

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 540**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/90** (2006.01)

**A01P 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 11175741 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2386203**

54 Título: **Uso de ditiina-tetracarboximidias para combatir hongos fitopatógenos**

30 Prioridad:

**15.10.2008 EP 08166621**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.03.2014**

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 50  
40789 Monheim am Rhein , DE**

72 Inventor/es:

**SEITZ, THOMAS;  
WACHENDORFF-NEUMANN, ULRIKE;  
BENTING, JÜRGEN;  
DAHMEN, PETER;  
VOERSTE, ARND;  
DUNKEL, RALF;  
HILLEBRAND, STEFAN;  
TIETJEN, KLAUS-GÜNTHER y  
BRUNET, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 445 540 T3**

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

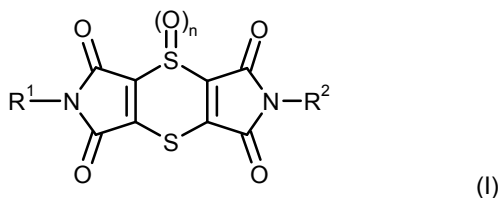
Uso de ditiina-tetracarboximidias para combatir hongos fitopatógenos

La presente invención se refiere al uso de ditiina-tetracarboximidias nuevas y conocidas en la protección contra hongos fitopatógenos de frutas u hortalizas recolectadas.

5 Las ditiina-tetracarboximidias ya se conocen por sí mismas. Se sabe también que estas ditiina-tetracarboximidias se pueden usar como antihelmínticos contra parásitos internos de animales, en particular nematodos, y tienen actividad insecticida (véase el documento US 3.364.229). Además, se sabe que ciertas ditiina-tetracarboximidias poseen actividad antibacteriana y presentan una cierta acción antimicótica en seres humanos (véase el documento II Farmaco, 2005, 60, 944-947). Además, se sabe que las ditiina-tetracarboximidias se pueden usar como pigmentos  
10 en fotorreceptores electrofotográficos o como colorantes en barnices y polímeros (véanse los documentos JP-A 10-251265, PL-B 143804).

Dado que las exigencias ecológicas y económicas sobre los fungicidas modernos aumentan de forma creciente, por ejemplo en lo que respecta al espectro de acción, toxicidad, selectividad, cantidad de aplicación, formación de residuos y producción ventajosa, y dado que además pueden aparecer, por ejemplo, problemas de resistencia, hay  
15 una necesidad constante de desarrollar fungicidas novedosos que cumplan las demandas mencionadas anteriormente mejor, al menos en algunas áreas.

Se ha encontrado ahora que las ditiina-tetracarboximidias de la fórmula general (I)



en la que

20  $R^1$  y  $R^2$  son idénticos o diferentes y representan hidrógeno, alquilo  $C_1-C_8$  que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno,  $-OR^3$ ,  $-COR^4$ , o representan cicloalquilo  $C_3-C_7$  que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno, alquilo  $C_1-C_4$  o haloalquilo  $C_1-C_4$ , o representan arilo o aril-(alquilo  $C_1-C_4$ ), cada uno de los cuales está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , haloalquilo  $C_1-C_4$ ,  $-COR^4$  o sulfonilamino,  
25  $R^3$  representa hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , alquilcarbonilo  $C_1-C_4$ , o representa arilo que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno, alquilo  $C_1-C_4$  o haloalquilo  $C_1-C_4$ ,  
 $R^4$  representa hidroxilo, alquilo  $C_1-C_4$  o alcoxi  $C_1-C_4$ ,  
n representa 0 o 1

30 son muy adecuadas para combatir hongos fitopatógenos.

Las ditiina-tetracarboximidias de la fórmula (I) de acuerdo con la invención y, dado el caso, sus sales son muy adecuadas para combatir hongos fitopatógenos perjudiciales. Los compuestos según la invención mencionados anteriormente muestran sobre todo una actividad fungicida y se pueden usar no sólo en protección de plantas, en los campos domésticos y de la higiene, sino también en la protección de materiales.

35 La fórmula (I) proporciona una definición general de las ditiina-tetracarboximidias que se pueden usar según la invención. Se pueden usar preferiblemente las carboximidias de la fórmula (I) en las que los restos tienen los significados siguientes.

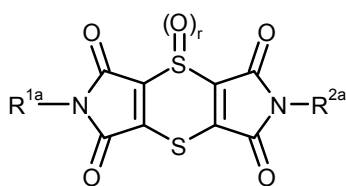
$R^1$  y  $R^2$  son preferiblemente idénticos o diferentes y preferiblemente representan hidrógeno, o representan alquilo  $C_1-C_6$  que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con flúor, cloro, bromo,  $-OR^3$ ,  $-COR^4$ , o representan cicloalquilo  $C_3-C_7$  que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con cloro, metilo o trifluorometilo, o representan fenilo o fenil-(alquilo  $C_1-C_4$ ), cada uno de los cuales está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo,  $-COR^4$ , sulfonilamino.

