que

60

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

son nuevos.

65

Se obtienen los compuestos de fórmula (XXIII) cuando se acilan aminoácidos de fórmula (XXIV)

5



10

en la que

15

A, B y D tienen los significados anteriormente dados,
con halogenuros de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXII)

20



25

en la que

30

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

35

Hal representa cloro o bromo,
por ejemplo según Schotten-Baumann ("Organikum", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1977,
pág. 505).

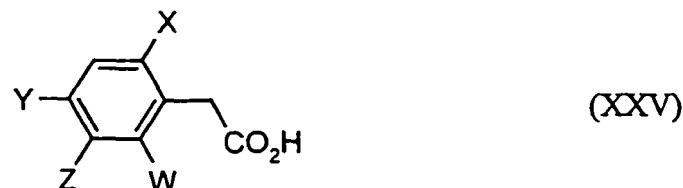
40

Los compuestos de fórmula (XXII) son nuevos. Pueden sintetizarse según procedimientos conocidos en principio
(véase, por ejemplo, H. Henecka, Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", vol. 8, pág. 467-469 (1952)).

45

Se obtienen los compuestos de fórmula (XXII), por ejemplo, haciendo reaccionar ácidos fenilacéticos sustituidos
de fórmula (XXV)

50



55

en la que

60

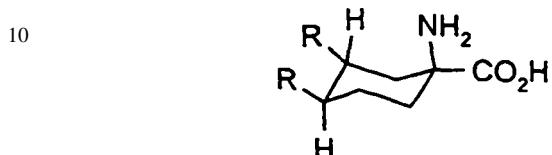
W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado,

con agentes halogenantes (por ejemplo, cloruro de tionilo, bromuro de tionilo, cloruro de oxalilo, fosgeno, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo o pentacloruro de fósforo) dado el caso en presencia de un diluyente (por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos clorados dado el caso como tolueno o cloruro de metileno) a temperaturas de -20°C a 150°C, preferiblemente de -10°C a 100°C.

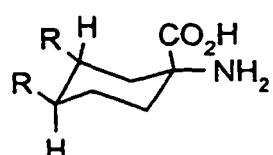
65

Los compuestos de fórmulas (XXI) y (XXIV) son parcialmente conocidos y/o pueden sintetizarse según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Compagnon, *Miocque Ann. Chim. (Paris)* [14] 5, pág. 11-22, 23-27 (1970)).

Los ácidos aminocarboxílicos cíclicos sustituidos de fórmula (XXIV), en la que A y B forman un anillo, son obtenibles en general según la síntesis de Bucherer-Bergs o según la síntesis de Strecker y se producen a este respecto respectivamente en distintas formas isoméricas. Así, se obtienen en las condiciones de la síntesis de Bucherer-Bergs predominantemente los isómeros (designados en adelante como β por sencillez) en los que los restos R y los grupos carboxilo se encuentran ecuatoriales, mientras que en las condiciones de la síntesis de Strecker, se producen predominantemente los isómeros (designados en adelante como α por sencillez) en los que los grupos amino y los restos R se encuentran ecuatoriales.



Síntesis de Bucherer-Bergs
(Isómero β)

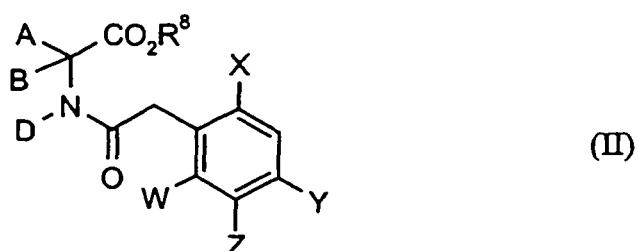


Síntesis de Strecker
(Isómero α)

20 (L. Munday, *J. Chem. Soc.* 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, *Can. J. Chem.* 53, 3339 (1975).

Además, pueden prepararse las sustancias de partida de fórmula (II) usadas en el procedimiento (A) anterior

25



en la que

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

40

cuando se hacen reaccionar aminonitrilos de fórmula (XXVI)



en la que

A, B y D tienen los significados anteriormente dados,

55

con halogenuros de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXII)

60

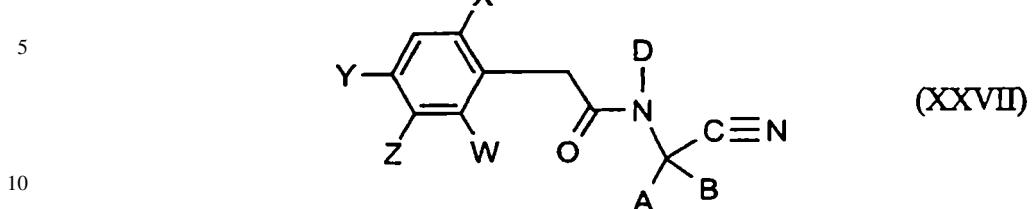


65

en la que

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

hasta compuestos de fórmula (XXVII)

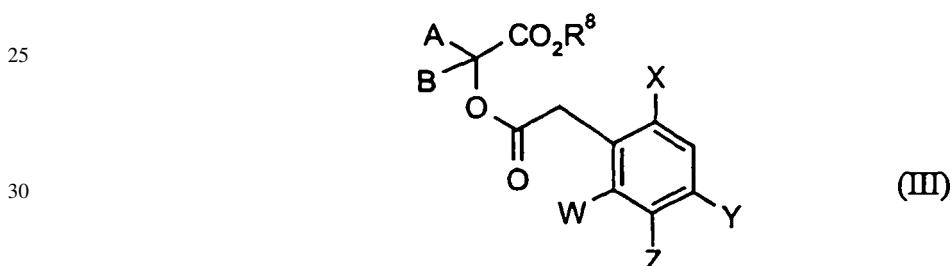


en la que

15 A, B, D, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados,
y se someten estos a continuación a una alcohólisis ácida.

20 Los compuestos de fórmula (XXVII) son igualmente nuevos.

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

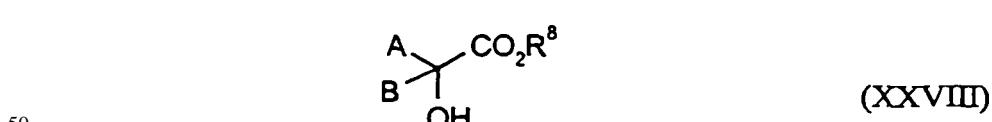


35 en la que

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

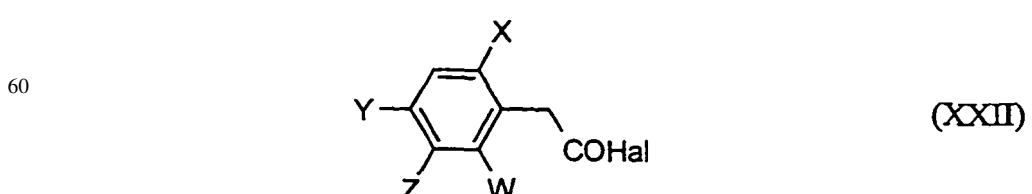
40 Pueden prepararse según procedimientos conocidos en principio.

45 Se obtienen así los compuestos de fórmula (III), por ejemplo, cuando se acilan ésteres de ácido 2-hidroxicarboxílico
de fórmula (XXVIII)



en la que

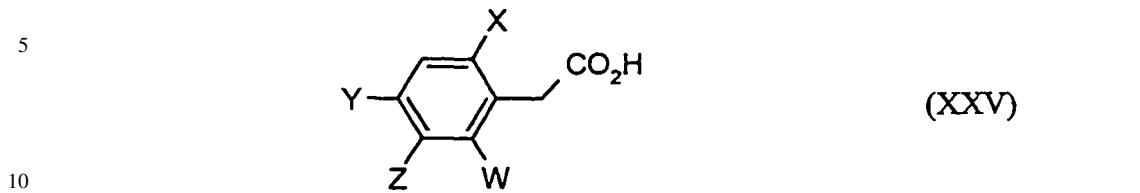
55 A, B y R⁸ tienen los significados anteriormente dados,
con halogenuros de ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXII)



en la que

W, X, Y, Z y Hal tienen los significados anteriormente dados (*Chem. Reviews* 52, 237-416 (1953)).

Además, se obtienen compuestos de fórmula (III) cuando se alquilan ácidos fenilacéticos sustituidos de fórmula (XXV)



en la que

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

con ésteres de ácido α -halogenocarboxílico de fórmula (XXIX)



25 en la que

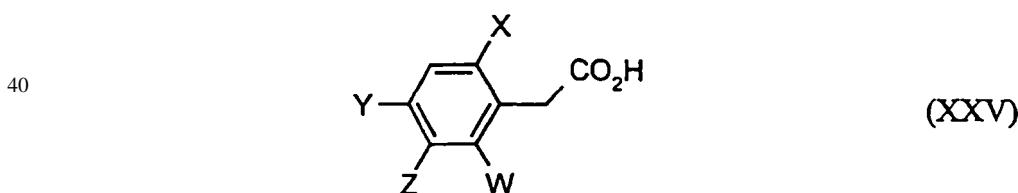
A, B y R8 tienen los significados anteriormente dados y

Hal representa cloro o bromo.

30 Los compuestos de fórmula (XXV) son nuevos.

Los compuestos de fórmula (XXIX) son comerciales.

35 Se obtienen, por ejemplo, los compuestos de fórmula (XXV),

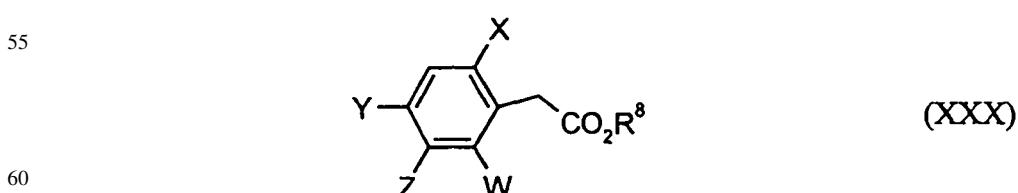


en la que

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

50 Y puede representar además $-C\equiv C-Si(CH_3)_3$,

cuando se saponifican ésteres de ácido fenilacético de fórmula (XXX)



en la que

65 W, X, Y, Z y R8 tienen el significado anteriormente dado,

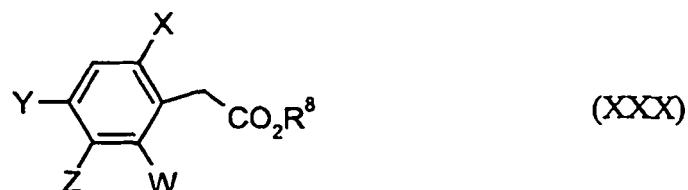
en presencia de ácidos o bases, en presencia de un disolvente en condiciones estándar conocidas generales.

Los compuestos de fórmula (XXX) son nuevos.

Los compuestos de fórmula (XXX)

5

10



15 en la que

W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado anteriormente dado, e

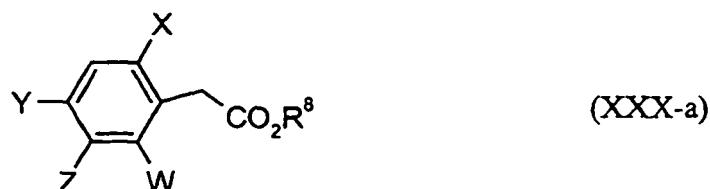
Y puede representar además -C≡C-Si(CH₃)₃,

20

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

25

30



en la que

35

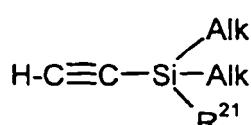
R⁸, W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado,

y uno o dos de los restos, particularmente un resto W, X, Y o Z, representa cloro, bromo o yodo, particularmente bromo, con la condición de que los otros restos W, X, Y o Z no representen alquenilo ni alquinilo,

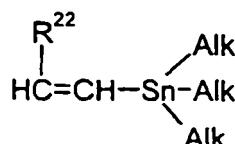
40

con siliacetilenos de fórmula (X-a) o vinilestananos de fórmula (X-b)

45



(X-a)



(X-b)

50

en las que

Alk representa preferiblemente alquilo C₁-C₄,

R²¹ representa preferiblemente alquilo C₁-C₄ o fenilo y

55

R²² tiene el significado anteriormente dado,

en presencia de un disolvente, dado el caso en presencia de una base y un catalizador (preferiblemente uno de los complejos de paladio citados anteriormente).

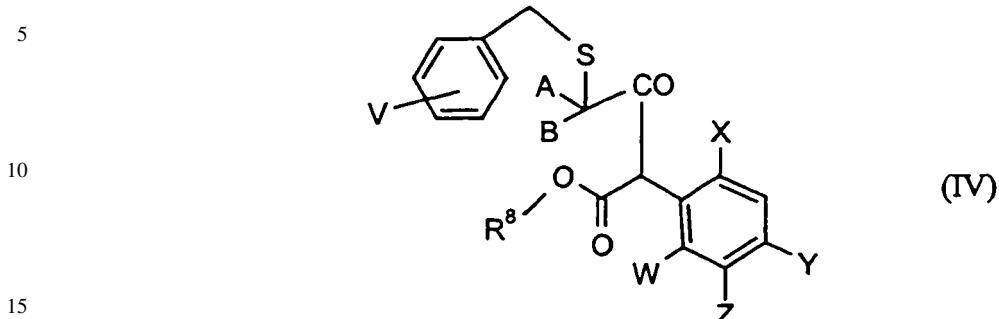
60

Los ésteres del ácido fenilacético de fórmula (XXX-a) son parcialmente conocidos por las solicitudes WO96/35664, WO97/02243, WO97/01535, WO97/36868 o WO98/05638 o pueden prepararse según procedimientos allí descritos.

65

Además, se obtienen ésteres del ácido fenilacético de fórmula (XXX) según los procedimientos descritos a continuación (P) y (Q).

Los compuestos de fórmula (IV) necesarios como sustancias de partida en el procedimiento (C) anterior

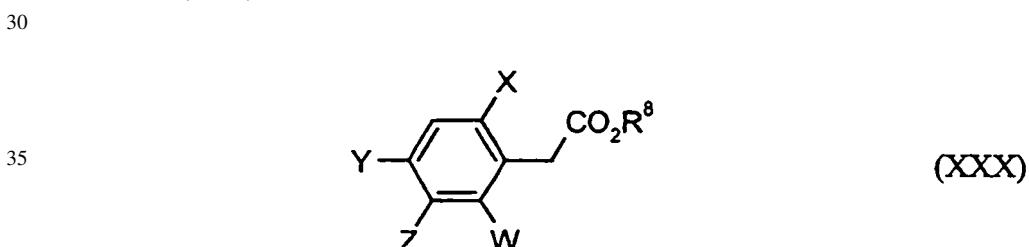


en la que

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

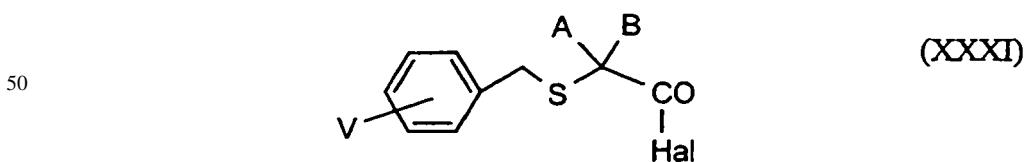
25 Pueden prepararse en principio según procedimientos conocidos.

Se obtienen los compuestos de fórmula (IV), por ejemplo, cuando se acilan ésteres del ácido fenilacético sustituidos de fórmula (XXX)



40 en la que

45 W, X, Y, R⁸ y Z tienen los significados anteriormente dados, con halogenuros de ácido 2-benciltiocarboxílico de fórmula (XXXI)



55 en la que

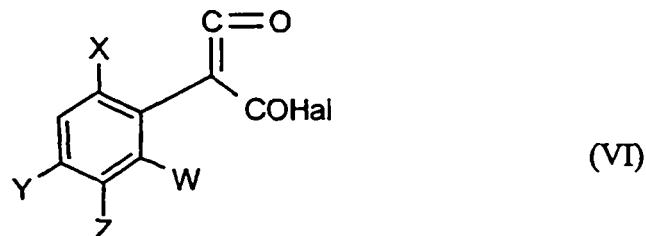
A, B y V tienen los significados anteriormente dados y
60 Hal representa halógeno (particularmente cloro o bromo),

en presencia de bases fuertes (véase, por ejemplo, M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987), 1228).

65 Los halogenuros de ácido benciltiocarboxílico de fórmula (XXXI) son parcialmente conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos (*J. Antibiotics* (1983), 26, 1589).

Los halogenocarbonilcetonos de fórmula (VI) necesarios como sustancias de partida en los procedimientos (D) y (E) anteriores son nuevos. Pueden prepararse en principio según procedimientos conocidos de modo sencillo (véanse, por ejemplo, *Org. Prep. Proced. Int.*, 7, (4), 155-158, 1975 y DE 1.945.703). Así, se obtienen, por ejemplo, los compuestos de fórmula (VI)

5

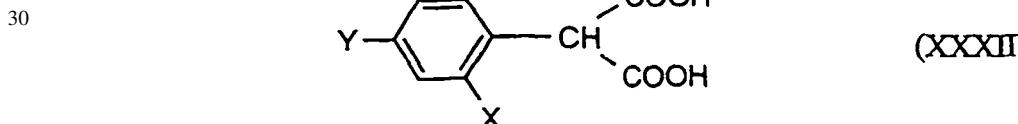


en la que

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

Hal representa cloro o bromo,

25 cuando se hacen reaccionar ácidos fenilmalónicos sustituidos de fórmula (XXXII)



en la que

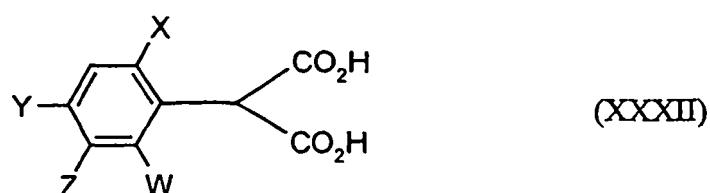
40 W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados,

45 con halogenuros de ácido como, por ejemplo, cloruro de tionilo, cloruro de fósforo (V), cloruro de fósforo (III), cloruro de oxalilo, fosgeno o bromuro de tionilo, dado el caso en presencia de catalizadores como, por ejemplo, dietilformamida, metilestearilformamida o trifenilfosfina, y dado el caso en presencia de bases como, por ejemplo, piridina o trietilamina.

45

50 Los ácidos fenilmalónicos sustituidos de fórmula (XXXII) son nuevos. Pueden prepararse de modo sencillo según procedimientos conocidos (véanse, por ejemplo, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1977, pág. 517 y siguientes, documentos EP-A-528156, WO 96/35664, WO 97/02243, WO 97/01535, WO 97/36868 y WO 98/05638).

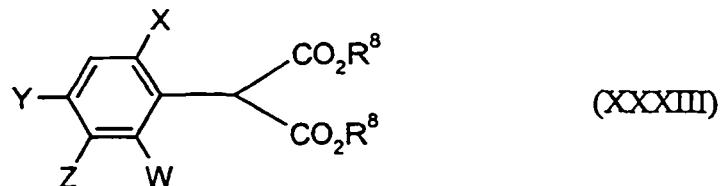
55 Se obtienen así ácidos fenilmalónicos de fórmula (XXXII)



65 en la que

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

cuando se saponifican ésteres de ácido fenilmalónico de fórmula (XXXIII)

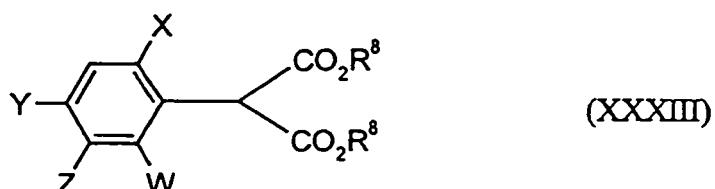


en la que

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

15 en primer lugar en presencia de una base y un disolvente y a continuación se acidifican cuidadosamente (documentos EP-528156, WO 96/35 664, WO 97/02 243).

20 Los ésteres de ácido malónico de fórmula (XXXIII)



30 en la que

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

son parcialmente conocidos.

35

Pueden prepararse según procedimientos de química orgánica generales conocidos (véanse, por ejemplo, *Tetrahedron Lett.* 27, 2763 (1986), "Organikum" VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlín 1977, pág. 587 y los siguientes, documentos WO 96/35664, WO 97/02243, WO 97/01535, WO 97/36868, WO 98/05638 y WO 99/47525).

40

Los compuestos de carbonilo de fórmula (V) necesarios como sustancias de partida para el procedimiento (D) según la invención



50 en la que

A y D tienen los significados anteriormente dados,

55 o sus silienoléteres de fórmula (Va)



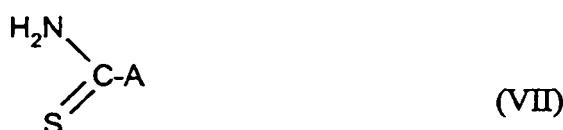
en la que

A, D y R⁸ tienen los significados anteriormente dados,

65 son compuestos comerciales, conocidos en general o accesibles según procedimientos conocidos.

La preparación de los cloruros de ácido cetónico de fórmula (VI) necesarios como sustancias de partida para la práctica del procedimiento (E) según la invención se ha descrito ya anteriormente. Las tioamidas de fórmula (VII) necesarias para la práctica del procedimiento (E) según la invención

5

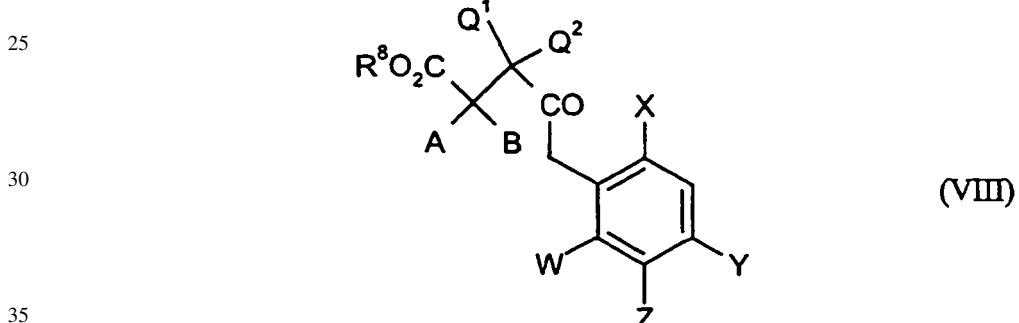


en la que

15 A tiene el significado anteriormente dado,

son compuestos conocidos en general en la química orgánica.

20 Los compuestos de fórmula (VIII) necesarios como sustancias de partida en el procedimiento (F) anterior



en la que

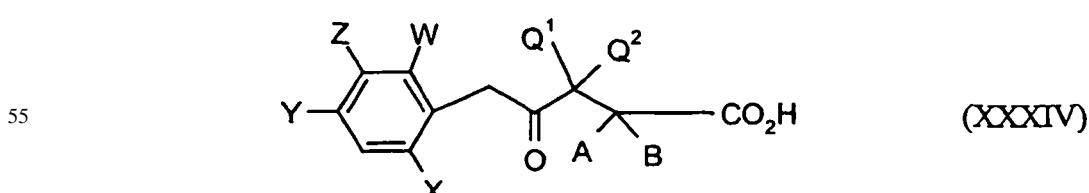
40 A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado anteriormente dado,

son nuevos.