$R^1$  y  $R^2$  son especialmente preferiblemente idénticos o diferentes y especialmente preferiblemente representan hidrógeno, o representan alquilo  $C_1-C_4$  que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con flúor, cloro, hidroxilo, metoxi, etoxi, metilcarbonilo, carboxilo, o representan cicloalquilo  $C_3-C_7$  que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con cloro, metilo o trifluorometilo, o representan fenilo, bencilo, 1-fenetilo, 2-fenetilo o 2-metil-2-fenetilo, cada uno de los cuales está, dado el caso, monosustituido a trisustituido con flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo,  $-COR^4$ , sulfonilamino.  
50

- R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son muy especialmente preferiblemente idénticos o diferentes y muy especialmente preferiblemente representan hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, o representan ciclopropilo o ciclohexilo, cada uno de los cuales está, dado el caso, sustituido con cloro, metilo o trifluorometilo.
- 5 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> particularmente preferiblemente representan simultáneamente metilo.  
R<sup>3</sup> preferiblemente representa hidrógeno, metilo, etilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo o representa fenilo que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o trifluorometilo.
- 10 R<sup>3</sup> especialmente preferiblemente representa hidrógeno, metilo, metilcarbonilo o fenilo.  
R<sup>4</sup> preferiblemente representa hidroxilo, metilo, etilo, metoxi o etoxi.  
R<sup>4</sup> especialmente preferiblemente representa hidroxilo o metoxi.  
n preferiblemente representa 0.  
n preferiblemente también representa 1.  
n especialmente preferiblemente representa 0.
- 15 Los siguientes compuestos pueden mencionarse individualmente:
- (1) 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(2) 2,6-dietil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(3) 2,6-dipropil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(4) 2,6-di(propan-2-il)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
20 (5) 2,6-diciclopropil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(6) 2,6-bis(2,2,2-trifluoroetil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(7) 2,6-bis[1-(trifluorometil)ciclopropil]-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(8) 1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(9) 2,6-bis(3,5-diclorofenil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
25 (10) 2,6-difenil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(11) 2,6-dibencil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(12) 2,6-bis(2-metoxietil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(13) 2,6-bis(2-hidroxibutil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(14) 2,6-bis(2-hidroxipropil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
30 (15) 2,6-bis(2-fenoxietil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(16) 2,6-bis(2-etoxietil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(17) 2,6-bis(2-fenilpropan-2-il)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(18) 2,6-bis(1-feniletíl)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(19) 2,6-bis(2-metoxi-2-metilpropil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
35 (20) 2,6-di-terc-butíl-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(21) diacetato de (1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dietano-2,1-diilo  
(22) 4,4'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dibencenosulfonamida  
(23) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)diacético  
(24) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dipropanoico  
40 (25) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dibutanoico  
(26) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dihexanoico  
(27) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)bis(3,3-dimetilbutanoico)  
(28) Ácido 3,3'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dibutanoico  
45 (29) Ácido 5,5'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dipentanoico  
(30) 2,6-bis[3-(trifluorometil)ciclohexil]-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(31) 2,6-bis[3-(trifluorometil)fenil]-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(32) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)bis(3-fenilpropanoico)  
50 (33) 2,6-bis(2-hidroxietil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(34) 2,6-bis(2-hidroxil-2-metilpropil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(35) Diacetato de (1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dibutano-1,2-diilo  
(36) Diacetato de (1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dipropano-1,2-diilo  
55 (37) 2,6-bis(hidroximetil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(38) 4-óxido de 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(39) 2-etil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
(40) 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dihexanoato de dietilo  
60 (41) Ácido 2-[2-(1-etoxil-1-oxobutan-2-il)-1,3,5,7-tetraoxo-2,3,5,7-tetrahidro-1H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-6-il]butanoico.

Los compuestos (1), (2) y (3) se pueden usar con preferencia especial.