45 Pueden prepararse en principio según procedimientos conocidos.

Se obtienen los ésteres de ácido 5-aryl-4-cetocarboxílico de fórmula (VIII), por ejemplo, cuando se esterifican ácidos 5-aryl-4-carboxílicos de fórmula (XXXIV)

50



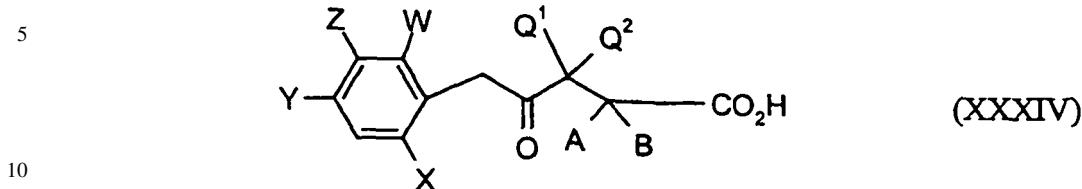
60

en la que

W, X, Y, Z, A, B, Q¹ y Q² tienen el significado anteriormente dado,

65 (véase, por ejemplo, "Organikum", 15^a edición, Berlín, 1977, página 499) o se alquilan (véanse los ejemplos de preparación).

Los ácidos 5-aryl-4-cetocarboxílicos de fórmula (XXXIV)



en la que

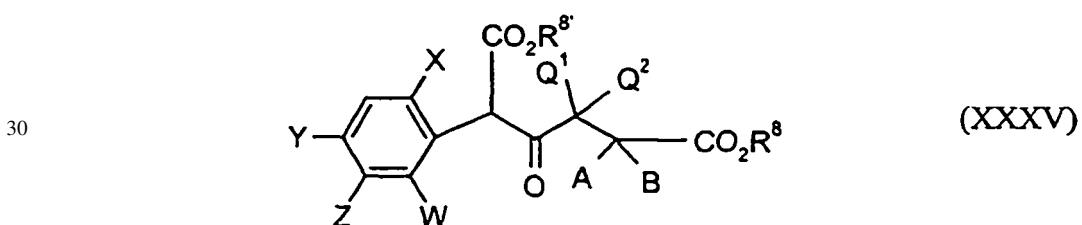
15 A, B, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado,

son nuevos, pero pueden prepararse en principio según procedimientos conocidos (véanse los ejemplos de preparación).

20

Se obtienen los ácidos 5-aryl-4-cetocarboxílicos de fórmula (XXXIV), por ejemplo, cuando se descarboxilan ésteres de ácido 2-fenil-3-oxoadípico de fórmula (XXXV)

25



35

en la que

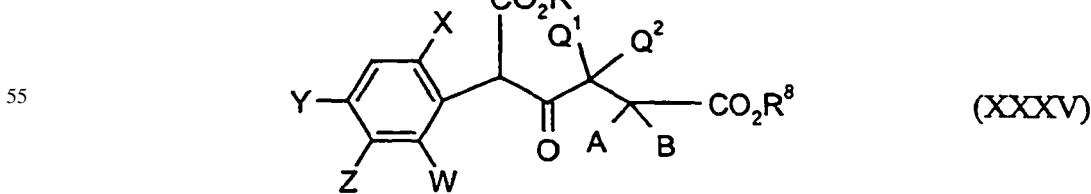
A, B, D¹, D², W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado y

40 R⁸ y R^{8'} representan alquilo (particularmente alquilo C₁-C₈) y, en el empleo del compuesto de fórmula (XXXVII), R⁸ representa hidrógeno,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de una base u ácido (véase, por ejemplo, 45 "Organikum", 15^a edición, Berlín, 1977, páginas 519 a 521).

Los compuestos de fórmula (XXXV)

50



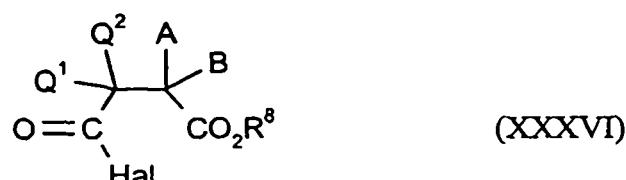
60

en la que

A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z, R⁸ y R^{8'} tienen el significado anteriormente dado, y con el uso del compuesto de fórmula (XXXVII), R⁸ representa hidrógeno, son nuevos.

Se obtienen los compuestos de fórmula (XXXV), por ejemplo, cuando se acilan cloruros de hemiéster de ácido dicarboxílico de fórmula (XXXVI),

5



10

en la que

15 A, B, Q¹, Q² y R⁸ tienen el significado anteriormente dado y

Hal representa cloro o bromo,

o anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (XXXVII)

20

25

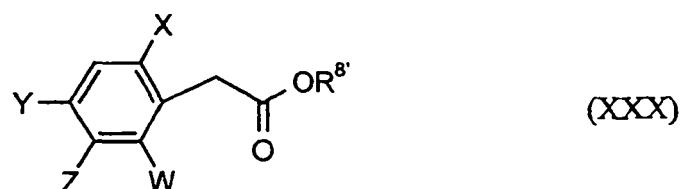


30 en la que

A, B, Q¹ y Q² tienen el significado anteriormente dado,

35 con un éster de ácido fenilacético de fórmula (XXX)

40



45 en la que

W, X, Y, Z y R^{8'} tienen el significado anteriormente dado,

50 en presencia de un diluyente y en presencia de una base (véase, por ejemplo, M.S. Chambers, E. J. Thomas, D.J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987), 1228, véanse también los ejemplos de preparación).

55

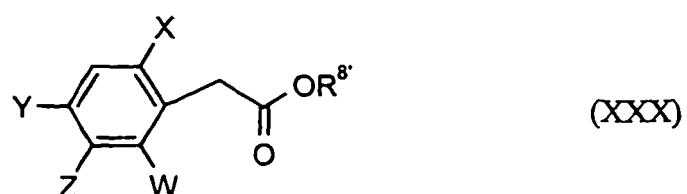
Los compuestos de fórmulas (XXXVI) y (XXXVII) son compuestos de química orgánica parcialmente conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos en principio conocidos de modo sencillo.

60

Los compuestos de fórmula (XXX) se han descrito ya en las fases previas del procedimiento (B) o se describen explícitamente como ejemplos en los siguientes procedimientos (P) y (Q).

(P) Se obtienen así además compuestos de fórmula (XXX),

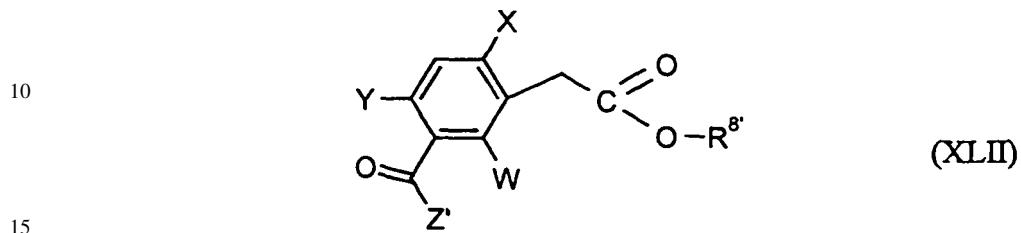
65



en la que

W, X, Y, Z y R^{8'} tienen el significado anteriormente dado,

5 cuando se reducen ésteres de ácido acilfenilfenilacético de fórmula (XLII)



en la que

20 W, X, Y y R^{8'} tienen el significado anteriormente dado y

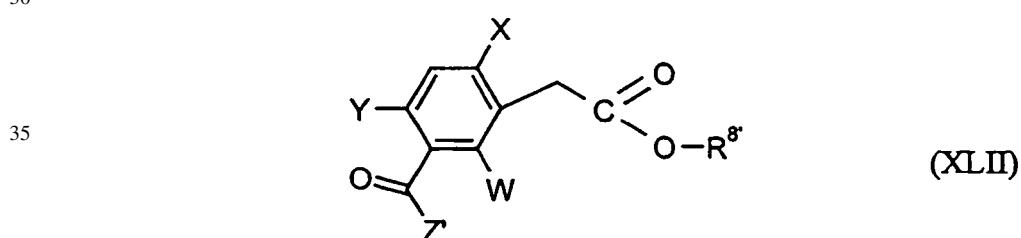
Z' representa alquilo,

25 dado el caso en presencia de un disolvente, con agentes de reducción adecuados (como, por ejemplo, Zn/HCl, hidrógeno/catalizador, hidrazina/base).

25

Los compuestos de fórmula (XLII) son nuevos.

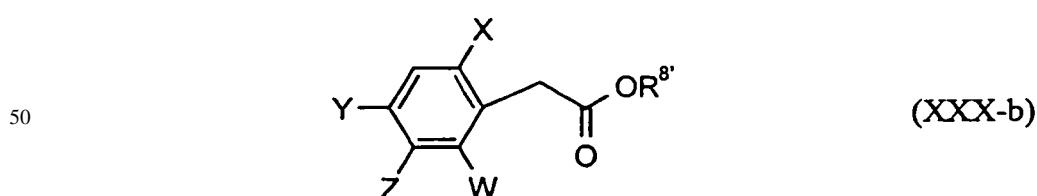
30 Se obtienen compuestos de fórmula (XLII)



en la que

W, X, Y, Z' y R^{8'} tienen el significado anteriormente dado,

45 cuando se acilan ésteres de ácido fenilacético de fórmula (XXX-b)



en la que

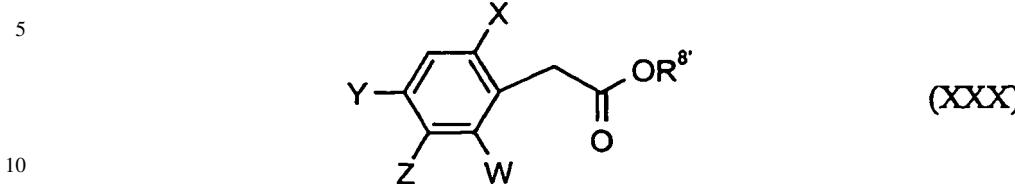
W, X, Y y R^{8'} tienen el significado anteriormente dado y

Z representa hidrógeno,

60 dado el caso en presencia de un disolvente con un cloruro de ácido carboxílico o anhídrido de ácido carboxílico en presencia de un ácido o un ácido de Lewis (por ejemplo, cloruro de aluminio, bromuro de hierro (III)) según Friedel-Crafts.

65 Los compuestos (XXX-b) son conocidos o preparables según procedimientos conocidos o descritos según la bibliografía citada al inicio.

(Q) Se obtienen además ésteres de ácido fenilacético de fórmula (XXX)



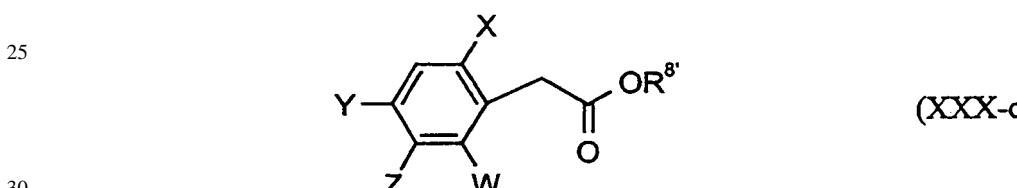
en la que

15 X representa alquilo

W, Y y Z representan hidrógeno o alquilo y

20 R8' representa alquilo,

cuando se deshalogenan ésteres de ácido fenilacético de fórmula (XXX-c),



en la que

35 X representa alquilo,

R8' representa alquilo y

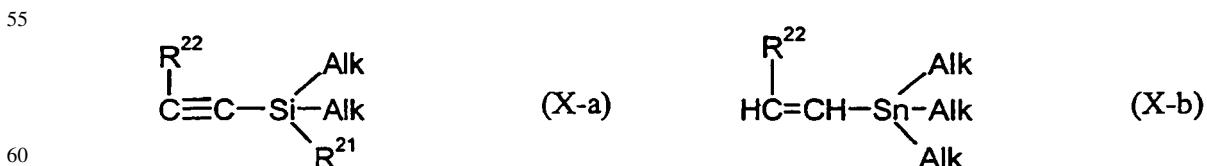
W, Y y Z pueden representar además de hidrógeno y alquilo también cloro o bromo,

40 en presencia de un disolvente y en presencia de un agente de reducción (por ejemplo, hidrógeno en presencia de un catalizador de metal noble como, por ejemplo, paladio o platino).

45 Los compuestos de fórmula (XXX-c) son conocidos por las solicitudes de patente citadas al inicio o pueden prepararse según los procedimientos allí descritos.

50 Los compuestos de fórmulas (I-1'a) a (I-8'-a) necesarios como sustancias de partida en el procedimiento (H) anterior, en las que A, B, D, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X', Y' y Z' tienen el significado anteriormente dado, son parcialmente conocidos (documentos WO 96/35664, WO 97/02243, WO 97/01535, WO 97/36868, WO 98/05638) o pueden prepararse según procedimientos allí descritos.

Los reactivos de acoplamiento de fórmulas (X-a) y (X-b)



en las que

65 Alk, R²¹ y R²² tienen el significado anteriormente dado,

son parcialmente comerciales o pueden prepararse según procedimientos conocidos en general de modo sencillo.

Los halogenuros de ácido de fórmula (XI), anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (XII), ésteres o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (XIII), ésteres de ácido cloromonotiofórmico o ésteres de ácido cloroditiofórmico de fórmula (XIV) necesarios para la práctica de los procedimientos (I), (J), (K) según la invención, además de las sustancias de partida, son compuestos conocidos en general en la química orgánica o inorgánica.

5

Los compuestos de fórmulas (V), (VII), (XI) a (XX), (XXI), (XXIV), (XXVI), (XXVIII), (XXIX), (XXXI), (XXXVI), (XXXVII) y (XLI) son conocidos además por las solicitudes de patente citadas al inicio y/o pueden prepararse según los procedimientos allí dados.

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

15 Pueden utilizarse como diluyente en el procedimiento (A) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Son preferiblemente utilizables hidrocarburos como tolueno y xileno, además éteres como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y diglicoldimetiléter, además disolventes polares como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y *N*-metilpirrolidona, así como alcoholes como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y *terc*-butanol.

20 Pueden utilizarse como base (agente de desprotonación) en la práctica del procedimiento (A) según la invención todos los aceptores de protones habituales. Son preferiblemente utilizables óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, que pueden utilizarse también en presencia de catalizadores de transferencia de fase como, por ejemplo, cloruro de trietilbencilmamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil C₈-C₁₀-amonio) o TDA 1 (=tris(metoxietoxietil)amina). Además, pueden usarse metales alcalinos como sodio o potasio. Además, son utilizables amiduros e hidruros de metales alcalinos y metales alcalinotérreos como amiduro de sodio, hidruro de sodio e hidruro de calcio, y además también alcoholatos de metal alcalino como metilato de sodio, etilato de sodio y *terc*-butilato de sodio.

25 Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un amplio intervalo en la práctica del procedimiento (A) según la invención. En general, se trabaja a temperaturas entre 0°C y 250°C, preferiblemente entre 50°C y 150°C.

30 El procedimiento (A) según la invención se lleva a cabo en general a presión normal.

35 En la práctica del procedimiento (A) según la invención, se utilizan los componentes de reacción de fórmula (II) y las bases de desprotonación en general en cantidades aproximadamente equimolares duplicadas. Sin embargo, también es posible usar uno u otro componente en un gran exceso (hasta 3 mol).

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

45 Pueden utilizarse como diluyente en el procedimiento (B) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Son preferiblemente utilizables hidrocarburos como tolueno y xileno, además éteres como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y diglicoldimetiléter, además disolventes polares como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y *N*-metilpirrolidona. Además, pueden utilizarse alcoholes como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y *terc*-butanol.

50 Pueden utilizarse como base (agente de desprotonación) en la práctica del procedimiento (B) según la invención todos los aceptores de protones habituales. Son preferiblemente utilizables óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, que pueden utilizarse también en presencia de catalizadores de transferencia de fase como, por ejemplo, cloruro de trietilbencilmamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (= cloruro de metiltrialquil C₈-C₁₀-amonio) o TDA 1 (=tris(metoxietoxietil)amina). Además, pueden usarse metales alcalinos como sodio o potasio. Además, son utilizables amiduros e hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos como amiduro de sodio, hidruro de sodio e hidruro de calcio, y además también alcoholatos de metal alcalino como metilato de sodio, etilato de sodio y *terc*-butilato de potasio.

55 Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un amplio intervalo en la práctica del procedimiento (B) según la invención. En general, se trabaja a temperaturas entre 0°C y 250°C, preferiblemente entre 50°C y 150°C.

60

El procedimiento (B) según la invención se lleva a cabo en general a presión normal.

65 En la práctica del procedimiento (B) según la invención, se utilizan los componentes de reacción de fórmula (III) y las bases de desprotonación generalmente en cantidades aproximadamente equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno u otro componente en un gran exceso (hasta 3 mol).

El procedimiento (C) se caracteriza porque se ciclan intramolecularmente compuestos de fórmula (IV) en la que A, B, V, W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado anteriormente dado, en presencia de un ácido y dado el caso en presencia de un diluyente.

5 Pueden utilizarse como diluyente en el procedimiento (C) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Son preferiblemente utilizables hidrocarburos como tolueno y xileno, además hidrocarburos halogenados como díclorometano, cloroformo, cloruro de etileno, clorobenceno, díclorobenceno y además disolventes polares como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y *N*-metilpirrolidona. Además, pueden utilizarse alcoholes como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y *terc*-butanol.

10 Los ácidos utilizados pueden servir dado el caso también como diluyentes.

15 Pueden utilizarse como ácidos en el procedimiento (C) según la invención todos los ácidos inorgánicos y orgánicos habituales como, por ejemplo, ácidos halohídricos, ácido sulfúrico, ácidos alquil-, aril- y haloalquilulfónicos, particularmente ácidos alquilcarboxílicos halogenados como, por ejemplo, ácido trifluoroacético.

Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un amplio intervalo en la práctica del procedimiento (C) según la invención. En general, se trabaja a temperaturas entre 0°C y 250°C, preferiblemente entre 50 y 150°C.

20 El procedimiento (C) según la invención se lleva a cabo en general a presión normal.

En la práctica del procedimiento (C) según la invención, se utilizan los componentes de reacción de fórmulas (IV) y los ácidos en cantidades equimolares. Sin embargo, es también posible usar el ácido como disolvente o como catalizador.

25 El procedimiento (D) según la invención se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de carbonilo de fórmula (V) o sus enoléteres de fórmula (V-a) con halogenuros de ácido cetónico de fórmula (VI) en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido.

30 Pueden utilizarse como disolventes en el procedimiento (D) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Son preferiblemente utilizables hidrocarburos como tolueno y xileno, además éteres como dibutiléter, glicoldimétileter y diglicoldimétileter, además disolventes polares como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida o *N*-metilpirrolidona.

35 Pueden usarse como aceptores ácidos en la práctica de la variante de procedimiento (D) según la invención todos los aceptores de ácido habituales.

Son preferiblemente utilizables aminas terciarias como trietilamina, piridina, diazabaciclooctano (DABCO), diazabicicloundecano (DBU), diazabaciclononeno (DBN), base de Hünig y *N,N*-dimetilanilina.

40 Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un amplio intervalo en la práctica de la variante de procedimiento (D). Ventajosamente, se trabaja a temperaturas entre 0°C y 250°C, preferiblemente entre 50°C y 220°C.

45 El procedimiento (D) según la invención se lleva a cabo ventajosamente a presión normal.

En la práctica del procedimiento (D) según la invención, se utilizan los componentes de reacción de fórmulas (V) y (VI), en las que A, D, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados y Hal representa halógeno, y dado el caso los aceptores de ácido, en general en cantidades aproximadamente equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno u otro componente en un gran exceso (hasta 5 mol).

50 El procedimiento (E) según la invención se caracteriza porque se hacen reaccionar tioamidas de fórmula (VII) con halogenuros de ácido cetónico de fórmula (VI) en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido.

55 Pueden utilizarse como diluyentes en la variante de procedimiento (E) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes. Son preferiblemente utilizables hidrocarburos como tolueno y xileno, además éteres como dibutiléter, glicoldimétileter y diglicoldimétileter, además disolventes polares como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y *N*-metilpirrolidona.

60 Pueden usarse como aceptores de ácido en la práctica del procedimiento (E) según la invención todos los aceptores de ácido habituales.

Son preferiblemente utilizables aminas terciarias como trietilamina, piridina, diazabaciclooctano (DABCO), diazabicloundecano (DBU), diazabaciclononeno (DBN), base de Hünig y *N,N*-dimetilanilina.

ES 2 346 039 T3

Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un amplio intervalo en la práctica del procedimiento (E) según la invención. Ventajosamente, se trabaja a temperaturas entre 0°C y 250°C, preferiblemente entre 20°C y 220°C.

El procedimiento (E) según la invención se lleva a cabo ventajosamente a presión normal.

5 En la práctica del procedimiento (E) según la invención, se utilizan los componentes de reacción de fórmulas (VII) y (VI), en las que A, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados y Hal representa halógeno, y dado el caso los aceptores de ácido, en general en cantidades aproximadamente equimolares. Sin embargo, es también posible usar uno u otro componente en un gran exceso (hasta 5 mol).

10 10 El procedimiento (F) se caracteriza porque se someten a una condensación intramolecular los compuestos de fórmula (VIII), en la que A, B, Q¹, Q², W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado anteriormente dado, en presencia de una base.

15 15 Pueden utilizarse como diluyentes en el procedimiento (F) según la invención todos los disolventes orgánicos inertes frente a los miembros de la reacción. Son preferiblemente utilizables hidrocarburos como tolueno y xileno, además éteres como dibutiléter, tetrahidrofurano, dioxano, glicoldimetiléter y diglicoldimetiléter, además disolventes polares como dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida y *N*-metilpirrolidona. Pueden utilizarse además alcoholes como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y *terc*-butanol.

20 20 Pueden usarse como bases (agentes de desprotonación) en la práctica del procedimiento (F) según la invención todos los aceptores de protones habituales. Son preferiblemente utilizables óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, que pueden utilizarse también en presencia de un catalizador de transferencia de fase como, por ejemplo, cloruro de trietilbencilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, Adogen 464 (cloruro de metiltrialquil C₈-C₁₀-amonio) o TDA 1 (tris(metoxietoxietil)amina). Además, pueden usarse metales alcalinos como sodio o potasio. Además, son utilizables amiduros e hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos como amiduro de sodio, hidruro de sodio e hidruro de calcio, y además también alcoholatos de metales alcalinos como metilato de sodio, etilato de sodio y *terc*-butilato de potasio.

30 30 Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un amplio intervalo en la práctica del procedimiento (F) según la invención. En general, se trabaja a temperaturas entre -75°C y 250°C, preferiblemente entre -50°C y 150°C.

El procedimiento (F) según la invención se lleva a cabo en general a presión normal.

35 35 En la práctica del procedimiento (F) según la invención, se utilizan los componentes de reacción de fórmula (VIII) y las bases de desprotonación en general en cantidades aproximadamente equimolares. Sin embargo, también es posible usar uno u otro componente en un gran exceso (hasta 3 mol).

40 40 Para la práctica del procedimiento (H) según la invención son adecuados complejos de paladio (0) como catalizador. Se prefieren, por ejemplo, tetraquis(trifenilfosfina)paladio o dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio/trifenilfosfina.

45 45 Se tienen el cuenta como aceptores de ácido para la práctica del procedimiento (H) según la invención bases inorgánicas u orgánicas. Pertenece a ellas preferiblemente hidróxidos, acetatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinotérreos o alcalinos como, por ejemplo, hidróxido de sodio, potasio, bario o amonio, acetato de sodio, potasio, calcio o amonio, carbonato de sodio, potasio o amonio, hidrogenocarbonato de sodio o potasio, fluoruros alcalinos como, por ejemplo, fluoruro de cesio, así como aminas terciarias como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, *N,N*-dimetilanilina, *N,N*-dimetilbencilamina, piridina, *N*-metilpiperidina, *N*-metilmorfolina, *N,N*-dimetilaminopiridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabiciclononeno (DBN) o diazabicicloundeceno (DBU).

50 50 Se tienen en consideración con diluyentes para la práctica del procedimiento (H) según la invención agua, disolventes orgánicos y cualquier mezcla de ellos. Se citan como ejemplos: hidrocarburos alifáticos, alicílicos o aromáticos como, por ejemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; hidrocarburos halogenados como, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, cloruro de metileno, cloroformo, tetraclorometano, dicloroetano, tricloroetano o tetracloroetileno; éteres como dietiléter, diisopropiléter, metil-*terc*-butiléter, metil-*terc*-amiléter, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, dietilenglicoldimetiléter o anisol; alcoholes como metanol, etanol, n- o isopropanol, n-, iso-, *sec*- o *terc*-butanol, etanodiol, 1,2-propanodiol, etoxietanol, metoxietanol, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicoldimetiléter; agua.

60 60 La temperatura de reacción puede variar dentro de un amplio intervalo en el procedimiento (H) según la invención. En general, se trabaja a temperaturas entre 0°C y +140°C, preferiblemente entre 50°C y +100°C.

65 65 En la práctica del procedimiento (H) según la invención, se utilizan los reactivos de acoplamiento de fórmulas (X-a) o (X-b) y los compuestos de fórmulas (I-1'-a) a (I-6'-a) en relación molar 1:1 a 5:1, preferiblemente 1:1 a 2:1. Se utilizan en general de 0,005 a 0,5 mol, preferiblemente de 0,01 mol a 0,1 mol, de catalizador por mol de compuestos de fórmulas (I-1'-a) a (I-6'-a). La base se utiliza en general en exceso.

El procedimiento (I- α) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) respectivamente con halogenuros de ácido carboxílico de fórmula (XI), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido.

5 Pueden utilizarse como diluyentes en el procedimiento (I- α) según la invención todos los disolventes inertes frente a halogenuros de ácido. Son preferiblemente utilizables hidrocarburos como gasolina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además cetonas como acetona y metilisopropilcetona, además éteres como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, además ésteres de ácido carboxílico como acetato de etilo y también disolventes polares fuertes como 10 dimetilsulfóxido y sulfolano. Cuando la estabilidad a la hidrólisis del halogenuro de ácido lo permite, puede llevarse a cabo la reacción también en presencia de agua.

15 Se tienen en consideración como agentes aglutinantes de ácido en la reacción según el procedimiento (I- α) según la invención todos los aceptores de ácido habituales. Son preferiblemente utilizables aminas terciarias como trietilamina, piridina, diazabiciclooctano (DABCO), diazabicicloundeceno (DBU), diazabiciclononeno (DBN), base de Hünig y 20 *N,N*-dimetilanilina, además óxidos de metales alcalinos como óxido de magnesio y calcio, además carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, así como hidróxidos alcalinos como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

25 20 Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un amplio intervalo en el procedimiento (I- α) según la invención. En general, se trabaja a temperaturas entre -20°C y +150°C, preferiblemente entre 0°C y 100°C.

25 En la práctica del procedimiento (I- α) según la invención, se utilizan las sustancias de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) y el halogenuro de ácido carboxílico de fórmula (XI) en general respectivamente en cantidades casi 30 equivalentes. Sin embargo, es también posible utilizar el halogenuro de ácido carboxílico en un gran exceso (hasta 5 mol). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

30 El procedimiento (I- β) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) con anhídridos de ácido carboxílico de fórmula (XII) dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido.

35 Pueden usarse como diluyentes en el procedimiento (I- β) según la invención preferiblemente aquellos diluyentes que se tengan preferiblemente en consideración también en el uso de halogenuros de ácido. Por lo demás, un anhídrido de ácido carboxílico utilizado en exceso puede funcionar simultáneamente también como diluyente.

40 35 Se tienen en cuenta como aglutinantes de ácido añadidos dado el caso en el procedimiento (I- β) preferiblemente aquellos aglutinantes de ácido que se tienen preferiblemente en consideración también en el uso de halogenuros de ácido.

45 40 Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un amplio intervalo en el procedimiento (I- β) según la invención. En general, se trabaja a temperaturas entre -20°C y +150°C, preferiblemente entre 0°C y 100°C.

50 En la práctica del procedimiento (I- β) según la invención, se utilizan las sustancias de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) y el anhídrido de ácido carboxílico de fórmula (XII) en general en cantidades respectivamente casi equivalentes. Sin embargo, es también posible utilizar el anhídrido de ácido carboxílico en un gran exceso (hasta 5 mol). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales.

55 En general, se procede de modo que el diluyente y el anhídrido de ácido carboxílico presente en exceso, así como el ácido carboxílico generado, se retiren mediante destilación o mediante lavado con un disolvente orgánico o con agua.

60 El procedimiento (J) se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) respectivamente con ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (XIII), dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido.

65 55 Como aglutinantes de ácido, se tienen en consideración en la reacción según el procedimiento (J) según la invención todos los aceptores de ácido habituales. Son preferiblemente utilizables aminas terciarias como trietilamina, piridina, DABCO, DBU, DBA, base de Hünig y *N,N*-dimetilanilina, además óxidos de metales alcalinotérreos como óxido de magnesio y calcio, además carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos como carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de calcio, así como hidróxidos alcalinos como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

70 Pueden utilizarse como diluyentes en el procedimiento (J) según la invención todos los disolventes inertes frente a ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico. Son preferiblemente utilizables hidrocarburos como gasolina, benceno, tolueno, xileno y tetralina, además hidrocarburos halogenados como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno y o-diclorobenceno, además cetonas como acetona y metilisopropilcetona, además éteres como dietiléter, tetrahidrofurano y dioxano, además ésteres de ácido carboxílico como acetato de etilo y también disolventes polares fuertes como dimetilsulfóxido y sulfolano.

ES 2 346 039 T3

Las temperaturas de reacción pueden variar dentro de un amplio intervalo en el procedimiento (J) según la invención. Se trabaja en presencia de un diluyente y un aglutinante de ácido, así que las temperaturas de reacción se encuentran en general entre -20°C y +100°C, preferiblemente entre 0°C y 50°C.

5 El procedimiento (J) según la invención se lleva a cabo en general a presión normal.

En la práctica del procedimiento (J) según la invención, se usan las sustancias de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) y los correspondientes ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (XIII) en general respectivamente en cantidades casi equivalentes. Sin embargo, es también posible utilizar uno u otro componente en 10 un gran exceso (hasta 2 mol). El procesamiento se realiza según procedimientos habituales. En general, se procede de modo que se retiran las sales precipitadas y se concentra la mezcla de reacción restante mediante la extracción del disolvente.

15 El procedimiento (K) según la invención se caracteriza porque se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) respectivamente con compuestos de fórmula (XIV) en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido.

20 En el procedimiento de preparación (K), se hace reaccionar por mol de compuesto de partida de fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) aproximadamente 1 mol de éster de ácido cloromonotiofórmico o éster de ácido cloroditiofórmico de fórmula (XIV) a 0 a 120°C, preferiblemente a 20 a 60°C.

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

25 Preferiblemente, se utilizan dimetilsulfóxido, tetrahidrofurano, dimetilformamida o cloruro de metileno.

Si se sintetiza la sal de enolato de los compuestos (I-1-a) a (I-6-a) en una forma de realización preferida mediante 30 la adición de agentes de desprotonación fuertes como, por ejemplo, hidruro de sodio o *terc*-butilato de potasio, puede evitarse la adición posterior de aglutinantes de ácido.

35 Si se usan aglutinantes de ácido, se tienen en cuenta así bases inorgánicas u orgánicas habituales, por ejemplo, se indican hidróxido de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, piridina y trietilamina.

La reacción puede llevarse a cabo a presión normal o a presión elevada, preferiblemente se trabaja a presión normal. 35 El procesamiento se efectúa según procedimientos habituales.

40 Los principios activos son adecuados por su buena fitotolerancia y su favorable toxicidad para mamíferos para combatir animales nocivos, particularmente insectos, arácnidos y nematodos que se presentan en agricultura, silvicultura, en la protección de productos almacenados y materiales, así como en el sector de la higiene. Pueden utilizarse preferiblemente como agentes fitoprotectores. Son activos contra especies normales sensibles y resistentes, así como contra todos o algunos estados de desarrollo. Pertenecen a las plagas anteriormente mencionadas:

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

45 Del orden de los *Diplopoda*, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*.

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

50 Del orden de los *Sympyla*, por ejemplo, *Scutigerella immaculata*.

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

Del orden de los *Collembola*, por ejemplo, *Onychiurus armatus*.

55 Del orden de los *Orthoptera*, por ejemplo, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus spp.*, *Schistocerca gregaria*.

60 Del orden de los *Blattaria*, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

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

Del orden de los *Isoptera*, por ejemplo, *Reticulitermes spp.*

65 Del orden de los *Phthiraptera*, por ejemplo, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*, *Trichodectes spp.*, *Damalinia spp.*

Del orden de los *Thysanoptera*, por ejemplo, *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*.

5 Del orden de los *Heteroptera*, por ejemplo, *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

10 Del orden de los *Homoptera*, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Ap his gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

15 Del orden de los *Lepidoptera*, por ejemplo, *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phylloconistis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoccia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clytia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus spp.*, *Oulema oryzae*.

20 25 Del orden de los *Coleoptera*, por ejemplo, *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acantoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spp.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spp.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spp.*, *Sitophilus spp.*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spp.*, *Trogoderma spp.*, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Lycus spp.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spp.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *Tribolium spp.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spp.*, *Conoderus spp.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*.

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

35 Del orden de los *Diptera*, por ejemplo, *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Culex spp.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca spp.*, *Fannia spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spp.*, *Chrysomyia spp.*, *Cuterebra spp.*, *Gastrophilus spp.*, *Hypopobosca spp.*, *Stomoxyx spp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Tabanus spp.*, *Tannia spp.*, *Bibio horlulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia spp.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitidis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia spp.*, *Liriomyza spp..*

Del orden de los *Siphonaptera*, por ejemplo, *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus spp..*

40 45 De la clase de los *Arachnida*, por ejemplo, *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Dermaphysus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Amblyomma spp.*, *Hyalomma spp.*, *Ixodes spp.*, *Psoroptes spp.*, *Chorioptes spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Tarsonemus spp.*, *Bryobia praetiosa*, *Panonychus spp.*, *Tetranychus spp.*, *Hemitarsonemus spp.*, *Brevipalpus spp..*

50 55 Pertenece a los nematodos parásitos de plantas, por ejemplo, *Pratylenchus spp.*, *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera spp.*, *Globodera spp.*, *Meloidogyne spp.*, *Aphelenchoides spp.*, *Longidorus spp.*, *Xiphinema spp.*, *Trichodorus spp.*, *Bursaphelenchus spp..*

Los compuestos según la invención pueden usarse dado el caso también a determinadas concentraciones o cantidades de aplicación como herbicidas y microbícidas, por ejemplo como fungicidas, antimicóticos y bactericidas. Pueden utilizarse dado el caso también como productos intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.

50 55 Los principios activos pueden transferirse a las formulaciones habituales, como disoluciones, emulsiones, polvos para pulverización, suspensiones, polvos, productos para espolvorear, pastas, polvos solubles, gránulos, concentrados de suspensión-emulsión, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con principio activo, así como microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

60 Estas formulaciones se preparan de modo conocido, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos con agentes diluyentes, o sea, disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, dado el caso usando agentes tensioactivos, o sea, agentes emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes.

En el caso de empleo de agua como agente diluyente, pueden usarse también, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se tienen esencialmente en cuenta: compuestos aromáticos como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes polares fuertes como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua.

Como vehículos sólidos se tienen en cuenta: por ejemplo, sales de amoniaco y polvos de rocas naturales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos de rocas sintéticos como sílice de alta dispersión, óxido y silicatos de aluminio; como vehículos sólidos para gránulos se tienen en cuenta: por ejemplo, rocas naturales rotas y fraccionadas como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, así como gránulos de material orgánico como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes se tienen en cuenta: por ejemplo, agentes emulsionantes no ionogénicos y aniónicos como polioxietileno-éster de ácido graso, polioxietileno-éteres de alcohol graso, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléteres, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, así como hidrolizados de proteína; se tienen en cuenta como agentes de dispersión, por ejemplo, lejías de lignina-sulfito y metilcelulosa.

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

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

Las formulaciones contienen en general entre 0,1 y 95% en peso de principio activo, preferiblemente entre 0,5 y 90%.

El principio activo según la invención puede presentarse en sus formulaciones comerciales así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, mezclado con otros principios activos como insecticidas, cebos, esterilizadores, bactericidas, acaricidas, nematicidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento o herbicidas. Se cuentan entre los insecticidas, por ejemplo, ésteres de ácido fosfórico, carbamatos, ésteres de ácido carboxílico, hidrocarburos clorados, fenilureas y sustancias fabricadas por microorganismos, entre otras.

Son asociados de mezcla especialmente favorables, por ejemplo, los siguientes:

Fungicidas:

aldimorf, ampropilfos, ampropilfos-potasio, andoprim, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxilo, benodanilo, benomilo, benzamacrilo, benzamacrilo-isobutilo, bialafos, binapacrilo, bifenilo, bitertanol, blasticidina-S, bromuconazol, bupirimat, butiobat,

polisulfuro de calcio, capsomicina, captafol, captán, carbendazim, carboxina, carvón, quinometionato, clobentiazona, clorfenazol, cloroneb, cloropicrina, clorotalonilo, clozolinato, clozilacón, cufraneb, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, ciprofuram,

debacarb, diclorofeno, diclobutrazol, diclofluanida, diclomezina, diclorano, dietofencarb, difenoconazol, dimetirimol, dimetomorf, diniconazol, diniconazol-M, dinocap, difenilamina, dipiritiona, ditalimfos, ditianona, dodemorf, dodina, drazoxolona,

edifenfos, epoxiconazol, etaconazol, etirimol, etridiazol,

famoxadona, fenapanilo, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenitropano, fenpiclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, flumetover, fluoromida, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, fosetilo-aluminio, fosetilo-sodio, ftalida, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, furcarbonilo, furconazol, furconazol-cis, furmeciclox,

guazatina,

hexaclorobenceno, hexanoconazol, himexazol,

imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de iminoctadina, yodocarb, ipconazol, iprobenfos (IBP), iprodiona, irumamicina, isoprotiolano, isovallediona,

kasugamicina, cresoxim-metilo, preparados de cobre como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxicloruro de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxinato de cobre y mezcla Bordeaux,

mancobre, mancozeb, maneb, meferimzona, mepanirim, mepronilo, metalaxilo, metconazol, metasulfocarb, metfuroxam, metiram, metomeclam, metsulfovax, mildiomicina, miclobutanilo, miclozolina,

dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, nuarimol,

ofurace, oxadixilo, oxamocarb, ácido oxolínico, oxicarboxim, oxifentiína,

ES 2 346 039 T3

paclobutrazol, pefurazoato, penconazol, pencicurón, fosdifeno, pimaricina, piperalina, polioxina, polioxorim, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propanosina de sodio, propiconazol, propineb, piraclostrobina, pirazofos, pirifenoxy, pirimetanilo, piroquilon, piroxifur,

5 quinconazol, quintozeno (PCNB),
azufre y preparados de azufre,

10 tebuconazol, tecloftalam, tecnazeno, tetcyclacis, tетraconazol, tiabendazol, tiofenol, tifluzamida, tiofanato-metilo, tiram, tioximida, tolclofos-metilo, tolifluanida, triadimefón, triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triclamida, triciclazol, tridemorf, triflumizol, triforina, triticonazol,

15 uniconazol,

20 Dagger G
20 OK-8706,
OK-8801,

25 α -(1,1-dimetiletil)- β -(2-fenoxietil)-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol,
 α -(2,4-diclorofenil)- β -fluoro-b-propil-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol,
 α -(2,4-diclorofenil)- β -metoxi-a-metil-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol,

30 30 α -(5-metil-1,3-dioxan-5-il)- β -[[4-(trifluorometil)fenil]metilen]-1*H*-1,2,4-triazol-1-etanol,
(5*RS*,6*RS*)-6-hidroxi-2,2,7,7-tetrametil-5-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)-3-octanona,

35 (E)-a-(metoxiimino)-*N*-metil-2-fenoxifenilacetamida,
éster 1-isopropílico del ácido {2-metil-1-[[[1-(4-metilfenil)etil]amino]-carbonil]propil}carbamínico,
1-(2,4-diclorofenil)-2-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)etanon-O-(fenilmetil)oxima,

40 40 1-(2-metil-1-naftalenil)-1*H*-pirrol-2,5-diona,
1-(3,5-diclorofenil)-3-(2-propenil)-2,5-pirrolidindiona,
45 1-[[diyodometil]sulfonil]-4-metilbenceno,
1-[[2-(2,4-diclorofenil)-1,3-dioxolan-2-il]metil]-1*H*-imidazol,
1-[[2-(4-clorofenil)-3-feniloxiranil]metil]-1*H*-1-2,4-triazol,

50 50 1-[1-[2-(2,4-diclorofenil)metoxi]fenil]etenil]-1*H*-imidazol,
1-metil-5-nonil-2-(fenilmetil)-3-pirrolidinol,
55 2',6'-dibromo-2-metil-4'-trifluorometoxi-4'-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxanilida,
2,2-dicloro-*N*-[1-(4-clorofenil)etil]-1-etil-3-metilciclopropanocarboxamida,
60 60 tiocianato de 2,6-dicloro-5-(metiltio)-4-pirimidinilo,
2,6-dicloro-*N*-(4-trifluorometilbencil)benzamida,
2,6-dicloro-*N*-[[4-(trifluorometil)fenil]metil]benzamida,
65 2-(2,3,3-triyodo-2-propenil)-2*H*-tetrazol,
2-[(1-metiletil)sulfonil]-5-(triclorometil)-1,3,4-tiadiazol,

ES 2 346 039 T3

2-[[6-desoxi-4-O-(4-O-metil- β -D-glicopiranosil)-a-D-glucopiranosil]-amino]-4-metoxi-1*H*-pirrolo[2,3-*d*]pirimidin-5-carbonitrilo,
5
2-aminobutano,
2-bromo-2-(bromometil)pentanodinitriolo,
2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1*H*-inden-4-il)-3-piridin-carboxamida,
10
2-cloro-N-(2,6-dimetilfenil)-*N*-(isotiocianatometil)acetamida,
2-fenilfenol (OPP),
3,4-dicloro-1-[4-(difluorometoxi)fenil]-1*H*-pirrol-2,5-diona,
15
3,5-dicloro-*N*-[ciano-[(1-metil-2-propinil)oxi]metil]benzamida,
3-(1,1-dimetilpropil-1-oxo-1*H*-inden-2-carbonitrilo),
20
3-[2-(4-clorofenil)-5-etoxi-3-isoxazolidinil]piridina,
4-cloro-2-ciano-*N,N*-dimetil-5-(4-metilfenil)-1*H*-imidazol-1-sulfonamida,
4-metiltetrazolo[1,5-*a*]quinazolin-5(4*H*)-ona,
25
8-(1,1-dimetiletil)-*N*-etil-*N*-propil-1,4-dioxaespiro[4.5]decan-2-metanamina,
sulfato de 8-hidroxiquinolina,
30
2-[(fenilamino)carbonil]hidrazida del ácido 9*H*-xanten-9-carboxílico,
dicarboxilato de bis-(1-metiletil)-3-metil-4-[(3-metilbenzoil)oxi]-2,5-tiofeno,
35
cis-1-(4-clorofenil)-2-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)cicloheptanol,
clorhidrato de cis-4-[3-[4-(1,1-dimetilpropil)fenil-2-metilpropil]-2,6-dimetilmorfolina,
[(4-clorofenil)azo]cianoacetato de etilo,
40
hidrogenocarbonato de potasio,
sal de sodio de metanotetraiol,
1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1*H*-inden-1-il)-1*H*-imidazol-5-carboxilato de metilo,
45
N-(2,6-dimetilfenil)-*N*-(5-isoxazolilcarbonil)-DL-alaninato de metilo,
N-(cloroacetyl)-*N*-(2,6-dimetilfenil)-DL-alaninato de metilo,
50
N-(2,3-dicloro-4-hidroxifenil)-1-metilciclohexanocarboxamida,
N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-*N*-(tetrahidro-2-oxo-3-furanil)acetamida,
55
N-(2,6-dimetilfenil)-2-metoxi-*N*-(tetrahidro-2-oxo-3-tienil)acetamida,
N-(2-cloro-4-nitrofenil)-4-metil-3-nitrobencenosulfonamida,
60
N-(4-ciclohexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina,
N-(4-hexilfenil)-1,4,5,6-tetrahidro-2-pirimidinamina,
65
N-(5-cloro-2-metilfenil)-2-metoxi-*N*-(2-oxo-3-oxazolidinil)acetamida,
N-(6-metoxi)-3-piridinil)ciclopropanocarboxamida,
N-[2,2,2-tricloro-1-[(cloroacetyl)amino]etil]benzamida,
N-[3-cloro-4,5-bis-(2-propiniloxi)fenil]-*N'*-metoximetanimidamida,

sal de sodio de *N*-formil-*N*-hidroxi-DL-alanina,
 fosforamidotioato de O,O-dietil-[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]etilo,
 5 fosforamidotioato de O-metil-S-fenilfenilpropilo,
 7-carbotioato de S-metil-1,2,3-benzotiadiazol,
 10 espiro[2H]-1-benzopiran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-ona.

Bactericidas

15 Bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octilinona, ácido furanocarbonílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomicina, tecloftalam, sulfato de cobre y otros preparados de cobre.