Las ditiina-tetracarboximidias de la fórmula (I-a) son novedades



(I-a)

en la que

R<sup>1a</sup> y R<sup>2a</sup>

5

R<sup>3a</sup>

R<sup>4a</sup>

10

r en la que R<sup>1a</sup> y R<sup>2a</sup>

R<sup>1a</sup> y R<sup>2a</sup>

15

R<sup>1a</sup> y R<sup>2a</sup>

20

R<sup>1a</sup> y R<sup>2a</sup>

25

R<sup>3a</sup>

R<sup>3a</sup>

R<sup>4a</sup>

30

R<sup>4a</sup>

r

r

r

son idénticos o diferentes y representan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> que está monosustituido o polisustituido con flúor, -OR<sup>3a</sup>, -COR<sup>4a</sup>, o representan cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o representan aril-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) que está monosustituido en la parte alquilo por -COR<sup>4a</sup>, R<sup>3a</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilcarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o representa arilo que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sup>4a</sup> representa hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, r representa 0 o 1, no representan simultáneamente acetoximetilo o metoximetilo.

son preferiblemente idénticos o diferentes y preferiblemente representan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que está monosustituido o polisustituido con flúor, -OR<sup>3a</sup>, -COR<sup>4a</sup>, o representan cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con cloro, metilo o trifluorometilo, o representan fenil-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) que está monosustituido en la parte alquilo por -COR<sup>4a</sup>.

son especialmente preferiblemente idénticos o diferentes y especialmente preferiblemente representan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> que está monosustituido o polisustituido con flúor, hidroxilo, metoxi, etoxi, metilcarboniloxi, carboxilo, o representan cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con cloro, metilo o trifluorometilo, o representan 1-fenetilo o 2-fenetilo monosustituido en la parte alquilo por -COR<sup>4a</sup>.

son muy especialmente preferiblemente idénticos o diferentes y muy especialmente preferiblemente representan 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, o representan ciclopropilo o ciclohexilo, cada uno de los cuales está, dado el caso, sustituido con cloro, metilo o trifluorometilo.

preferiblemente representa metilo, etilo, etilcarbonilo, etilcarbonilo, o representa fenilo que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con flúor, cloro, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o trifluorometilo.

especialmente preferiblemente representa metilo, metilcarbonilo o fenilo.

preferiblemente representa hidroxilo, metilo, etilo, metoxi o etoxi.

especialmente preferiblemente representa hidroxilo o metoxi.

preferiblemente representa 0.

preferiblemente también representa 1.

especialmente preferiblemente representa 0.

Dependiendo del tipo de los sustituyentes definidos anteriormente, los compuestos de la fórmula (I) pueden tener propiedades ácidas o básicas y pueden formar sales, si fuera apropiado también sales internas o aductos con ácidos inorgánicos u orgánicos o con bases o con iones metálicos.

Como iones metálicos se consideran, en particular, los iones de los elementos del segundo grupo principal, en particular calcio y magnesio, del tercer y cuarto grupo principal, en particular aluminio, estaño y plomo, y también del primer al octavo subgrupo, en particular cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc y otros. Son especialmente preferentes los iones metálicos de los elementos del cuarto periodo. En este contexto, los metales pueden estar presentes en las diversas valencias que pueden usar.

Si los compuestos de la fórmula (I) portan grupos hidroxilo, carboxilo u otros grupos que inducen propiedades ácidas, estos compuestos pueden hacerse reaccionar con bases dando sales.

Ejemplos de bases adecuadas son hidróxidos, carbonatos, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular los de sodio, potasio, magnesio y calcio, además de amoniaco, aminas primarias, secundarias y terciarias con restos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), mono-, di- y trialcanolaminas de alcoholes (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), colina y clorocolina.

Si los compuestos de la fórmula (I) portan grupos amino, alquilamino u otros grupos que inducen propiedades básicas, entonces estos compuestos pueden hacerse reaccionar con ácidos dando sales.

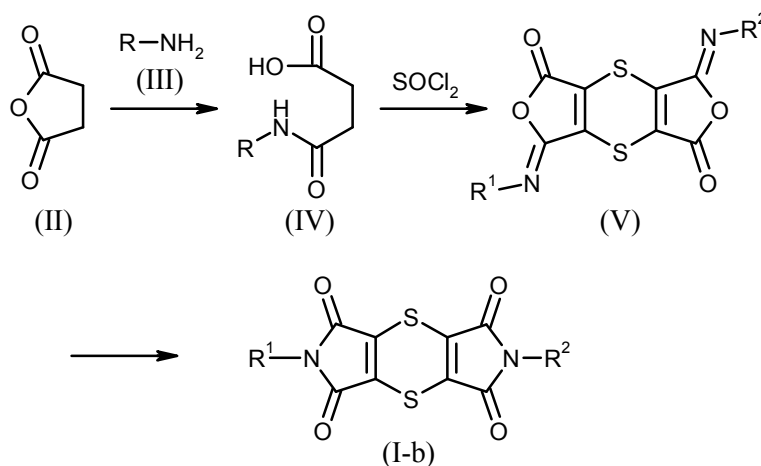
Ejemplos de ácidos inorgánicos son ácidos halohídricos tales como ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido yodhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico y sales ácidas tales como NaHSO<sub>4</sub> y KHSO<sub>4</sub>.