Insecticidas/acaricidas/nematicidas

20 Abamectina, acefato, acetamiprid, acrinatrina, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, alfa-cipermetrina, alfametrina, amitraz, avermectina, AZ 60541, azadiractina, azametifos, azinfos A, azinfos M, azociclotina,

25 *Bacillus popilliae*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus thuringiensis*, baculovirus, *Beauveria bassiana*, *Beauveria tenella*, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, benzoximato, betaciflutrina, bifenazato, bifentrina, bioetanometrina, biopermetrina, BPMC, bromofos A, bufencarb, buprofezina, butatofos, butocarboxim, butilpiridabén,

30 cadusafos, carbarilo, carbofurano, carbofenotión, carbosulfán, cartap, cloetocarb, cloretoxifos, clorfenapir, clorfenvinfos, clorfluazurón, clormefos, clorpirifos, clorpirifos M, clovaportrina, cis-resmetrina, cispermetrina, cloctirina, cloetocarb, clofentezina, cianofos, ciclopreno, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, ciromazina,

35 deltametrina, demetón M, demetón S, demetón-S-metilo, diafenturón, diazinón, diclorvos, dicofol, diflubenzurón, dimetoato, dimetilvinfos, diofenolano, disulfotón, docusato de sodio, dofenapina,

40 eflusilanato, emamectina, empentrina, endosulfán, *Entomophthora spp.*, esfenvelerato, etiofencarb, etión, etoprofos, etofenprox, etoxazol, etrimfos,

45 fenamifos, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenitrotión, fenotiocarb, fenoxacrim, fenoxicarb, fenpropatrina, fenpirad, fenpiritrina, fenpiroximato, fenvalerato, fipronilo, fluazinam, fluazurón, flubrocitrinato, flucicloxurón, flucitri-

40 nato, flufenoxurón, flutenzina, fluvalinato, fonofos, fosmetilán, fostiazato, fubfenprox, furatiocarb,

50 granulovirus,

55 halofenazida, HCH, heptenofos, hexaflumurón, hexitiazox, hidropreno,

60 imidaclorpid, isazofos, isofenfos, isoxatión, ivermectina,

65 virus de núcleo poliédrico,

lambda-cihalotrina, lufenurón,

70 malatión, mecarbam, metaldehído, metamidofos, *Metharhizium anisopliae*, *Metharhizium flavoviride*, metidatión, metiocarb, metomilo, metoxifenozida, metolcarb, metoxadiazona, mevinfos, milbemectina, monocrotos,

75 naled, nitenpiram, nitiazina, novalurón,

80 ometoato, oxamilo, oxidemeton M,

85 *Paecilomyces fumosoroseus*, paratión A, paratión M, permetrina, fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidona, foxima, pirimicarb, pirimifos A, pirimifos M, profenofos, promecarb, propoxur, protiofos, protoato, pimetrozina, piraclofos, piresmetrina, piretro, piridabén, piridation, pirimidifeno, piriproxifeno,

90 quinalfos,

95 ribavirina,

100 salitión, sebufos, silafluofeno, espinosad, sulfotep, sulfopros,

ES 2 346 039 T3

tau-fluvalinato, tebufenozida, tebufenpirad, tebupirimifos, teflubenzurón, teflutrina, temefos, temivinfos, terbufos, tetraclorvinfos, tetacipermetrina, tiametoxam, tiapronilo, tiatrifos, tiociclam hidrogenoxalato, tiodicarb, tiofanox, turingiensina, tralocitrina, tralometrina, triarateno, triazamato, triazofos, triazurón, triclofenidina, triclorfón, triflumurón, trimetacarb,

- 5 vamidotión, vaniliprol, *Verticillium lecanii*,
YI 5302,
10 zeta-cipermetrina, zolaprofos,
2,2-dimetilciclopropanocarboxilato de (1*R*-cis)-[5-(fenilmetil)-3-furani]metil-3-[(dihidro-2-oxo-3(2*H*)-furaniliden)metilo],
15 2,2,3,3-tetrametilciclopropanocarboxilato de (3-fenoxifenil)metilo,
1-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]tetrahidro-3,5-dimetil-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1*H*)-imina,
20 2-(2-cloro-6-fluorofenil)-4-[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-4,5-dihidrooxazol,
2-(acetiloxi)-3-dodecil-1,4-naftalenodiona,
25 2-cloro-N-[[[4-(1-feniletoxi)fenil]amino]carbonil]benzamida,
carbamato de 3-metilfenilpropilo,
30 4-[4-(4-etoxifenil)-4-metilpentil]-1-fluoro-2-fenoxibenceno,
4-cloro-2-(1,1-dimetiletil)-5-[[2-(2,6-dimetil-4-fenoxifenoxi)etil]tio]-3(2*H*)-piridazinona,
4-cloro-2-(2-cloro-2-metilpropil)-5-[(6-yodo-3-piridinil)metoxi]-3(2*H*)-piridazinona,
35 4-cloro-5-[(6-cloro-3-piridinil)metoxi]-2-(3,4-diclorofenil)-3(2*H*)-piridazinona,
Bacillus thuringiensis cepa EG-2348,
40 [2-benzoil-1-(1,1-dimetiletil)hidrazida del ácido benzoico.
éster 2,2-dimetil-3-(2,4-diclorofenil)-2-oxo-1-oxaespri[4.5]dec-3-en-4-ílico del ácido butanoico,
[3-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-2-tiazolidiniliden]cianamida,
45 dihidro-2-(nitrometilen)-2*H*-1,3-tiazin-3(4*H*)-carboxaldehído,
[2-[[1,6-dihidro-6-oxo-1-(fenilmetil)-4-piridazinil]oxi]etil]carbamato de etilo,
50 N-(3,4,4-trifluoro-1-oxo-3-butenil)glicina,
N-(4-clorofenil)-3-[4-(difluorometoxi)fenil]-4,5-dihidro-4-fenil-1*H*-pirazol-1-carboxamida,
N-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]-*N*'-metil-*N*'-nitroguanidina,
55 N-metil-*N*'-(1-metil-2-propenil)-1,2-hidrazindicarbotiamida,
N-metil-*N*'-2-propenil-1,2-hidrazindicarbotiamida,
fosforamidotioato de O,O-dietil-[2-(dipropilamino)-2-oxoetil]etilo,

- 60 También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos, como herbicidas o con fertilizantes y reguladores del crecimiento.
65 Los principios activos según la invención pueden presentarse además en el empleo como insecticidas en sus formulaciones comerciales, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, mezclados con sinergizadores. Los sinergizadores son compuestos mediante los que se controla el efecto de los principios activos, sin que el sinergizador añadido deba ser activo eficaz por sí mismo.

El contenido de principio activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales puede variar en amplios intervalos. La concentración de principio activo de las formas de aplicación puede encontrarse de 0,0000001 a 95% en peso de principio activo, preferiblemente entre 0,0001 y 1% en peso.

5 La aplicación se efectúa en una de las formas de aplicación adaptadas de modo habitual.

En la aplicación contra plagas contra la higiene y de productos almacenados, los principios activos se caracterizan por un efecto residual notable sobre madera y arcilla, así como por una buena estabilidad alcalina sobre soportes encalados.

10 Los principios activos según la invención no sólo funcionan contra plagas de plantas, contra la higiene y de productos almacenados, sino también en el sector de medicina veterinaria contra parásitos animales (ectoparásitos) como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, ácaros chupadores, moscas (picadoras y chupadoras), larvas de moscas parásitas, piojos, malófagos de piel, malófagos de pluma y pulgas. Pertenecen a estos parásitos:

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

20 Del orden de los *Mallophagida* y los subórdenes *Amblycerina* así como *Ischnocerina*, por ejemplo, *Trimenopon spp.*, *Menopon spp.*, *Trinoton spp.*, *Bovicola spp.*, *Werneckiella spp.*, *Lepikentron spp.*, *Damalina spp.*, *Trichodectes spp.*, *Felicola spp.*

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

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

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

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

40 De la subclase de los *Acaria (Acarida)* y los órdenes *Metastigmata* así como *Mesostigmata*, por ejemplo, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Otobius spp.*, *Ixodes spp.*, *Amblyomma spp.*, *Boophilus spp.*, *Dermacentor spp.*, *Haemophysalis spp.*, *Hyalomma spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Dermanyssus spp.*, *Raillietia spp.*, *Pneumonyssus spp.*, *Sternostoma spp.*, *Varroa spp.*

45 De la orden de los *Actinedida (Prostigmata)* y los *Acaridida (Astigmata)*, por ejemplo, *Acarapis spp.*, *Cheyletiella spp.*, *Ornithochyletia spp.*, *Myobia spp.*, *Psorergates spp.*, *Demodex spp.*, *Trombicula spp.*, *Listrophorus spp.*, *Acarus spp.*, *Tyrophagus spp.*, *Caloglyphus spp.*, *Hypodectes spp.*, *Pterolichus spp.*, *Psoroptes spp.*, *Chorioptes spp.*, *Otodectes spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Notoedres spp.*, *Knemidocoptes spp.*, *Cytodites spp.*, *Laminoziopites spp.*

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

55 La aplicación de los principios activos según la invención se efectúa de modo conocido en el sector veterinario mediante administración entérica en forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, poción, brebajes, gránulos, pastas, bolos, procedimiento con la alimentación, supositorios, mediante administración parenteral como, por ejemplo, mediante inyecciones (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal, entre otras), implantes, mediante administración nasal, mediante aplicación dérmica en forma, por ejemplo, de inmersión o baño (empapado), pulverización (pulverizador), vertido (vertido dorsal y en la cruz), lavado, empolvado, así como con ayuda de cuerpos de moldeo que contienen principios activos como collares, marcas en la oreja, marcas en el rabo, brazaletes, ronzales, dispositivos de marcaje, etc.

60 En la aplicación para ganado, aves, mascotas, etc., pueden usarse los principios activos como formulaciones (por ejemplo, polvos, emulsiones, agentes fluidos) que contienen el principio activo en una cantidad de 1 a 80% en peso, directamente o después de dilución a 100 a 10.000 veces, o se usan como baño químico. Además, se ha encontrado que los principios activos según la invención muestran un alto efecto insecticida frente a insectos que destruyen materiales técnicos.

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

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

Himenópteros como *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas tagnus*, *Urocerus augur*.

10 10 Termitas como *Kalotermes flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*.

15 Lepismas como *Lepisma saccharina*.

20 15 Por materiales técnicos se entienden en el presente contexto materiales no vivos como, por ejemplo, plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, productos del procesamiento de la madera y pinturas.

20 20 Con muy especial preferencia, se trata en el material para proteger del ataque de insectos de madera y productos de procesamiento de madera.

Por madera y productos de procesamiento de madera que pueden protegerse mediante el agente según la invención o mezclas que contienen éste han de entenderse, por ejemplo:

25 25 Madera de construcción, vigas de madera, traviesas de ferrocarril, elementos de puente, embarcaderos, vehículos de madera, cajas, palés, recipientes, mástiles telefónicos, revestimientos de madera, ventanas y puertas de madera, contrachapados, tableros de conglomerado, obras de carpintería o productos de madera que encuentran uso muy generalmente en la construcción o en la carpintería de construcción.

30 30 Los principios activos pueden aplicarse como tales, en forma de concentrados o en formulaciones habituales generales como polvos, gránulos, disoluciones, suspensiones, emulsiones o pastas.

35 35 Las formulaciones citadas pueden prepararse de modo en sí conocido, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos con al menos un disolvente o diluyente, agente emulsionante, dispersante y/o aglutinante o fijador, hidrófugo, dado el caso secantes y estabilizantes de UV y dado el caso colorantes y pigmentos, así como otros coadyuvantes de procesamiento.

40 40 Los agentes insecticidas o concentrados usados para la protección de madera y materiales de madera contienen el principio activo según la invención a una concentración de 0,0001 a 95% en peso, particularmente 0,001 a 60% en peso.

45 45 La cantidad de agente o concentrado utilizado depende del tipo y la existencia de insectos y del medio. La cantidad de empleo óptima puede determinarse respectivamente en la aplicación con series de ensayos. Sin embargo, en general, es suficiente utilizar 0,0001 a 20% en peso, preferiblemente 0,001 a 10% en peso del principio activo, referido al material para proteger.

50 50 Como disolvente y/o diluyente sirve un disolvente o mezcla de disolventes químico-orgánicos y/o un disolvente o mezcla de disolventes químico-orgánicos oleosos u oleaginosos poco volátiles y/o un disolvente o mezcla de disolventes químico-orgánicos polares y/o agua, y dado el caso un emulsionante y/o humectante.

55 55 Como disolventes químico-orgánicos se utilizan preferiblemente disolventes oleosos u oleaginosos con un índice de evaporación superior a 35 y un punto de inflamación superior a 30°C, preferiblemente superior a 45°C. Como dichos disolventes poco volátiles, insolubles en agua, oleosos y oleaginosos, se usan los correspondientes aceites minerales o sus fracciones aromáticas o mezclas de disolventes que contienen aceite mineral, preferiblemente gasolina diluyente, petróleo y/o alquilbenceno.

60 60 Ventajosamente, se utilizan aceites minerales con un intervalo de ebullición de 170 a 220°C, gasolina diluyente con un intervalo de ebullición de 170 a 220°C, aceite para husos con un intervalo de ebullición de 250 a 350°C, petróleo o compuestos aromáticos de un intervalo de ebullición de 160 a 280°C, aguarrás y similares.

65 65 En una forma de realización preferida, se usan hidrocarburos alifáticos líquidos con un intervalo de ebullición de 180 a 210°C o mezclas de mayor punto de ebullición de hidrocarburos aromáticos y alifáticos con un intervalo de ebullición de 180 a 220°C y/o aceite para husos y/o monocloronatafalenio, preferiblemente α -monocloronatafalenio.

70 70 Los disolventes orgánicos poco volátiles oleosos u oleaginosos con un índice de evaporación superior a 35 y un punto de inflamación superior a 30°C, preferiblemente superior a 45°C, pueden sustituirse parcialmente por disolventes químico-orgánicos muy o moderadamente volátiles, con la condición de que la mezcla de disolventes presente igualmente un índice de evaporación superior a 35 y un punto de inflamación superior a 30°C, preferiblemente superior a 45°C, y que la mezcla sea soluble o emulsionable en esta mezcla de disolventes.

Según una forma de realización preferida, se sustituye una parte del disolvente o mezcla de disolventes químico-órganicos por un disolvente o mezcla de disolventes alifáticos polares. Preferiblemente, se aplican disolventes quí-
mico-órganicos alifáticos que contienen grupos hidroxilo y/o éster y/o éter como, por ejemplo, glicoléter, ésteres o similares.

5 Como aglutinantes químico-órganicos se usan en el marco de la presente invención las resinas artificiales y/o aceites secantes aglutinantes en sí conocidos diluibles con agua y/o solubles o dispersables o emulsionables en los disolventes químico-órganicos utilizados, particularmente aglutinantes compuestos por o que contienen un resina de acrilato, una resina de vinilo, por ejemplo, poli(acetato de vinilo), resina de poliéster, resina de policondensación o 10 poliadicción, resina de poliuretano, resina alquídica o resina alquídica modificada, resina de fenol, resina de hidrocarburo como resina de indeno-cumarona, resina de silicona, aceites secantes vegetales y/o secantes y/o aglutinantes físicamente secantes basados en una resina natural y/o artificial.

15 La resina artificial usada como aglutinante puede utilizarse en forma de una emulsión, dispersión o disolución. Como aglutinante puede usarse también hasta un 10% en peso de betún o sustancias bituminosas. Adicionalmente, 20 pueden utilizarse colorantes, pigmentos, agentes hidrófugos, correctores del olor e inhibidores o agentes protectores de la corrosión y similares en sí conocidos.

25 Se prefieren según la invención como aglutinantes químico-órganicos aquellos que contienen al menos una resina alquídica o resina alquídica modificada y/o un aceite secante vegetal en medio o en concentrado. Se prefieren usar según la invención resinas alquídicas con un contenido de aceite de más de un 45% en peso, preferiblemente de 50 a 68% en peso.

30 El aglutinante mencionado puede sustituirse total o parcialmente por un agente fijador (mezcla) o un plastificante (mezcla). Estos aditivos deben evitar una volatilización de los principios activos, así como una cristalización o precipitación. Preferiblemente, se sustituye un 0,01 a 30% del aglutinante (referido a 100% del aglutinante utilizado).

35 Los plastificantes proceden de las clases químicas de ésteres de ácido ftálico como ftalato de dibutilo, dioctilo o bencibutilo, ésteres de ácido fosfórico como fosfato de tributilo, ésteres de ácido adípico como adipato de di-(2-ethylhexilo), estearatos como estearato de butilo o estearato de amilo, oleatos como oleato de butilo, éteres de glicerina o glicoléteres de mayor peso molecular, ésteres de glicerina, así como ésteres de ácido p-toluenosulfónico.

40 Los agentes fijadores se basan químicamente en polivinilalquiléteres como, por ejemplo, polivinilmetyléter o cetonas como benzofenona, etilenbenzofenona.

45 Como disolventes o diluyentes se tienen particularmente en cuenta también agua, mezclada dado el caso con uno o varios de los disolventes o diluyentes químico-órganicos, emulsionantes y dispersantes anteriormente citados.

50 Se consigue una protección especialmente eficaz de la madera mediante un procedimiento industrial de impregnación, por ejemplo, vacío, doble vacío o procedimiento a presión.

55 Los agentes listos para aplicación pueden contener dado el caso otros insecticidas y dado el caso uno o más fungicidas.

60 Como asociados de mezcla adicionales se tienen en cuenta preferiblemente los insecticidas y fungicidas citados en el documento WO 94/29268. Los compuestos citados en este documento son expresamente componente de la presente solicitud.

65 Pueden ser asociados de mezcla muy especialmente preferidos insecticidas como cloropirifos, foxim, silafluofeno, alfametrina, cíflutrina, cipermetrina, deltametrina, permetrina, imidacloprid, NI-25, flufenoxurón, hexaflumurón, transflutrina, tiacloprid, metoxifenoxida y triflumurón, así como fungicidas como epoxiconazol, hexaconazol, azaconacol, propiconazol, tebuconazol, ciproconazol, metconazol, imazalilo, diclofluanida, tolilfluanida, carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo, N-octilisotiazolin-3-ona y 4,5-dicloro-N-octilisotiazolin-3-ona.

70 Al mismo tiempo, los principios activos según la invención pueden utilizarse para la protección de la incrustación de objetos, especialmente de cascos de barcos, cedazos, redes, construcciones, muelles e instalaciones de señalización que están en contacto con agua de mar o salobre.

75 La incrustación mediante oligoquetos sésiles como *Tubificidae* calcáreos, así como mediante mejillones y especies del grupo de *Ledamorpha* (bellotas de mar) como distintas especies de *Lepas* y *Scalpellum*, o mediante especies del grupo de *Balanomorpha* (balánidos), como especies de *Balanus* o *Pollicipes*, eleva la resistencia a la fricción de los barcos y conduce como consecuencia a un consumo elevado de energía, y además por las estancias frecuentes en dique seco a un claro aumento de los costes de explotación.

80 Además de la incrustación por algas, por ejemplo *Ectocarpus sp.* y *Ceramium sp.*, adquiere una especial importancia la incrustación por grupos de entomóstracos sésiles, que se agrupan bajo el nombre de cirrípedos (percebes).

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que los principios activos según la invención presentan solos o en combinación con otros principios activos un notable efecto antiincrustante (antifouling).

Mediante el empleo de principios activos según la invención solos o en combinación con otros principios activos, 5 puede abandonarse el empleo de metales pesados como, por ejemplo, en sulfuros de bis(trialquilestaño), laurato de tri-n-butilestaño, cloruro de tri-n-butilestaño, óxido de cobre (I), cloruro de trietilestaño, tri-n-butil-(2-fenil-4-clorofenoxy) estaño, óxido de tributilestaño, disulfuro de molibdeno, óxido de antimonio, titanato de butilo polimérico, cloruro de fenil(bispiridin)bismuto, fluoruro de tri-n-butilestaño, etilenbistiocarbamato de manganeso, dimetilditiocarbamato de cinc, etilenbistiocarbamato de cinc, sales de cinc y cobre de 1-óxido de 2-piridintiol, etilenbistiocarbamato de 10 bismetilditiocarbamoilcinc, óxido de cinc, etilenbisditiocarbamato de cobre (I), tiocianato de cobre, naftenato de cobre y halogenuros de tributilestaño, o reducirse decisivamente la concentración de estos compuestos.

Los colorantes antiincrustantes listos para aplicación pueden contener dado el caso otros principios activos, preferiblemente alguicidas, fungicidas, herbicidas, molusquicidas u otros agentes antiincrustantes.

15 Como asociados de combinación para el agente antiincrustante según la invención, son adecuados preferiblemente:

Alguicidas como 2-*terc*-butilamino-4-ciclopropilamino-6-metiltio-1,3,5-triazina, diclorofeno, diurón, endotal, acetato de fentina, isoproturón, metabenzotiazurón, oxifluorfeno, quinoclamina y terbutrina;

20 fungicidas como *S,S*-dióxido de ciclohexilamina del ácido benzo[*b*]tiofenocarboxílico, diclofluanida, fluorfolpet, carbamato de 3-yodo-2-propinilbutilo, tolilfluanida y azoles como azaconazol, ciproconazol, epoxiconazol, hexaconazol, metconazol, propiconazol y tebuconazol;

25 molusquicidas como acetato de fentina, metaldehído, metiocarb, niclosamida, tiodicarb y trimetacarb;

30 o principios activos antiincrustantes convencionales como 4,5-dicloro-2-octil-4-isotiazolin-3-ona, diyodometil-paratilsulfona, 2-(*N,N*-dimetiltiocarbamoiltio)-5-nitrotiazilo, sales de potasio, cobre, sodio y cinc de 1-óxido de 2-piridintiol, piridintrifenilborano, tetrabutildiestannoxano, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, 2,4,5,6-tetracloroisofthalonitrilo, disulfuro de tetrametiltiuram y 2,4,6-triclorofenilmaleinimida.

Los agentes antiincrustantes usados contienen el principio activo de los compuestos según la invención a una concentración de 0,001 a 50% en peso, particularmente de 0,01 a 20% en peso.

35 Los agentes antiincrustantes según la invención contienen además componentes habituales como los descritos, por ejemplo, en Ungerer, *Chem. Ind.* **1985**, 37, 730-732 y Williams, "Antifouling Marine Coatings", Noyes, Park Ridge, 1973.

40 Las pinturas antiincrustantes contienen, además de principios activos alguicidas, fungicidas, molusquicidas e insecticidas según la invención, particularmente aglutinantes.

Son ejemplos de aglutinantes reconocidos poli(cloruro de vinilo) en un sistema de disolventes, caucho clorado en un sistema de disolventes, resinas acrílicas en un sistema de disolventes, particularmente en un sistema acuoso, sistemas de copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo en forma de dispersiones acuosas o en forma de sistemas 45 de disolventes orgánicos, cauchos de butadieno/estireno/acrilonitrilo, aceites secantes como aceite de linaza, ésteres de resina o resinas duras modificadas combinadas con alquitrán o betún, asfalto, así como compuestos epoxídicos, bajas cantidades de caucho clorado, polipropileno clorado y resinas de vinilo.

50 Dado el caso, las pinturas contienen también pigmentos inorgánicos, pigmentos o colorantes orgánicos que preferiblemente son insolubles en agua salada. Además, las pinturas pueden contener materiales como colofonia para posibilitar una liberación dirigida de los principios activos. Las pinturas pueden contener además plastificantes, agentes modificadores que influyen en las propiedades reológicas, así como otros componentes convencionales. También pueden incorporarse los compuestos según la invención o las mezclas anteriores a sistemas antiincrustantes autolimpiantes.

55 Los principios activos son adecuados también para combatir animales nocivos, particularmente insectos, arácnidos y ácaros, que aparecen en espacios cerrados como, por ejemplo, viviendas, fábricas, oficinas, cubículos de vehículos, entre otros. Pueden usarse para combatir plagas solos o en combinación con otros principios activos y coadyuvantes en productos insecticidas domésticos. Son eficaces frente a especies sensibles y resistentes, así como frente a todos los 60 estados de desarrollo. Pertenecen a estas plagas:

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

65 Del orden de los *Acarina*, por ejemplo, *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* ssp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagooides pteronissimus*, *Dermatophagooides farinae*.

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

ES 2 346 039 T3

- Del orden de los *Opiniones*, por ejemplo, *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.
- 5 Del orden de los *Isopoda*, por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.
- Del orden de los *Diplopoda*, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus spp.*.
- 10 Del orden de los *Chilopoda*, por ejemplo, *Geophilus spp.*.
- Del orden de los *Zygentoma*, por ejemplo, *Ctenolepisma spp.*, *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.
- 15 Del orden de los *Blattaria*, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora spp.*, *Parcoblatta spp.*, *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.
- 20 15 Del orden de los *Saltatoria*, por ejemplo, *Acheta domesticus*.
- Del orden de los *Dermoptera*, por ejemplo, *Forficula auricularia*.
- 25 20 Del orden de los *Isoptera*, por ejemplo, *Kalotermes spp.*, *Reticulitermes spp.*
- 30 Del orden de los *Psocoptera*, por ejemplo, *Lepinatus spp.*, *Liposcelis spp.*
- Del orden de los *Coleoptera*, por ejemplo, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Dermestes spp.*, *Latheticus oryzae*, *Neocrobia spp.*, *Ptinus spp.*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.
- 35 Del orden de los *Diptera*, por ejemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Chrysosoma pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila spp.*, *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus spp.*, *Sarcophaga carnaria*, *Simulium spp.*, *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.
- 40 Del orden de los *Lepidoptera*, por ejemplo, *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.
- 45 35 Del orden de los *Siphonaptera*, por ejemplo, *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.
- 50 Del orden de los *Hymenoptera*, por ejemplo, *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula spp.*, *Tetramorium caespitum*.
- 55 Del orden de los *Anoplura*, por ejemplo, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.
- 60 Del orden de los *Heteroptera*, por ejemplo, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.
- 55 La aplicación en el campo de los insecticidas domésticos se realiza solo o en combinación con otros principios activos adecuados como ésteres de ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, reguladores del crecimiento o principios activos de otras clases de insecticidas conocidos.
- 65 50 La aplicación se realiza en aerosoles, pulverizadores sin presión, por ejemplo, pulverizadores de bombeo y atomización, nebulizadores automáticos, nebulizadores, espumas, geles, productos de vaporización con placas vaporizadoras de celulosa o plástico, vaporizadores de líquido, vaporizadores de gel y membrana, vaporizadores con propulsores, sistemas de vaporización sin energía o pasivos, papeles antipolillas, saquitos antipolillas y geles antipolillas, en forma de gránulos o polvos, en cebos dispersados o trampas con cebo.
- 70 55 Los principios activos según la invención pueden usarse como defoliantes, desecantes, agentes herbicidas y particularmente como agentes herbicidas de malas hierbas. Se entiende como malas hierbas en el sentido amplio todas las plantas que crecen en lugares donde son indeseadas. Que la sustancia según la invención actúe como herbicida total o selectivo depende esencialmente de la cantidad empleada.
- 75 60 Los principios activos según la invención pueden usarse, por ejemplo, en las siguientes plantas:
- Malas hierbas dicotiledóneas de los géneros: *Abutilon*, *Amaranthus*, *Ambrosia*, *Anoda*, *Anthemis*, *Aphanes*, *Atriplex*, *Bellis*, *Bidens*, *Capsella*, *Carduus*, *Cassia*, *Centaurea*, *Chenopodium*, *Cirsium*, *Convolvulus*, *Datura*, *Desmodium*, *Emex*, *Erysimum*, *Euphorbia*, *Galeopsis*, *Galinsoga*, *Galium*, *Hibiscus*, *Ipomoea*, *Kochia*, *Lamium*, *Lepidium*, *Lindernia*, *Matricaria*, *Mentha*, *Mercurialis*, *Mullugo*, *Myosotis*, *Papaver*, *Pharbitis*, *Plantago*, *Polygonum*, *Portulaca*, *Ranunculus*, *Raphanus*, *Rorippa*, *Rotala*, *Rumex*, *Salsola*, *Senecio*, *Sesbania*, *Sida*, *Sinapis*, *Solanum*, *Sonchus*, *Sphenoclea*, *Stellaria*, *Taraxacum*, *Thlaspi*, *Trifolium*, *Urtica*, *Veronica*, *Viola*, *Xanthium*.

Cultivos dicotiledóneos de los géneros: *Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.*

5 Malas hierbas monocotiledóneas de los géneros: *Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Bracharia, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.*

10 Cultivos monocotiledóneos de los géneros: *Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.*

El uso de los principios activos según la invención no está limitado en modo alguno a estos géneros, sino que se extiende de igual manera también a otras plantas.

15 Los principios activos según la invención son adecuados, dependiendo de la concentración, para el combate total de malas hierbas, por ejemplo en instalaciones industriales y de ferrocarriles y en caminos y lugares con y sin vegetación. Pueden utilizarse igualmente los principios activos según la invención para combatir malas hierbas en cultivos permanentes, por ejemplo, bosques, instalaciones de maderas ornamentales, frutos, vino, cítricos, nueces, plátanos, café, té, goma, aceite de palma, cacao, bayas y lúpulo, en céspedes ornamentales y deportivos y pastos, así como para 20 el combate selectivo de malas hierbas en cultivos anuales.

25 Los compuestos según la invención muestran una fuerte actividad herbicida y un amplio espectro de efecto con la aplicación sobre el suelo y sobre partes de planta aéreas. Son adecuados a cierta escala también para el combate selectivo de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en cultivos monocotiledóneos y dicotiledóneos, así como en procedimientos pre- y postemergencia.

30 Los principios activos según la invención pueden usarse también a determinadas concentraciones o cantidades de aplicación para combatir animales nocivos y enfermedades vegetales por hongos o bacterias. Pueden utilizarse dado el caso también como productos intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.

35 Según la invención, pueden tratarse todas las plantas y partes de planta. Por plantas se entiende, en este momento, todas las plantas y poblaciones de plantas como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluyendo plantas de cultivo de aparición natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo las variedades de plantas protegibles por el derecho de protección de especies o las variedades de plantas no protegibles. Por partes de planta debe entenderse todas las partes y órganos de la planta aéreas y subterráneas, como brote, hoja, flor y raíz, citándose por ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos frutales, frutos y semillas, así como 40 raíces, tubérculos y rizomas. Pertenecen a las partes de planta también productos de cosecha, así como material de reproducción vegetativa y generativa, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

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

50 Como ya se ha mencionado anteriormente, pueden tratarse según la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferida, se tratan especies de plantas y variedades de plantas de origen silvestre u obtenidas mediante procedimientos de cultivo biológico convencional, como cruzamiento o fusión de protoplastos, así como sus partes. En una forma de realización preferida adicional, se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas que 55 se han obtenido mediante procedimientos de ingeniería genética dado el caso en combinación con procedimientos convencionales (organismos modificados genéticamente) y sus partes. Los términos "partes" o "partes de plantas" o "partes de planta" se han ilustrado anteriormente.

55 Con especial preferencia, se tratan plantas según la invención de las variedades de plantas respectivamente comerciales o que se encuentran en uso.

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

Pertenecen a las plantas o variedades de plantas transgénicas preferidas según la invención para tratar (obtenidas por ingeniería genética) todas las plantas que mediante la modificación por ingeniería genética han obtenido material genético que confiere a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas (“rasgos”). Son ejemplos de dichas propiedades mejor crecimiento de planta, tolerancia elevada frente a temperaturas altas o bajas, tolerancia aumentada 5 frente a la sequía o frente al contenido de sales de agua o suelo, rendimiento de floración elevado, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha. Son ejemplos adicionales y especialmente destacados de dichas propiedades una defensa elevada de las plantas frente a 10 animales nocivos y microbianas, como frente a insectos, ácaros, hongos, bacterias y/o virus fitopatógenos, así como una tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas, se citan las plantas de cultivo importantes como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, algodón, colza, así como plantas frutales (con los frutos manzana, pera, frutos cítricos y uvas de vino), siendo especialmente destacadas maíz, soja, patata, algodón y colza. Como propiedades (“rasgos”), se destacan especialmente la defensa elevada 15 de las plantas frente a insectos mediante toxinas generadas en las plantas, particularmente aquellas que se producen en las plantas mediante el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo, mediante los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF, así como sus combinaciones) (en adelante, “plantas Bt”). Como propiedades (“rasgos”), se destacan también especialmente la tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo, imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo, gen “PAT”). Los genes que confieren las propiedades respectivamente deseadas (“rasgos”) 20 pueden aparecer también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de “plantas Bt”, se citan variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja, que se comercializan con las denominaciones comerciales YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo, maíz), StarLink® (por ejemplo, maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas, se citan variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan con 25 las denominaciones comerciales Roundup Ready® (tolerancia frente a glifosato, por ejemplo, maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia frente a fosfinotricina, por ejemplo, colza), IMI® (tolerancia frente a imidazolinonas) y STS® (tolerancia frente a sulfonilureas, por ejemplo, maíz). Como plantas resistentes a herbicidas (cultivadas convencionalmente con tolerancia a herbicidas), se mencionan también las variedades comercializadas con la referencia Clearfield® (por ejemplo, maíz). Por supuesto, estas indicaciones son válidas también para las variedades de plantas 30 desarrolladas en el futuro o presentes en el mercado futuro con estas u otras propiedades genéticas desarrolladas en el futuro (“rasgos”).

Las plantas citadas pueden tratarse de forma especialmente ventajosa según la invención con los compuestos de fórmula (I). Los intervalos preferidos dados anteriormente en los principios activos son también válidos para el tratamiento 35 de estas plantas. Se destaca especialmente el tratamiento de plantas con las mezclas indicadas especialmente en el presente texto.

Los principios activos pueden transferirse a las formulaciones habituales, como disoluciones, emulsiones, polvos para pulverización, suspensiones, polvos, productos para espolvorear, pastas, polvos solubles, gránulos, concentrados 40 de suspensión-emulsión, sustancias naturales impregnadas con principio activo y sustancias sintéticas impregnadas con principio activo, así como microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

Estas formulaciones se preparan de modo conocido, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos con agentes diluyentes, a saber disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, usando dado el caso agentes tensioactivos, a saber emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. 45

En el caso de empleo de agua como agente diluyente, pueden usarse también, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se tienen esencialmente en cuenta: compuestos aromáticos como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados como 50 clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes polares fuertes como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, así como agua.

55 Se tienen en cuenta como vehículos sólidos: por ejemplo, sales de amonio y polvos de roca naturales como caolines, arcillas, talco, cretas, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos de roca sintéticos como sílice altamente dispersada, óxido de aluminio y silicatos; como vehículos sólidos para gránulos se tienen en cuenta, por ejemplo, rocas fracturadas y fraccionadas naturales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, así como gránulos de material orgánico como serrín, cortezas 60 de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes se tienen en cuenta, por ejemplo, emulsionantes no ionogénicos y aniónicos como polioxietileno-éster de ácido graso, polioxietileno-alcohol graso-éter, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléter, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, así como hidrolizados de albúmina; se tienen en cuenta como dispersantes, por ejemplo, lejías de lignina-sulfito y metilcelulosa.

65 Pueden usarse en las formulaciones adhesivos como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en forma de polvo, grano o látex, como goma arábiga, polí(alcohol vinílico), polí(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Pueden ser otros aditivos aceites minerales y vegetales.

ES 2 346 039 T3

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

5 Las formulaciones contienen en general entre 0,1 y 95% en peso de principio activo, preferiblemente entre 0,5 y 90%.

10 Los principios activos según la invención pueden usarse como tales o en sus formulaciones, también mezclados con herbicidas conocidos y/o con sustancias que mejoran la tolerancia de las plantas de cultivo (“protectores”) para combatir malas hierbas, siendo posible formulaciones preparadas o mezclas en tanque. Es decir, son también posibles mezclas con agentes para combatir malas hierbas que contienen uno o varios herbicidas conocidos y un protector.

Se tienen en cuenta para las mezclas herbicidas conocidos, por ejemplo:

15 acetoclor, acifluorfén (de sodio), aclonifeno, alaclor, aloxidim (de sodio), ametrina, amicarbazona, amidoclor, amidosulfurón, anilofos, asulam, atrazina, azafenidina, azimsulfurón, BAS-662H, beflubutamida, benazolina (etilo), benfuresato, bensulfurón (metilo), bentazona, benzofendizona, benzobiciclón, benzofenap, benzoilprop (etilo), bialafos, bifenox, bispiribac (de sodio), bromobutida, bromofenoxim, bromoxinilo, butaclor, butafenacilo (alilo), butroxidim, butilato, cafenstrol, caloxidim, carbetamida, carfentrazona (etilo), clometoxifeno, clorambén, cloridazona, clorimurón (etilo), clornitrofeno, clorsulfurón, clortolurón, cinidón (etilo), cinmetalina, cinosulfurón, clefoxidim, cletodim, cldinaprop (propargilo), clomazona, clomeprop, clopiralida, clopirasulfurón (metilo), cloransulam (metilo), cumilurón, cianazina, cibutrina, cicloato, ciclosulfamurón, cicloxicidim, cihalofop (butilo), 2,4-D, 2,4-DB, desmedifam, dialato, dicamba, diclorprop (P), diclofop (metilo), diclosulam, dietatilo (etilo), difenzocuat, diflufenicán, diflufenzopir, difurón, dimepiperato, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dimexiflam, dinitramina, difenamida, dicuat, ditiopir, diurón, dimrón, epropodán, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfurón (metilo), etofumesato, etoxifeno, etoxisulfurón, etobenzanida, fenoxaprop (P-etilo), fentrazamida, flamprop (isopropilo, isopropilo-L, metilo), flazasulfurón, florasulam, fluazifop (P-butilo), fluazolato, flucarbazona (de sodio), flufenacet, flumetsulam, flumiclorac (pentilo), flumioxazina, flumipropina, flumetsulam, fluometurón, fluorocloridona, fluoroglicofeno (etilo), flupoxam, flupropacilo, flurpirsulfurón (metilo, de sodio), flurenol (butilo), fluridona, fluroxipir (butoxipropilo, meptilo), flurprimidol, flurtamona, flutiacet (metilo), flutiamida, fomesafeno, foramsulfurón, glufosinato (de amonio), glifosato (de isopropilamonio), halosafeno, haloxyfop (etoxietilo, P-metilo), hexazinona, imazametabenz (metilo), imazametapir, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina, imazetapir, imazosulfurón, yodosulfurón (metilo, de sodio), ioxinilo, isopropalina, isoproturón, isourón, isoxabén, isoxaclortol, isoxaflutol, isoxapirifop, lactofeno, lenacilo, linurón, MCPA, mecoprop, mefenacet, mesotriona, metamitrona, metazaclor, metabenzotiazurón, metobenzurón, metobromurón, (alfa) metolaclor, metosulam, metoxurón, metribuzina, metsulfurón (metilo), molinato, monolinurón, naproanilida, napropamida, neburón, nicosulfurón, norflurazón, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, oxadiazón, oxasulfurón, oxaziclomeftona, oxi-fluorfén, paracuat, ácido pelargónico, pendimetalina, pendralina, pentoaxazona, fenmedifam, picolinafeno, piperofos, pretilaclor, primisulfurón (metilo), profluazol, prometrina, propaclor, propanilo, propaquizafop, propisoclor, propoxi-carbazona (de sodio), propizamida, prosulfocarb, prosulfurón, piraflufén (etilo), pirazogilo, pirazolato, pirazosulfurón (etilo), pirazoxifén, piribenzoxim, piributicarb, piridato, piridatol, piriftalida, piriminobac (metilo), piritiobac (de sodio), quinclorac, quinmerac, quinoclamina, quizalofop (P-etilo, P-tefurilo), rimsulfurón, setoxidim, simazina, simetrina, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometurón (metilo), sulfosato, sulfosulfurón, tebutam, tebutiurón, tepraloxidim, terbutilazina, terbutrina, tenilclor, tiafluamida, tiazopir, tidiazimina, tifensulfurón (metilo), tiobencarb, tiocarbazilo, tralcoxicidim, trialato, triasulfurón, tribenurón (metilo), triclopir, tridifano, trifluralina, trifloxisulfurón, triflusulfurón (metilo), tritosulfurón.

También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematicidas, sustancias protectoras frente a los daños por aves, nutrientes vegetales y agentes mejorantes de la estructura del suelo.

50 Los principios activos pueden emplearse como tales, en forma de sus formulaciones o de formas de aplicación preparadas mediante dilución adicional a partir de ellas, como disoluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y gránulos listos para uso. La aplicación se efectúa de manera habitual, por ejemplo, mediante vertido, pulverización, atomización o dispersión.

55 Los principios activos según la invención pueden aplicarse tanto antes como después de la emergencia de las plantas. Pueden introducirse también en el suelo antes de la siembra.

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

Se deduce la preparación y el uso de los principios activos según la invención a partir de los siguientes ejemplos.

Ejemplos de preparación**Ejemplo I-1-a-1**

5

10

15

Se añaden gota a gota 7,4 g del compuesto según el ejemplo n-1 disuelto en 1 ml de DMF anhidra a 6,5 g de *terc*-butilato de potasio en 25 ml de dimetilformamida anhidra (DMF) a 60°C y se sigue agitando con control de cromatografía en capa fina. Después de la terminación de la reacción, se añaden 170 ml de agua con hielo, se acidifica a pH 2 con ácido clorhídrico conc. a 0°C a 10°C, se separa por filtración con succión y se lava después con agua con hielo. Se purifica por cromatografía el residuo en gel de sílice con cloruro de metileno/metanol 9:1 como fase móvil.

Rendimiento: 3,90 g (58,00% del teórico), P.f. 199°C.

25

30

35

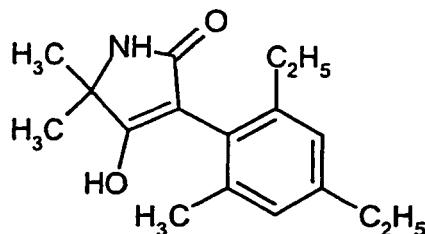
40

45

50

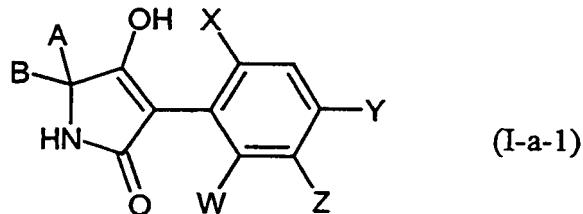
55

60



ES 2 346 039 T3

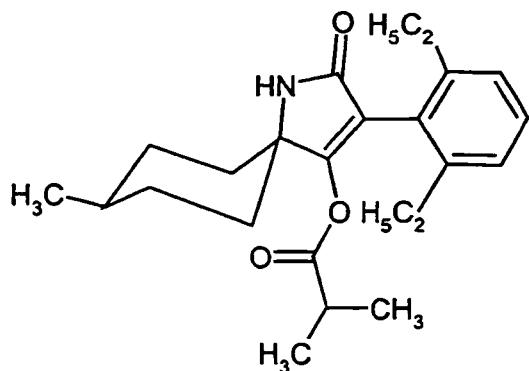
Análogamente al ejemplo (I-1-a-1) y según los datos generales para la preparación, se obtuvieron los siguientes compuestos de fórmula (I-a-1)



	Nº de ejemplo	W	X	Y	Z	A	B	P.f., °C	Isómero
15	I-1-a-2	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		154	β
20	I-1-a-3	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		225	β
25	I-1-a-4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	C _{H3}	200	-
30	I-1-a-5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		115	β
35	I-1-a-6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		222	β
40	I-1-a-7	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>230	β
45	I-1-a-8	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	>220	
50	I-1-a-9	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		114	β
55	I-1-a-10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		>220	β
60	I-1-a-11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		>220	-
65	I-1-a-12	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	109	-
	I-1-a-13	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		216	β
	I-1-a-14	H	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	160	
	I-1-a-15	H	CH ₃	H	C ₃ H ₇	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		197	β
	I-1-a-16	H	CH ₃	H	C ₃ H ₇	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		193	β
	I-1-a-17	H	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		233	β
	I-1-a-18	H	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		184	β
	I-1-a-19	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		156	β
	I-1-a-20	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		168	β
	I-1-a-21	CH ₃	CH ₃	-C≡CH	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		127	β
	I-1-a-22	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		211	β
	I-1-a-23	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		210	β
	I-1-a-24	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		>220	-
	I-1-a-25	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	192	-
	I-1-a-26	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -		181	β
	I-1-a-27	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		222	β
	I-1-a-28	CH ₃	CH ₃	CH=CH ₂	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		278	β
	I-1-a-29	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		268	β
	I-1-a-30	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		248	α

Ejemplo I-1-b-1

5



10

15

20

25

Se calientan a reflujo 2,5 g del compuesto I-1-a-10 en 50 ml de acetato de etilo anhídrico con 1,7 ml de trietilamina, se añaden gota a gota 1,3 ml de cloruro del ácido isobutírico en 5 ml de acetato de etilo anhídrico y se agita a reflujo con control de cromatografía en capa fina. Se separa el disolvente por destilación y se recoge el residuo en cloruro de metileno, se lava con 50 ml de NaOH 0,5 N, se seca y se evapora en rotavapor. Se recristaliza a continuación el residuo con metil-*terc*-butileter (MTB-éter)/n-hexano.

30

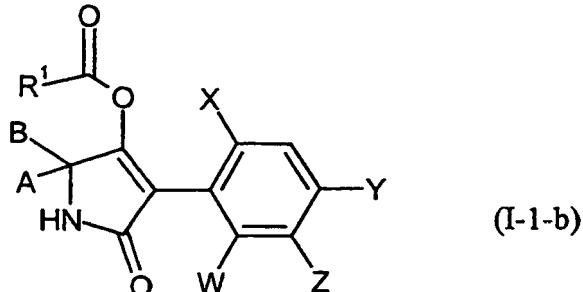
Rendimiento: 2 g (65% del teórico), P.f. 209°C.

35

Análogamente al ejemplo (I-1-b-1) y según los datos generales para la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-1-b)

40

45



50

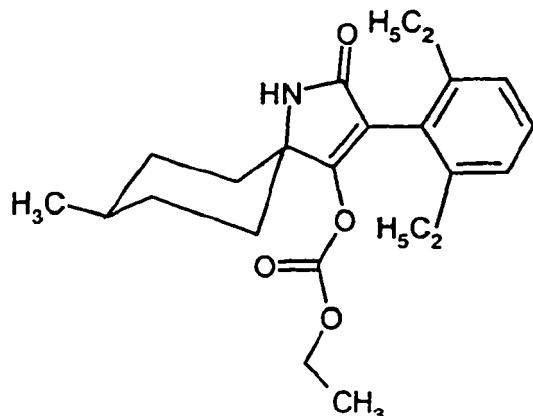
55

Nº de ejemplo	W	X	Y	Z	A	B	R ¹	P.f., °C	Isómero
I-1-b-2	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	145	-
I-1-b-3	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	135	β	
I-1-b-4	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	H ₅ C ₂ -O-CH ₂ -	76	-
I-1-b-5	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇	201	β	
I-1-b-6	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₄ H ₉	215	β	
I-1-b-7	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇	190	-	

60

65

Ejemplo I-1-c-1

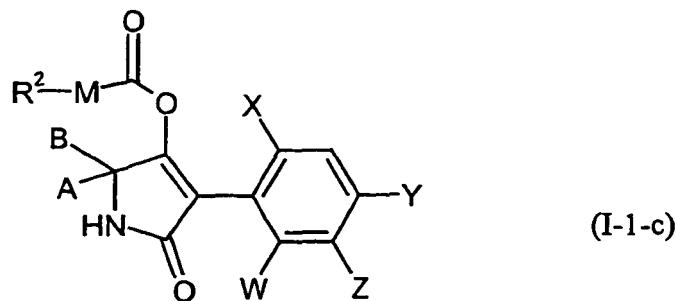


20

25 Se disponen 2,51 g del compuesto de fórmula I-1-a-10 y 1,2 ml de trietilamina. Se añaden gota a gota a 0°C a 10°C 0,8 ml de éster etílico del ácido clorofórmico en 5 ml de diclorometano anhidro y se agita a temperatura ambiente con control de chromatografía en capa fina. Se lava con NaOH 0,5 N, se seca y se separa el disolvente por destilación. Se recristaliza el residuo con metil-*terc*-butiléter/n-hexano.

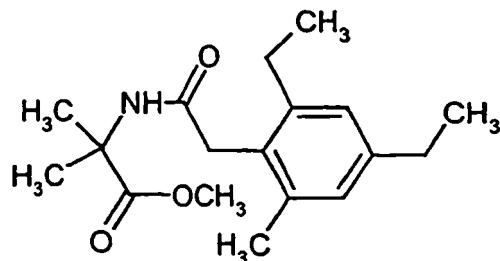
Rendimiento: 1,1 g (30% del teórico), P.f. 178°C.

30 Análogamente al ejemplo (I-1-c-1) y según los datos generales para la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-1-c)



	Nº de ejemplo	W	X	Y	Z	A	B	M	R ²	P.f., °C	Isómero
50	I-1-c-2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	O	C ₂ H ₅	194	β	
	I-1-c-3	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	O	C ₂ H ₅	119	-
	I-1-c-4	CH ₃	CH ₃	-C≡CH	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	C ₂ H ₅	171	β	
	I-1-c-5	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	O	i-C ₄ H ₉	155	β	
	I-1-c-6	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	O	C ₂ H ₅	215	-	
	I-1-c-7	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂	O	C ₂ H ₅	137	β	
	I-1-c-8	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂	O	C ₂ H ₅	168	β	

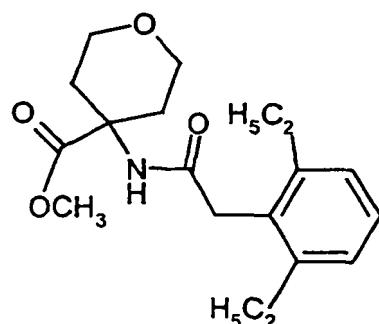
Ejemplo II-1



20 Se agitan 7,5 g de ácido 2,4-dietil-6-metilfenilacético y 9,2 ml de cloruro de tionilo a 80°C hasta que termina el desprendimiento de gases. Se separa por destilación el cloruro de tionilo en exceso y se recoge el residuo en 30 ml de THF secado. Se añade gota a gota esta disolución a 0°C a 10°C a 12,3 g de éster metílico del ácido 2-amino-2-metilpropanoico en 320 ml de THF secado, que se mezcla con 24,6 ml de trietilamina y se agita durante 1 h a temperatura ambiente. Se evapora entonces en rotavapor esta disolución, se recoge en cloruro de metileno y HCl 1 N, se extrae, se seca y se evapora en rotavapor. Se recristaliza el residuo con MTB-éter/n-hexano.

25 Rendimiento: 8,07 g (66% del teórico), P.f. 120 a 122°C.

Ejemplo II-11



45 Se añaden 10,3 g del compuesto según el ejemplo XXVII-1 en forma de suspensión en 110 ml de cloruro de metileno a una temperatura interna de 30°C a 40°C a 16,9 g de ácido sulfúrico concentrado y se agita durante 2 h. Se añaden gota a gota 23 ml de metanol secado y se agita a 40°C a 70°C durante 6 h. Se añade la disolución a 0,18 kg de hielo, se extrae con cloruro de metileno y se lava con una disolución de NaHCO3. Se seca, se evapora en rotavapor y se recristaliza el residuo con MTB-éter/n-hexano.

50 Rendimiento: 8,7 g (76% del teórico), p.f.: 137°C.

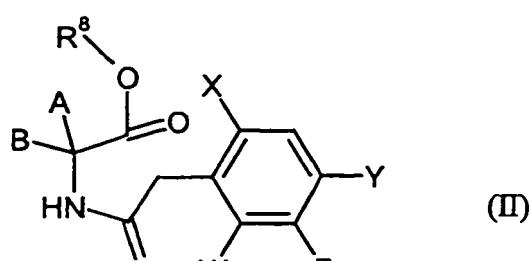
55

60

65

ES 2 346 039 T3

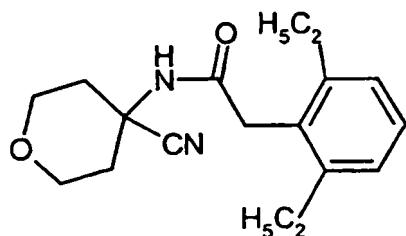
Análogamente al ejemplo (II-1) y según los datos generales para preparación, se obtuvieron los siguientes compuestos de fórmula (II)



Nº de ejemplo	W	X	Y	Z	A	B	R ⁸	P.f., °C	Isómero
II-2	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	169		β
II-3	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	94		β
II-4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	109	-
II-5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	141		β
II-6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	165		β
II-7	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	112		β
II-8	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	126	-
II-9	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	101		β
II-10	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	108		β
II-11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	137		-
II-12	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	102	-
II-13	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	169		β
II-14	H	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	CH ₃	93	-
II-15	H	CH ₃	H	C ₃ H ₇	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	112		β
II-16	H	CH ₃	H	C ₃ H ₇	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	71		β
II-17	H	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	69		β
II-18	H	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	61		β
II-19	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	151		β
II-20	H	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	123		β
II-21	CH ₃	CH ₃	-C≡CH	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	141		β
II-22	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	98		β
II-23	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	149		β
II-24	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	164		-
II-25	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	141	-
II-26	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ -	CH ₃	103		β
II-27	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂	CH ₃	Öl		β
II-28	CH ₃	CH ₃	CH=CH ₂	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂	CH ₃	234		β
II-29	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂	CH ₃	140		β

Ejemplo XXVII-1

5



10

15 Se agitan 7,68 g de ácido 2,4-dietil-6-metilfenilacético y 9,1 ml de cloruro de tionilo a 80°C hasta que termina el desprendimiento de gases. Se separa por destilación el cloruro de tionilo en exceso y se recoge el residuo en 40 ml de tolueno secado. Se añade gota a gota esta disolución a 0°C a 10°C a 9 g de 4-amino-4-cianotetrahidropirano en 80 ml de THF secado, que se mezcla con 6,2 ml de trietilamina, y se agita durante 1 h a temperatura ambiente. Se evapora entonces la disolución en rotavapor, se recoge en HCl 1 N en cloruro de metileno, se seca y se evapora en rotavapor.

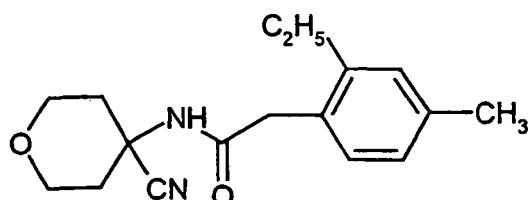
20 Se recristaliza el residuo con MTB-éter/n-hexano.

Rendimiento: 10,3 g (85% del teórico), P.f. 155°C.

25 Análogamente al ejemplo XXVII-1, se obtiene el ejemplo XXVII-2 de p.f. 142°C.

25

30

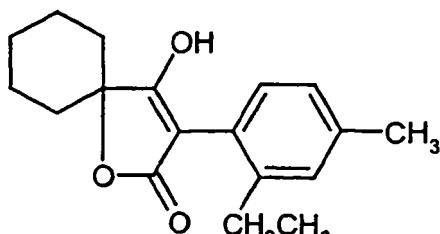


35

Ejemplo I-2-a-1

40

45



50

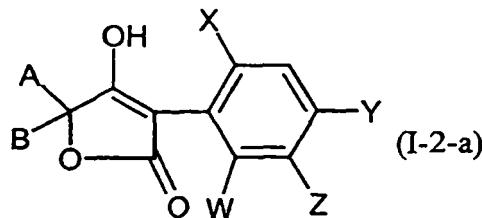
55 Se añaden gota a gota 16,6 g del compuesto según el ejemplo III-1 disuelto en 50 ml de DMF anhidra a 8,4 g de *terc*-butilato de potasio en 50 ml de DMF anhidra a 0°C a 10°C y se agita durante 8 h a temperatura ambiente. Después de terminada la reacción, se añaden gota a gota con enfriamiento con hielo 1000 ml de HCl 1 N y se agita durante 30 min. Se separa por filtración el sedimento, se lava con agua y se seca a vacío.

Rendimiento: 11,5 g (80% del teórico), P.f. 135°C.

60

65

Análogamente al ejemplo (I-2-a-1) y según los datos generales para preparación, se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-2-a)



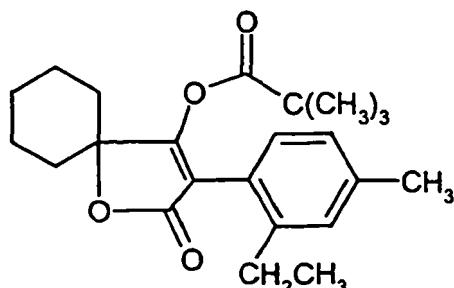
15

Nº de ejemplo	W	X	Y	Z	A	B	P.f., °C
I-2-a-2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		Öl
I-2-a-3	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₅ -		223-225
I-2-a-4	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		175-178
I-2-a-5	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -		Öl

20

25

Ejemplo I-2-b-1

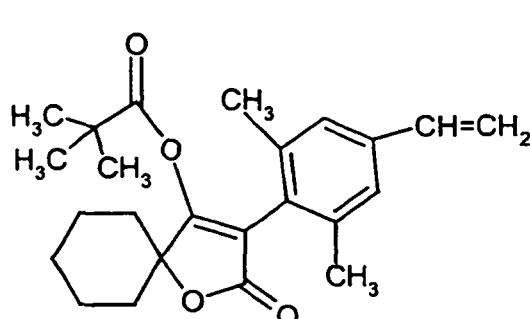


Se añaden 2,08 ml de trietilamina a 2,86 g del compuesto según el ejemplo I-2-a-1 disuelto en 40 ml de cloruro de metileno secado (CH₂Cl₂). A 0-10°C, se añaden 1,5 g de cloruro de pivaloílo en 10 ml de CH₂Cl₂ y se agita durante 20 h a temperatura ambiente.

45 Se lava la disolución de reacción en primer lugar con ácido cítrico al 10% y entonces con NaOH 1 N, se seca y se evapora en rotavapor y se agita el residuo con éter de petróleo.

Rendimiento: 2,2 g (60% d.t.), P.f. 110-112°C.

50 Ejemplo I-2-b-2



Se disponen 1,2 g (2,76 mmol) del compuesto según el ejemplo I-2-b-2 del documento WO 97/02243 en 20 ml de tolueno, se añaden 3,5 g (11 mmol) de tributilvinilestanio, 133 mg (0,11 mmol) de Pd(PPh₃)₄ y dos cristales de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilcresol, se calienta a reflujo la mezcla durante una noche y a continuación se evapora en rotavapor.

ES 2 346 039 T3

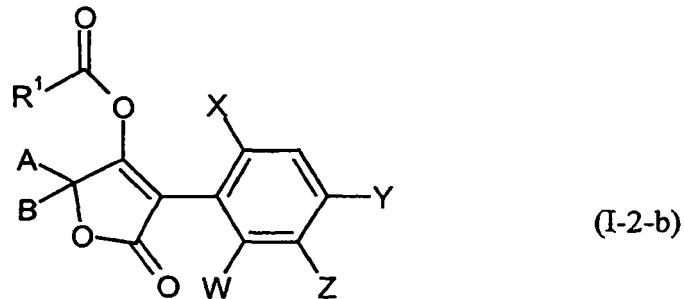
Para la purificación, se somete a cromatografía en gel de sílice la mezcla bruta, eluyendo en primer lugar con ciclohexano los compuestos de estaño en exceso y a continuación el producto mediante cambio de la fase móvil a ciclohexano/acetato de etilo (2:1). Se realizó otra purificación mediante trituración del producto bruto con éter de petróleo.

5

Rendimiento: 0,46 g (44% d.t.) de cristales incoloros de P.f. 152-155°C.

Análogamente a los ejemplos (I-2-b-1) y (I-2-b-2) y según los datos generales para la preparación, se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-2-b).

10



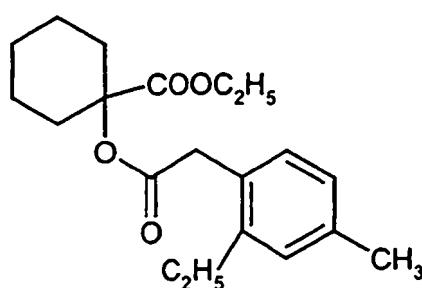
25

Nº de ejemplo	W	X	Y	Z	A B	R ¹	P.f., °C
I-2-b-3	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉ -CH ₂	162-164
I-2-b-4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉	Öl
I-2-b-5	CH ₃	CH ₃	CH=CH ₂	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉	158-160
I-2-b-6	CH ₃	CH ₃	CH=CH ₂	H	-(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉	143-145
I-2-b-7	CH ₃	CH ₃	CH=CH ₂	H		t-C ₄ H ₉	155-157
I-2-b-8	CH ₃	CH=CH ₂	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉	145
I-2-b-9	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₅ -	t-C ₄ H ₉	96-98
I-2-b-10	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	t-C ₄ H ₉	90-93
I-2-b-11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	H ₅ C ₂ -CHCH ₃ -	Öl
I-2-b-12	H	CH ₃	CH=CH ₂	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	s-C ₄ H ₉	Öl
I-2-b-13	H	CH=CH ₂	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ -	i-C ₃ H ₇	Öl

50

Ejemplo III-1

55



60

65

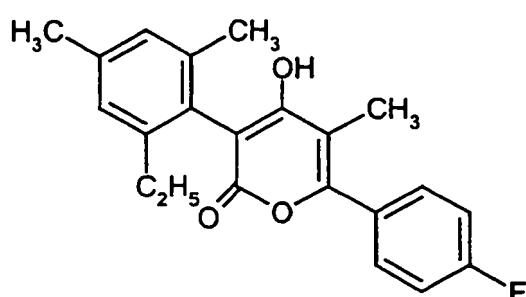
ES 2 346 039 T3

Se agitan 8,9 g de ácido 2-etil-4-metilfenilacético en 50 ml de tolueno seco y 7,3 ml de cloruro de tionilo a 80°C hasta que termina el desprendimiento de gases. Se separa por destilación el cloruro de tionilo en exceso y se recoge el residuo en 30 ml de tolueno seco. Se añade gota a gota esta disolución a 0-10°C a 8,6 g de ácido 1-hidroxiciclohexanocarboxílico en 5 ml de tolueno seco y se agita durante 8 h a reflujo. Se evapora entonces la disolución en rotavapor.

5 Rendimiento: 16,6 g (99% del teórico).

10 Se utiliza el residuo sin más purificación en la condensación hasta el ejemplo I-2-a-1.

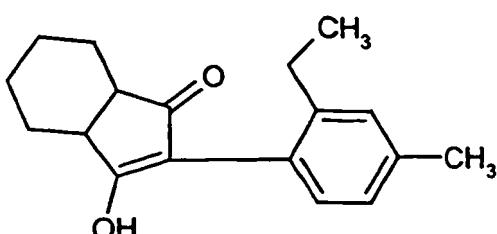
Ejemplo I-4-a-1



30 Se disponen 2,4 g de 2-etil-4,6-dimetil-2-fenilclorocarbonilceteno en 30 ml de xileno abs. y se añaden gota a gota 1,5 g de 4-fluoropropiofenona en 20 ml de xileno abs. Se calienta durante 8 horas a reflujo. Se lava la disolución de xileno con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se evapora a vacío. Se realiza la purificación cromatográfica en gel de sílice con tolueno/etanol 20:1 como agente de elución.

35 Rendimiento: 1 g (28% del teórico) de P.f. 161-162°C.

Ejemplo I-6-a-1



50 Se disponen 5,3 g del compuesto según el ejemplo VIII-1 en 50 ml de DMF secada, se mezcla con 2,95 g de *terc*-butilato de potasio y se calienta durante 1 h a 60°C.

55 Se mezcla la disolución de reacción con 100 ml de HCl 1 N, se extrae con CH2Cl2, se seca la fase orgánica y se concentra. Se purifica por cromatografía en columna el residuo (ciclohexano:acetato de etilo 5:1).

Rendimiento: 2,35 g (49% d.t.), P.f. 148°C.

60

65

Ejemplo I-6-b-1

5

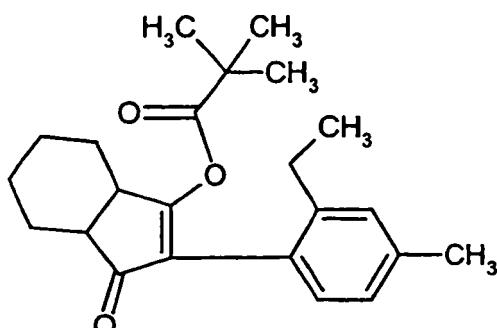
10

15

20

25

30



Se dispone 1 g del compuesto según el ejemplo I-6-a-1 en 20 ml de cloruro de metileno secado, se mezcla con 0,77 ml de trietilamina. Se disuelven 0,68 ml de cloruro de pivaloilo en 1 ml de cloruro de metileno, se añaden gota a gota con enfriamiento con hielo y se agita durante 2 h a temperatura ambiente.

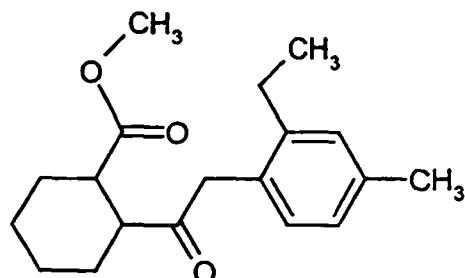
Se extrae la disolución de reacción dos veces con disolución de ácido cítrico al 10% y se lava la fase orgánica dos veces con NaOH 1 N, se seca y se concentra.

Rendimiento: 1,2 g (92% d.t.) de aceite.

RMN-¹H (500 MHz, CDCl₃): δ = 1,1 (s, 9H, -C(CH₃)₂), 2,31 (s, 3H, Ar-CH₃); 2,45 (c, 2H, Ar-CH₂-CH₃) ppm.

35

40



45

Se disponen 22,8 g de producto bruto del ejemplo XXXIV-1 en 200 ml de acetona secada, se mezclan con 10,9 g de carbonato de potasio y se añaden gota a gota 33,6 g (14,75 ml) de yoduro de metilo. Se agita durante 16 h a reflujo.

Se separa por destilación el disolvente y se purifica por cromatografía en columna el residuo (cloruro de metileno/éter de petróleo 8:1).

50

Rendimiento: 3,5 g (30% d.t.) de aceite.

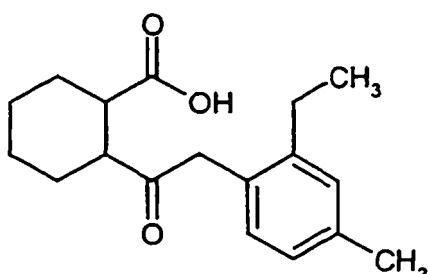
Se utiliza el producto directamente en la ciclación hasta el ejemplo I-6-a-1.

55

Ejemplo XXXIV-1

60

65



ES 2 346 039 T3

Se calientan a 100°C 11,2 g de éster monometílico del ácido ciclohexanodicarboxílico con 5,3 ml de cloruro de tionilo y una gota de DMF en 50 ml de tolueno secado, hasta que termina el desprendimiento de gases. Se concentra el disolvente.

5 Se añade a una disolución de 17,3 g de éster metílico del ácido 2-etyl-4-metilfenilacético en 20 ml de THF secado a -15°C una solución de 50 ml de solución de LDA en 100 ml de THF secado y se agita después durante 30 min a esta temperatura.

10 Se añade entonces gota a gota a -15°C una disolución del cloruro de ácido preparado recientemente anteriormente descrito a 15 ml de THF secado.

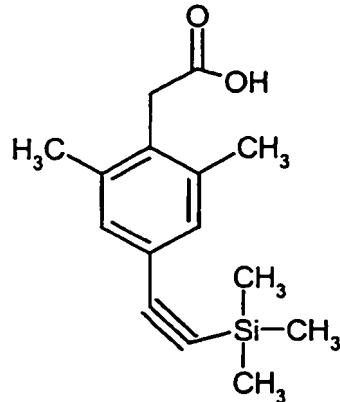
15 Se agita la preparación durante una hora a temperatura ambiente, se añaden entonces 150 ml de agua y 40 g de cloruro de amonio. Se extrae el producto intermedio con éter y se concentra la disolución. Se calienta el residuo a reflujo con 100 g de KOH y 330 ml de agua durante dos días.

15 Rendimiento: 23,70 g (91% d.t.) de aceite.

Ejemplo XXV-1

20

25



30

35

40

Se añaden gota a gota a temperatura ambiente 4,7 g de hidróxido de litio disuelto en 120 ml de agua a 26 g del compuesto según el ejemplo XXX-1 en 120 ml de THF y se agita durante 8 h a temperatura ambiente.

Se evapora en rotavapor la disolución de reacción, se mezcla con agua y se extrae con metil-*terc*-butiléter.

45 Se lleva la fase acuosa a pH 2 con ácido clorhídrico concentrado, se separa por filtración con succión el sedimento y se seca.

Rendimiento: 14 g (59% d.t.), P.f.: 156,3°C.

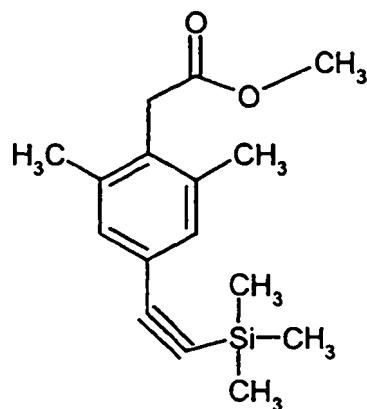
Ejemplo XXX-1

50

55

60

65



ES 2 346 039 T3

Se añaden gota a gota con agitación y atmósfera de argón a temperatura ambiente 0,27 g de yoduro de cobre (I), 0,745 g de trifenilfosfina, 1 g de dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio y a continuación 19,7 ml de trimetilsililacetileno a una disolución a 7,32 g del compuesto éster metílico del ácido 2,6-dimetil-4-bromofenilacético (según el ejemplo XXVI-1 del documento WO97/02243) en 70 ml de trietilamina.

5

Se sigue la reacción mediante cromatografía de gases.

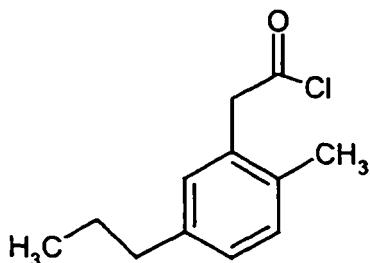
Se realiza la purificación por cromatografía en columna en gel de sílice con éter de petróleo/acetato de etilo, 20:1 como agente de elución.

10

Rendimiento: 6 g (73% d.t.).

Ejemplo XXII-1

15



30 Se agitan 39 g del compuesto según el ejemplo XXV-2 en 300 ml de cloruro de tionilo a 50°C hasta que termina el desprendimiento de gases.

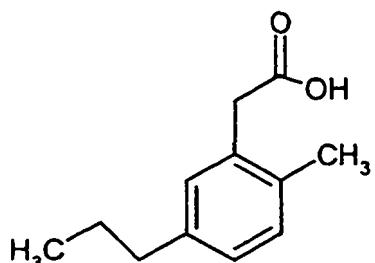
Se separa por destilación el cloruro de tionilo en exceso, se recoge el residuo en 30 ml de tolueno secado y se separa por destilación.

35

Rendimiento: 37 g (87% d.t.), P.f.: 90-92°C (0,005 kPa).

Ejemplo XXV-2

40



55 Se añaden 60 ml de etanol, 30 ml de agua y 25 g de hidróxido de potasio a 50 g del compuesto según el ejemplo XXX-2 y se calienta durante 5 h a reflujo.

Después de terminada la reacción, se separa el disolvente por destilación, se disuelve el residuo en agua y se ajusta a acidez el valor de pH con ácido clorhídrico conc. Se filtra con succión el sedimento, se lava y se seca.

60

Rendimiento: 41 g (93% d.t.).

65

Ejemplo XXX-2

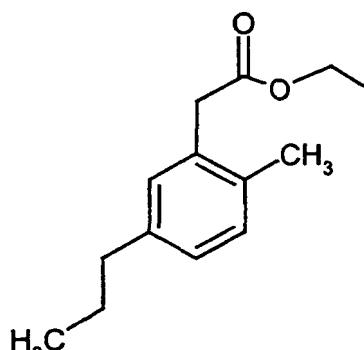
(Procedimiento (P))

5

10

15

20



25

Se disuelven 60 g del compuesto según el ejemplo XLII-1 en 600 ml de etanol, se mezclan con 50 ml de ácido clorhídrico concentrado y se añaden 5 g de Pd/C al 10%.

30

Se comprime hidrógeno a 120°C y 15.000 kPa en la mezcla de reacción.

Después de terminada la reacción, se filtra, se separa por destilación el disolvente, se disuelve el residuo en 300 ml de cloruro de metileno y se lava con agua, se seca y se concentra.

35

Rendimiento: 51 g (91% d.t.).

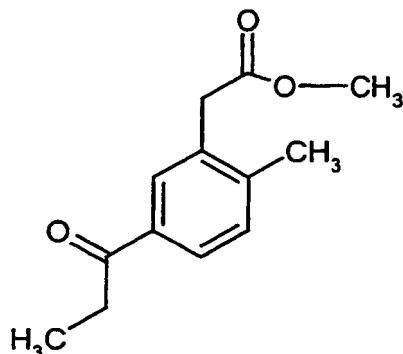
Ejemplo XLII-1

(Procedimiento (P))

40

45

50



55

60

Se disponen 200 g ml de carburo de azufre y 86,7 g de cloruro de aluminio. Se añaden gota a gota a 0°C 50 g de éster metílico del ácido metilfenilacético y 28,2 g de cloruro del ácido propiónico. Se agita la disolución 4 horas a reflujo.

Se añade a continuación la disolución a 1 kg de agua con hielo y se extrae con 500 ml de cloruro de metileno.

Se lava la fase orgánica con ácido clorhídrico al 10% y a continuación se lava con disolución de sosa, se seca y se concentra.

Rendimiento: 60 g (91% d.t.).

65

Ejemplo XXV-3

5

10

15

20

25

30

35

40

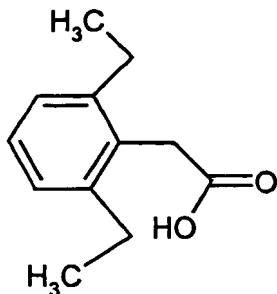
45

50

55

60

65



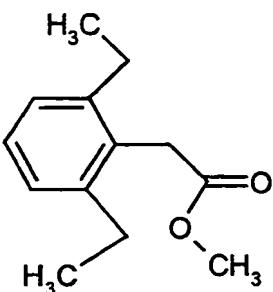
Se añaden 12,2 g de hidróxido de potasio a 30 g del compuesto según el ejemplo XXX-3 en 32 ml de metanol y 16 ml de agua y se agita durante 5 h a reflujo.

Se concentra la disolución y se recoge el residuo en agua, se lava con acetato de etilo y se ajusta el pH de la fase acuosa a 1 con HCl conc. Se separa por filtración con succión el sedimento, se lava y se seca.

Rendimiento: 25 g (99% d.t.), P.f. 55-56°C.

Ejemplo XXX-3

(Procedimiento Q)



Se disuelven 20,8 g del compuesto éster metílico del ácido 2,6-dietil-4-bromofenilacético (según el ejemplo XXVI-6 del documento WO 97/02243) en 100 ml de metanol. Se añaden 7,2 g de acetato de sodio y 2 g de hidróxido de paladio. A continuación, se hidrogena con hidrógeno a presión.

Después de terminada la reacción, se filtra la disolución y se concentra. Se recoge el residuo en cloruro de metileno, se lava con agua, se seca y se concentra.

Rendimiento: 12 g (77% d.t.).

Ejemplos de aplicación

Ejemplo A

Ensayo de *Myzus*

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso alquilaroliglicoléter

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

Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*), que se han infestado fuertemente con pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), mediante inmersión en el preparado de principio activo de la concentración deseada.

ES 2 346 039 T3

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

En este ensayo, los compuestos de los ejemplos de preparación I-2-a-4, I-2-b-5, I-2-b-6, I-1-a-6, I-1-c-4, I-4-a-1
5 muestran a una concentración de principio activo ejemplar de 1000 ppm una mortalidad de 100% después de 6 días.

Ejemplo B

10 Ensayo de Nephrotettix

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso alquilarilpoliglicoléter

15

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

20

Se tratan plántulas de arroz (*Oryza sativa*) mediante inmersión en el preparado de principio activo de la concentración deseada y se llenan con cicadela verde del arroz (*Nephrotettix cincticeps*) mientras las hojas siguen húmedas.

25

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

En este ensayo, los compuestos de los ejemplos de preparación I-2-b-9, I-2-a-4, I-1-a-9, I-1-a-8, I-1-a-2, I-1-a-1, I-1-a-3, I-4-a-1 muestran a una concentración de principio activo ejemplar de 1000 ppm una mortalidad de 100% después de 6 días.

30

Ejemplo C

35 Ensayo de larvas de Phaedon

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso alquilarilpoliglicoléter

40

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

45

Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*), que se han infestado fuertemente con larvas de escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*), mediante inmersión en el preparado de principio activo de la concentración deseada mientras las hojas siguen húmedas.

50

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

En este ensayo, los compuestos de los ejemplos de preparación I-2-a-3, I-2-b-8, I-2-b-6, I-1-a-2, I-1-a-3, I-1-a-21, I-4-a-1 muestran a una concentración de principio activo ejemplar de 1000 ppm una mortalidad de 100% después de 7 días.

55

Ejemplo D

60 Ensayo de Plutella

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso alquilarilpoliglicoléter

65

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

Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) mediante inmersión en el preparado de principio activo de la concentración deseada y se llenan con gusanos de la col (*Plutella xylostella*) mientras las hojas siguen húmedas.

Después del tiempo deseado, se determina la mortalidad en %. A este respecto, 100% significa que todos los gusanos habían muerto; 0% significa que ningún gusano había muerto.

En este ensayo, los compuestos de los ejemplos de preparación I-1-a-8, I-4-a-1 muestran a una concentración de principio activo ejemplar de 1000 ppm una mortalidad de 100% después de 7 días.

10 Ejemplo E

Ensayo de Spodoptera frugiperda

15 Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 1 parte en peso alquilarilpoliglicoléter

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

25 Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) mediante inmersión en el preparado de principio activo de la concentración deseada y se llenan con gusanos cogolleros (*Spodoptera frugiperda*) mientras las hojas siguen húmedas.

Después del tiempo deseado, se determina la mortalidad en %. A este respecto, 100% significa que todos los gusanos habían muerto; 0% significa que ningún gusano había muerto.

30 En este ensayo, el compuesto del ejemplo de preparación I-2-a-3 muestra a una concentración de principio activo ejemplar de 1000 ppm una mortalidad de 100% después de 7 días.

Ejemplo F

Ensayo de Tetranychus (resistente a OP/tratamiento por inmersión)

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida

40 Emulsionante: 1 parte en peso alquilarilpoliglicoléter

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

Se sumergen plantas de judía (*Phaseolus vulgaris*), que se han infestado fuertemente con todos los estados de araña roja (*Tetranychus urticae*), en un preparado de principio activo de la concentración deseada.

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

55 En este ensayo, los compuestos de los ejemplos de preparación I-2-a-4, I-2-b-10, I-2-b-11; I-2-b-8, I-2-b-2, I-1-a-3, I-1-a-21, I-1-c-4, I-4-a-1 muestran a una concentración de principio activo ejemplar de 1000 ppm una mortalidad de 100% después de 7 días.

Ejemplo G

Ensayo de Bemisia

Disolvente: 7,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 2,5 parte en peso alquilarilpoliglicoléter

65

ES 2 346 039 T3

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

5 Se sumergen plantas de algodón (*Gossypium hirsutum*), que se han infestado con huevos, larvas y pupas de la mosca blanca *Bemisia tabaci*, en un preparado de principio activo de la concentración deseada.

Después del tiempo deseado, se determina la mortalidad en %. A este respecto, 100% significa que todas los animales habían muerto; 0% significa que ningún animal había muerto.

10 En este ensayo, los compuestos de los ejemplos de preparación I-2-b-9, I-2-a-4, I-2-b-10 muestran a una concentración de principio activo ejemplar de 1000 ppm una mortalidad de 100% después de 10 días.

15 Ejemplo H

Ensayo postemergencia

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

20 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

30 Se pulverizan con el preparado de principio activo plantas de ensayo que tienen una altura de 5 a 15 cm de modo que se apliquen las cantidades de aplicación deseadas respectivamente por unidad de superficie. Las concentraciones del caldo de pulverización se eligen de modo que se aplique en 1000 l de agua/ha la cantidad de principio activo deseada respectiva.

Después de tres semanas, se estima el grado de daño de las plantas en % de daño en comparación con el desarrollo de controles no tratados.

35 Significan:

0% = sin efecto (como en los controles no tratados)

40 100% = destrucción total

Ejemplo I

Ensayo preemergencia

Disolvente: 5 partes en peso de acetona

50 Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

55 Se plantan semillas de las plantas de ensayo en suelo normal. Después de aprox. 24 horas, se pulveriza el suelo con el preparado de principio activo de modo que se apliquen las cantidades de principio activo deseadas respectivas por unidad de superficie. Las concentraciones del caldo de pulverización se eligen de modo que se aplique en 1000 l de agua/ha la cantidad de principio activo deseada respectiva.

60 Después de tres semanas, se estima el grado de daño de las plantas en % de daño en comparación con el desarrollo de controles no tratados.

Significan:

65 0% = sin efecto (como en los controles no tratados)

100% = destrucción total

ES 2 346 039 T3

	Postemergencia	g ia/ha	Trigo	Algodón	Alopecurus	Avena fatua	Lolium	Sorghum
	Ej. I-2-a-4	60	0	0	95	80	95	80

5

	Postemerg- gencia	g ia/ha	Remolacha azucarera	Alope -curus	Avena fatua	Digitaria	Lolium	Setaria	Ipomoea	Poly- gonum
--	----------------------	------------	------------------------	-----------------	----------------	-----------	--------	---------	---------	----------------

	Ej. I-1-a-21	125	0	100	90	100	95	99	70	-
	Ej. I-1-c-4	60	10	90	90	95	-	100	-	70

15

	Postemergencia	g ia/ha	Soja	Digitaria	Lolium	Setaria	Sorghum	Galium
--	----------------	---------	------	-----------	--------	---------	---------	--------

	Ej. I-1-a-5	125	10	90	-	100	95	80
	Ej. I-1-a-3	125	-	80	70	90	-	80

	Postemergencia	g ia/ha	Remolacha	Colza	Digitaria	Lolium	Setaria	Sorghum	Galium
			azucarera						

	Ej. I-1-a-2	125	0	0	80	70	95	80	80
--	-------------	-----	---	---	----	----	----	----	----

	Postemergencia	g ia/ha	Remolacha	Algodón	Alopecurus	Avena fatua	Digitaria	Setaria
			azucarera					

	Ej. I-1-a-9	15	10	0	100	95	95	100
--	-------------	----	----	---	-----	----	----	-----

	Postemergencia	g ia/ha	Remolacha	Algodón	Digitaria	Echinochloa	Setaria	Sorghum
			azucarera					

	Ej. I-1-a-8	60	10	0	95	100	100	95
--	-------------	----	----	---	----	-----	-----	----

	Postemergencia	g ia/ha	Digitaria	Lolium	Setaria	Sorghum
	Ej. I-1-a-6	125	95	80	95	100

	Postemergencia	g ia/ha	Trigo	Soja	Algodón	Digitaria	Lolium	Setaria
	Ej. I-2-b-12	125	-	0	0	95	90	95
	Ej. I-2-b-13	125	10	0	0	80	70	95

	Postemergencia	g ia/ha	Trigo	Remolacha	Algodón	Digitaria	Echinochloa	Setaria	Sorghum
				azucarera					

	Ej. I-4-a-1	125	20	0	0	100	90	95	90
--	-------------	-----	----	---	---	-----	----	----	----

65

ES 2 346 039 T3

	Postemergencia	g ia/ha	Trigo	Lolium	Cassia	Solanum	Viola				
5	Ej. I-2-b-10	125	10	80	95	80	90				
10	Preemer- gencia	g ia/ha	Trigo	Maíz	Remo- lacha	Soja	Alope- curus	Avena	Bromus	Lolium	Setaria
15					azucarera			fatua			
20	Ej. I-2-a-4	125	-	5	0	0	100	80	70	100	100
25	Ej. I-1-a-8	60	0	10	0	0	100	90	100	100	100
30	Preemer-gencia	g ia/ha	Alopecurus	Avena fatua	Digitaria	Echinochloa	Lolium	Setaria			
35	Ej. I-1-a-3	125	100	95	100	100	100	100			
40	Preemergencia	g ia/ha	Alopecurus	Avena fatua	Echinochloa						
45	Ej. I-1-a-6	60	90	80	90						
50	Preemer- gencia	g ia/ha	Remolacha	Soja	Alopecurus	Digitaria	Lolium	Setaria	Veronica		
55	Ej. I-4-a-1	125	0	0	100	100	100	100	95		
60	Ej. I-1-a-21	125	0	0	100	100	100	100	100		
65	Ej. I-1-a-9	125	0	0	100	100	100	100	90		
70	Preemergencia	g ia/ha	Trigo	Soja	Alopecurus	Echinochloa	Lolium	Setaria	Chenopodium		
75	Ej. I-1-a-5	60	0	0	100	100	100	100	70		
80	Preemer- gencia	g ia/ha	Soja	Alopecurus	Bromus	Cyperus	Digitaria	Lolium	Setaria	Abutilo	
85	Ej. I-1-c-4	125	20	95	100	100	100	100	100	100	70

Ejemplo J

Ensayo de concentración límite/insectos de suelo-tratamiento de plantas transgénicas

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

Disolvente: 7 partes en peso

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

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

Se vierte el preparado de principio activo sobre el suelo. A este respecto, la concentración de principio activo en el preparado no desempeña prácticamente ningún papel, sólo es decisiva la cantidad de principio activo en peso por unidad de volumen de suelo, que se da en ppm (mg/l). Se llenan con suelo macetas de 0,25 l y se dejan éstas a 20°C.

ES 2 346 039 T3

Inmediatamente después de la preparación, se aplican 5 granos de maíz pregerminados de variedad YIELD GUARD (referencia de Monsanto Comp., EE.UU.) por maceta. Después de 2 días, se ponen los correspondientes insectos de ensayo en los suelos tratados. Después de otros 7 días, se determina el grado de efecto del principio activo mediante el recuento de las plantas de maíz emergidas (1 planta= 20% de efecto).

5

Ejemplo K

Ensayo de Heliothis virescens - tratamiento de plantas transgénicas

10

Disolvente: 7 partes en peso

Emulsionante: 1 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

15

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

20

Se tratan brotes de soja (*Glycine max*) de la variedad Roundup Ready (referencia de Monsanto Comp. EE.UU.) mediante inmersión en el preparado de principio activo de la concentración deseada y se llenan con el gusano de la yema del tabaco *Heliothis virescens* mientras las hojas siguen húmedas.

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

25

30

35

40

45

50

55

60

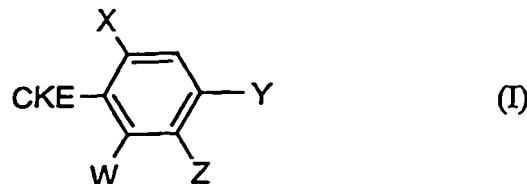
65

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I)

5

10



(I)

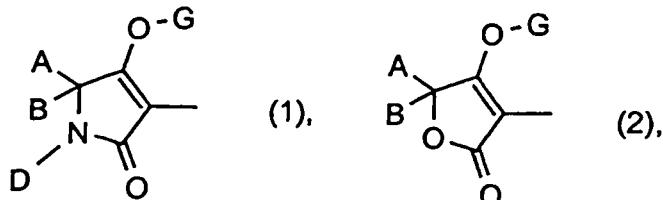
15 en la que

- W representa hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, vinilo o etinilo,
 20 X representa metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, vinilo o etinilo,
 Y representa hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, vinilo o etinilo,
 25 Z representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isobutilo, vinilo o etinilo,
 con la condición de que al menos uno de los restos W, X, Y o Z represente una cadena con al menos dos átomos de carbono, debiendo representar vinilo o etinilo como máximo sólo uno de los restos W, X, Y o Z,

CKE representa uno de los grupos

30

35

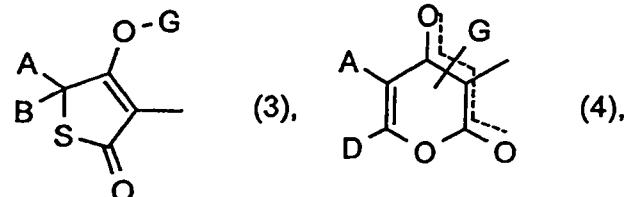


(1),

(2),

40

45

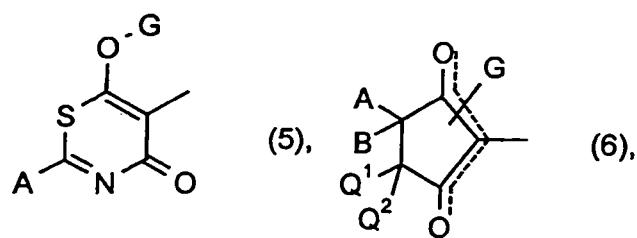


(3),

(4),

50

55



(5),

(6),

60

65

- A representa alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁-C₂, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo sustituidos respectivamente dado el caso con flúor, y sólo en el caso de los compuestos de fórmula (I-5), representa fenilo sustituido respectivamente dado el caso con flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, metoxilo, etoxilo, trifluorometilo, trifluorometoxilo, ciano o nitró,
 B representa hidrógeno, metilo o etilo o

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₅-C₆ saturado en el que dado el caso un miembro de anillo está sustituido con oxígeno o azufre, y que dado el caso está sustituido una vez con metilo, etilo, propilo, isopropilo, trifluorometilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo o butoxilo o

5 A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₆ que está sustituido con un grupo alquilendioxilo que contiene dos átomos de oxígeno no directamente adyacentes,

10 A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₅-C₆ o cicloalquenilo C₅-C₆, en los que dos sustituyentes junto con los átomos de carbono a los que están unidos representan alcanodiilo C₂-C₄ o alquenodiilo C₂-C₄ o butadienodiilo,

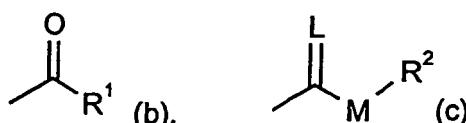
15 D representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alquenilo C₃-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₃, ciclopropilo, ciclopentilo o ciclohexilo sustituidos respectivamente dado el caso con flúor (pero no en el caso de los compuestos de fórmulas (I-1)) o representa fenilo o piridilo sustituidos dado el caso una vez con flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, metoxilo, etoxilo o trifluorometilo,

A y Q¹ representan conjuntamente alcanodiilo C₃-C₄ sustituido dado el caso una o dos veces con metilo o metoxilo, o

20 Q¹ representa hidrógeno,

Q² representa hidrógeno,

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



35 en los que

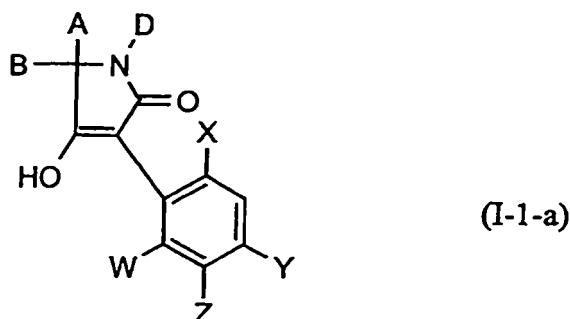
L representa oxígeno o azufre y

M representa oxígeno o azufre.

40 2. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I), **caracterizado** porque para la obtención de

(A) 3-fenilpirrolidin-2,4-dionas o sus enoles de fórmula (I-1-a)

45



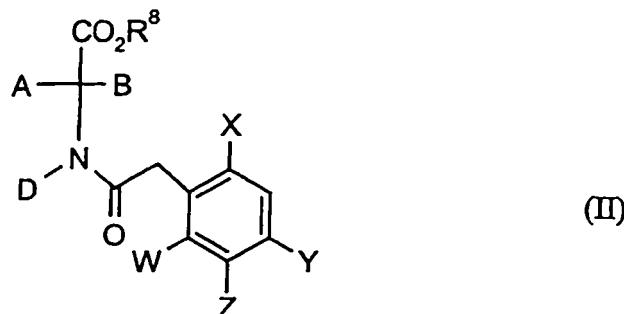
60 en la que

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

65 se condensan intramolecularmente

ésteres de *N*-acilaminoácido de fórmula (II)

5



10

15

en la que

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

y

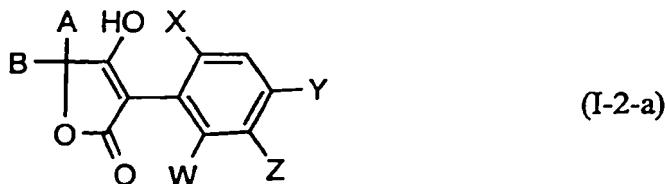
25 R⁸ representa alquilo,

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

(B) derivados de 3-fenil-4-hidroxi- Δ^3 -dihidrofuran de fórmula (I-2-a)

30

35



40 en la que

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

45 se condensan intramolecularmente ésteres de ácido carboxílico de fórmula (III)

50

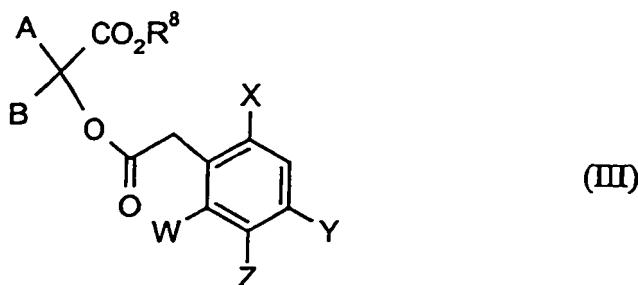
55

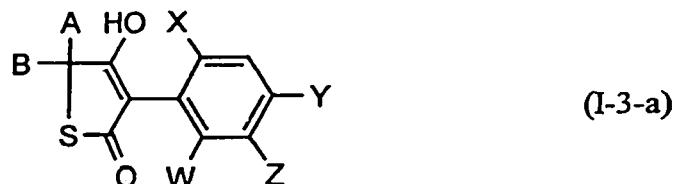
en la que

60 A, B, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados anteriormente dados,

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

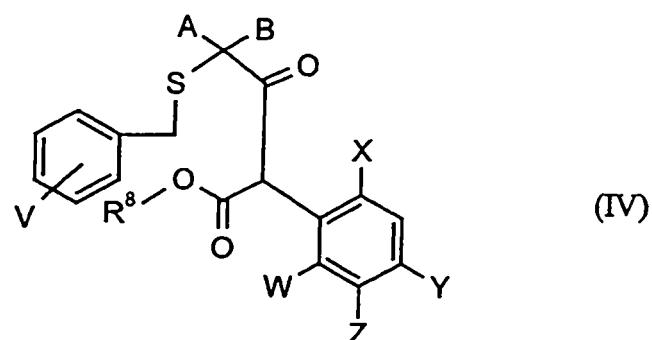
65



(C) derivados de 3-fenil-4-hidroxi- Δ^3 -dihidrotiofenona de fórmula (I-3-a)5
10

en la que

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

se ciclan intramolecularmente ésteres de ácido β -cetocarboxílico de fórmula (IV)20
25
30

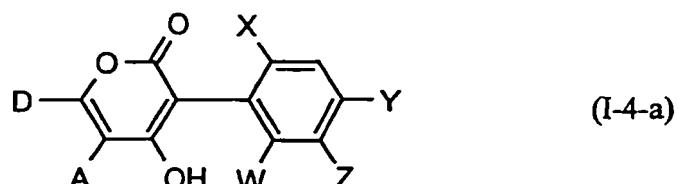
en la que

35 A, B, W, X, Y, Z y R⁸ tienen los significados anteriormente dados y

V representa hidrógeno, halógeno, alquilo o alcoxilo,

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

(D) derivados de 3-fenilpirona de fórmula (I-4-a)

45
50

en la que

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

se hacen reaccionar compuestos de carbonilo de fórmula (V)

60
65

en la que

A y D tienen los significados anteriormente dados,

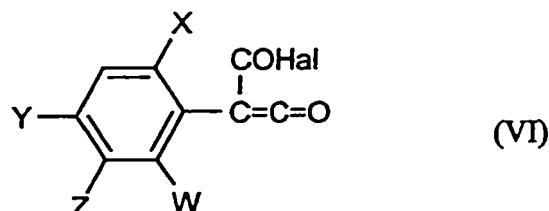
o sus sililenoléteres de fórmula (Va)



10 en la que

A, D y R^8 tienen el significado anteriormente dado,
con halogenuros de ácido cetónico de fórmula (VI)

15



en la que

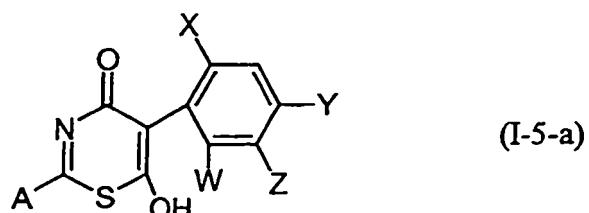
30 W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados y

Hal representa halógeno,
dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aceptor de ácido;

35

(E) derivados de fenil-1,3-tiazina de fórmula (I-5-a)

40



50 en la que

A, W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado,
se hacen reaccionar tioamidas de fórmula (VII)

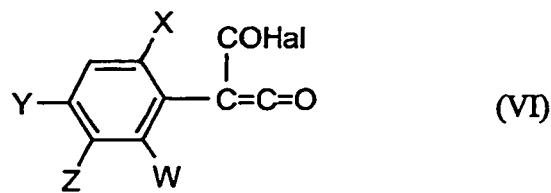
55

en la que

60 65 A tiene el significado anteriormente dado,



con halogenuros de ácido cetónico de fórmula (VI)

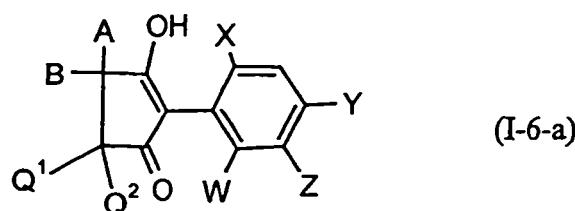


en la que

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

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

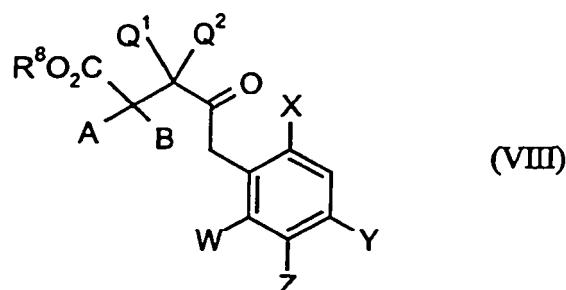
(F) compuestos de fórmula (I-6-a)



30 en la que

A, B, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado,

se ciclan intramolecularmente ésteres de ácido cetocarboxílico de fórmula (VIII)



en la que

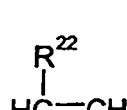
50 A, B, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado, y

R⁸ representa alquilo,

dado el caso en presencia de un diluyente y en presencia de una base;

55 (H) compuestos de las fórmulas (I-1(a-g)) a (I-6(a-g)) anteriormente mostradas, en la que A, B, D, G, Q¹, Q², Q³, Q⁴, Q⁵, Q⁶, W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado,

60 representando un resto W, X, Y o Z, como máximo dos, R²²-C≡C- o

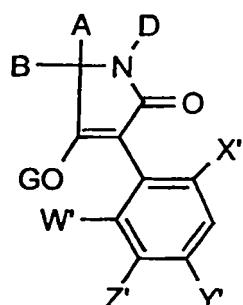


R²² representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1'(a-g)) a (I-6'(a-g)),

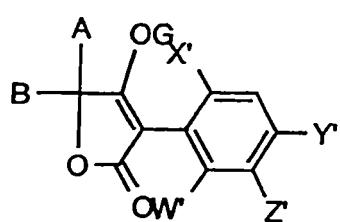
5

(I-1'):



10

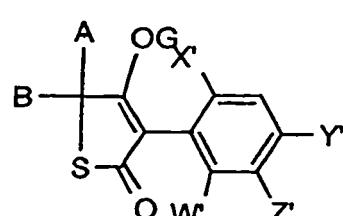
(I-2'):



15

20

(I-3'):

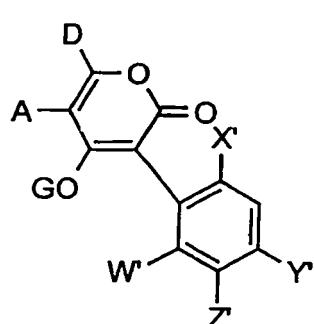


25

30

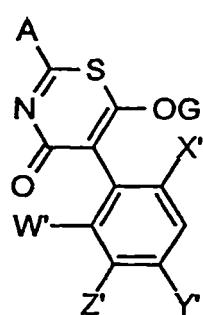
35

(I-4'):



40

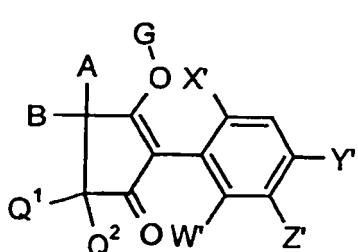
(I-5'):



45

50

(I-6'):



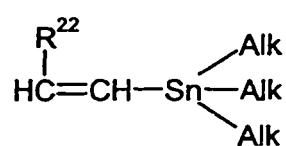
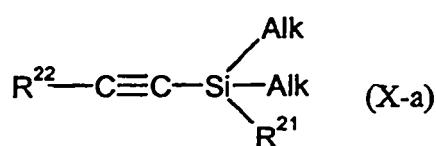
en las que

55

A, B, D, G, Q¹, Q², W', X', Y' y Z' tienen el significado anteriormente dado y en las que el apóstrofe ' significa que un resto W, X, Y y Z, como máximo dos, representa en este procedimiento cloro, bromo o yodo, con la condición de que los otros restos W, X, Y o Z no representen alquenilo o alquinilo,

60

con sililacetilos de fórmula (X-a) o vinilestananos de fórmula (X-b)



en la que

Alk representa preferiblemente alquilo C₁-C₄ y

5 R²¹ representa alquilo C₁-C₄ o fenilo,

R²² representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

en presencia de un disolvente, dado el caso en presencia de una base y un catalizador;

10

(I) compuestos de las fórmulas (I-1-b) a (I-6-b) mostradas anteriormente, en las que A, B, D, Q¹, Q², R¹, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

(a) con halogenuros de ácido de fórmula (XI)

20



25

en la que

30 R¹ tiene el significado anteriormente dado, y

Hal representa halógeno

o

35

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

40



en la que

45

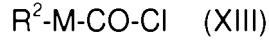
R¹ tiene el significado anteriormente dado,

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

50

(J) compuestos de las fórmulas (I-1-c) a (I-6-c) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, Q¹, Q², R², M, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados y L representa oxígeno, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente con ésteres de ácido clorofórmico o tioésteres de ácido clorofórmico de fórmula (XIII)

55



60

en la que

65

R² y M tienen los significados anteriormente dados,

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

ES 2 346 039 T3

(K) compuestos de fórmulas (I-1-c) a (I-6-c) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, Q¹, Q², R², M, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados y L representa azufre, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente con ésteres de ácido cloromonotiofórmico o ésteres de ácido cloroditiofórmico de fórmula (XIV)

10



en la que

15

M y R² tienen los significados anteriormente dados,

20

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

25

y

20

(L) compuestos de las fórmulas (I-1-d) a (I-6-d) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, Q¹, Q², R³, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) anteriormente mostradas en las que A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente con cloruros de ácido sulfónico de fórmula (XV)

25



en la que

30

R³ tiene el significado dado anteriormente,

35

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

40

(M) compuestos de las fórmulas (I-1-e) a (I-6-e) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, L, Q¹, Q², R⁴, R⁵, W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente con compuestos de fósforo de fórmula (XVI)

45



en la que

50

L, R⁴ y R⁵ tienen los significados anteriormente dados y

55

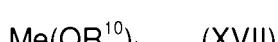
Hal representa halógeno,

55

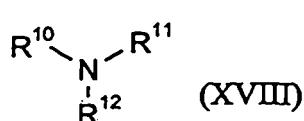
dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un aglutinante de ácido,

60

(N) compuestos de las fórmulas (I-1-f) a (I-6-f) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, E, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, se hacen reaccionar compuestos de fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) en las que A, B, D, Q¹, Q², W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente con compuestos metálicos o aminas de fórmulas (XVII) o (XVIII)



65



en las que

Me representa un metal mono- o divalente,

5 t representa el número 1 ó 2 y

R^{10} , R^{11} , R^{12} representan independientemente entre sí hidrógeno o alquilo,

10 dado el caso en presencia de un diluyente;

15 (O) compuestos de las fórmulas (I-1-g) a (I-6-g) anteriormente mostradas, en las que A, B, D, L, Q^1 , Q^2 , R^6 , R^7 , W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, se hacen reaccionar compuestos de las fórmulas (I-1-a) a (I-6-a) anteriormente mostradas en las que A, B, D, Q^1 , Q^2 , W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados, respectivamente

(a) con isocianatos o isotiocianatos de fórmula (XIX)

20



25 en la que

R^6 y L tienen los significados anteriormente dados,

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

(β) con cloruros de ácido carbamídico o cloruros de ácido tiocarbamídico de fórmula (XX)

35



40

en la que

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

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

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

W representa hidrógeno, metilo, etilo o isopropilo,

55 X representa metilo, etilo, isopropilo o vinilo,

Y representa hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, vinilo o etinilo,

Z representa hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo o isobutilo,

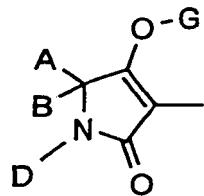
60 con la condición de que al menos uno de los restos W, X, Y o Z represente una cadena con al menos dos átomos de carbono, debiendo representar vinilo o etinilo como máximo uno de los restos W, X, Y o Z,

65

ES 2 346 039 T3

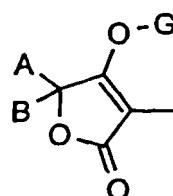
CKE representa uno de los grupos

5



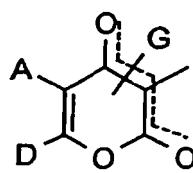
(1),

10



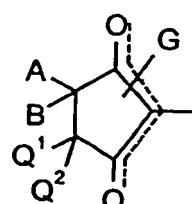
(2),

15



(4),

20



(6)

25

A representa metilo,

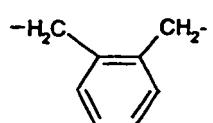
30

B representa metilo,

A, B y el átomo de carbono al que están unidos representan cicloalquilo C₅-C₆ saturado, en el que dado el caso se sustituye un miembro de anillo con oxígeno y en el que dado el caso está sustituido una vez con metilo, etilo, metoxilo o etoxilo,

A y B representan conjuntamente

35



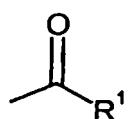
40

D representa hidrógeno o (pero no en el caso del compuesto de fórmula (I-1)) representa fenilo sustituido con hidrógeno,

45

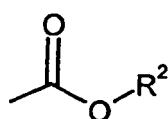
G representa hidrógeno (a) o uno de los grupos

50



(b)

o



(c)

55

R¹ representa alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₂-metilo,

60

R² representa alquilo C₁-C₄,

para CKE = (6),

65

A y Q¹ representan conjuntamente alquilendiilo C₃-C₄ y

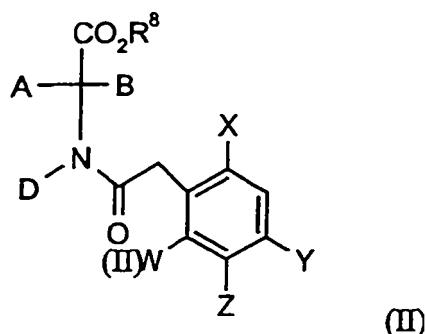
B y Q² representan respectivamente hidrógeno.

4. Compuestos de fórmula (II)

5

10

15



en la que

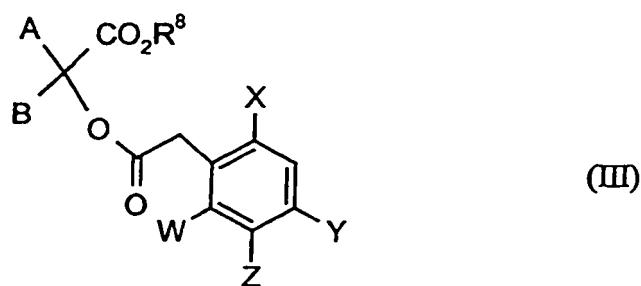
20

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

25

30

35



en la que

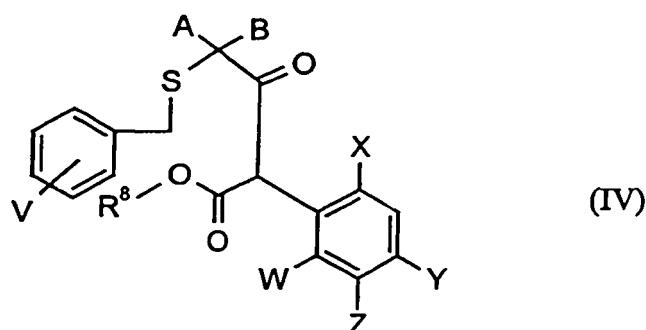
40

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

45

50

55



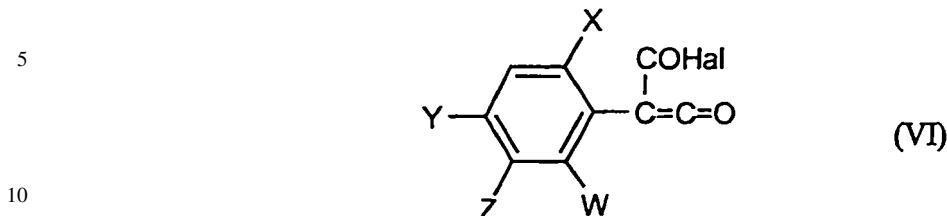
60 en la que

65

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

V representa hidrógeno, halógeno, alquilo o alcoxilo.

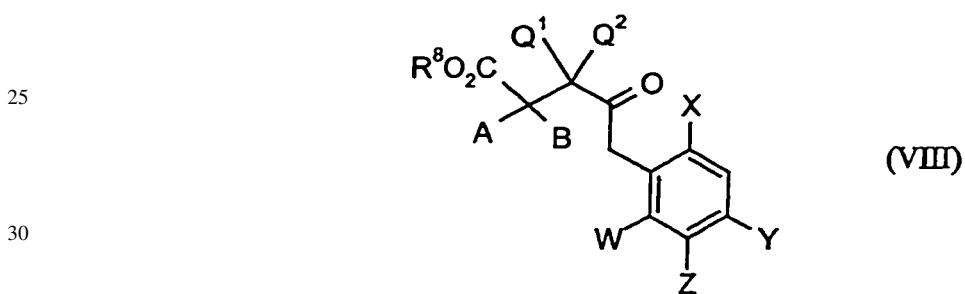
7. Compuestos de fórmula (IV)



en la que

15 W, X, Y y Z tienen los significados anteriormente dados y
 Hal representa halógeno.

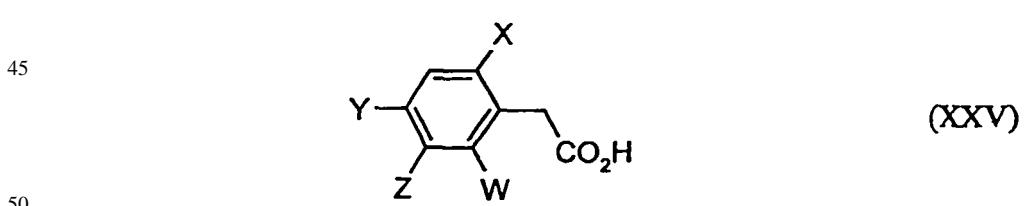
20 8. Compuestos de fórmula (VIII)



en la que

35 A, B, Q^1, Q^2, W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado y
 R^8 representa alquilo.

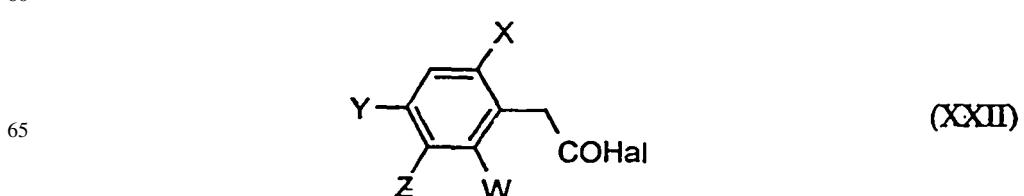
40 9. Compuestos de fórmula (XXV)



en la que

55 W, X, Y y Z tienen el significado anteriormente dado e
 Y puede representar además -C≡C-Si(CH₃)₃.

60 10. Compuestos de fórmula (XXII)



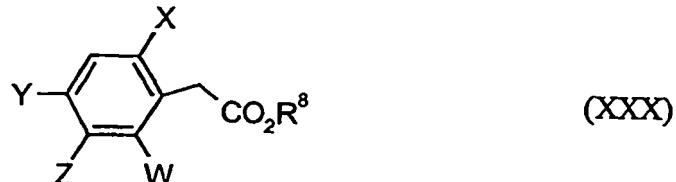
en la que

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

5 Hal representa cloro o bromo.

11. Compuestos de fórmula (XXX)

10



15

en la que

20

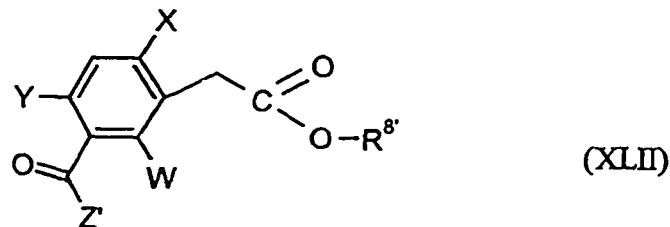
W, X, Y, Z y R⁸ tienen el significado anteriormente dado e

Y puede representar además -C≡C-Si(CH₃)₃.

25

12. Compuestos de fórmula (XLII)

30



35

en la que

40

W, X, Y y R^{8'} tienen el significado anteriormente dado y

Z' representa alquilo.

45

13. Plaguicidas y herbicidas, **caracterizados** por un contenido de al menos un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1.

50

14. Procedimiento para combatir animales nocivos y vegetación indeseados, **caracterizado** porque los compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 se dejan actuar sobre plagas y/o su hábitat, excepto procedimientos que actúan sobre cuerpos humanos o animales.

15. Uso de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 para combatir animales nocivos y vegetación indeseados, excepto procedimientos que actúan sobre cuerpos humanos o animales.

55

16. Procedimiento para la preparación de plaguicidas y herbicidas, **caracterizado** porque se mezclan compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

17. Uso de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 para la preparación de plaguicidas y herbicidas.

60

65