Como ácidos orgánicos se consideran, por ejemplo, ácido fórmico, ácido carbónico y ácidos alcanoicos, tales como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético y ácido propiónico, y también ácido glicólico, ácido tiocianico, ácido láctico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido oxálico, ácidos alquilsulfónicos (ácidos sulfónicos que tienen restos alquilo de cadena lineal o ramificados de 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilsulfónicos o ácidos arildisulfónicos (restos aromáticos, tales como fenilo y naftilo, los cuales portan uno o dos grupos de ácido sulfónico), ácidos alquilfosfónicos (ácidos fosfónicos que tienen restos alquilo de cadena lineal o ramificados de 1 a 20 átomos de carbono), ácidos arilfosfónicos o ácidos arildifosfónicos (restos aromáticos, tales como fenilo y naftilo, los cuales portan uno o dos restos de ácido fosfónico), en los que los restos alquilo o arilo pueden portar sustituyentes adicionales, por ejemplo ácido p-toluenosulfónico, ácido salicílico, ácido p-aminosalicílico, ácido 2-fenoxibenzoico, ácido 2-acetoxibenzoico, etc.

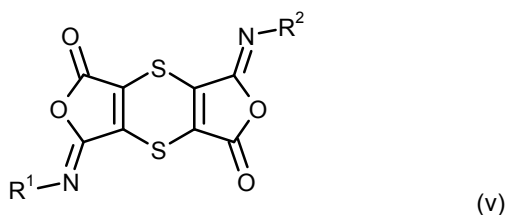
Las sales que pueden obtenerse de este modo también tienen propiedades fungidas.

Las ditiina-tetracarboximidias de la fórmula (I) que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden prepararse de un modo conocido (véanse el documento US 3.364.229, Synthetic Commun. 2006, 36, 3591-3597 y II Farmaco 2005, 60, 944-947).

En un primer procedimiento, por ejemplo (véase II Farmaco 2005, 60, 944-947), se hace reaccionar el anhídrido de ácido succínico de la fórmula (II), en una primera etapa, con una amina de la fórmula (III), si fuera apropiado en presencia de un diluyente. Después, a continuación, se hacen reaccionar las monoamidas de ácido succínico resultantes de la fórmula (IV) con una fuente de azufre (por ejemplo cloruro de tionilo). Dependiendo de las condiciones de reacción, las ditiina-diisoimidias de la fórmula (V) pueden aislarse antes de transformarlas en ditiina-tetracarboximidias de la fórmula (I-b). La preparación de las ditiina-tetracarboximidias de la fórmula (I) puede ilustrarse mediante el esquema siguiente (en el que R es R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup>):



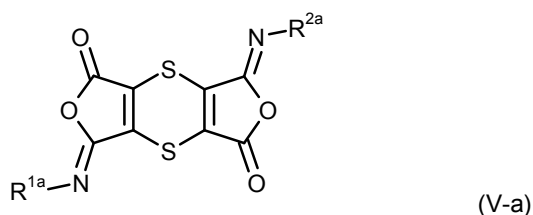
También las ditiina-diisoimidias de la fórmula (V)



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen los significados citados anteriormente, son adecuadas para combatir hongos fitopatógenos.

A este respecto, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen los significados preferentes, especialmente preferentes, muy especialmente preferentes o particularmente preferentes citados anteriormente.

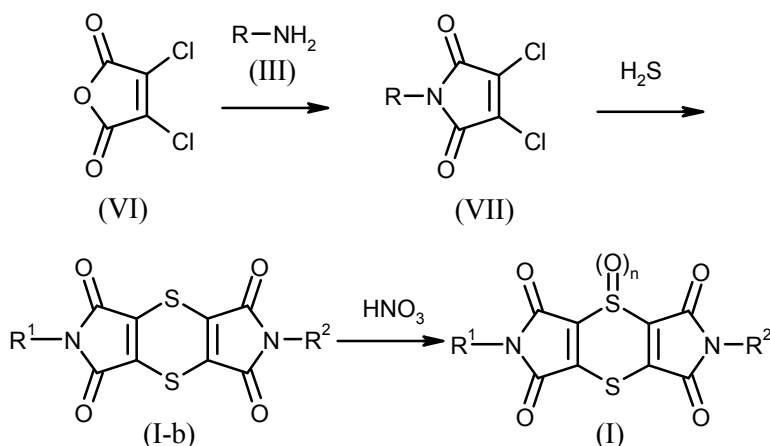
Las ditiina-diisoimidias de la fórmula (V-a) son novedosas



en la que  $R^{1a}$  y  $R^{2a}$  tienen los significados citados anteriormente.

A este respecto,  $R^{1a}$  y  $R^{2a}$  tienen los significados preferentes, especialmente preferentes, muy especialmente preferentes o particularmente preferentes citados anteriormente.

- 5 En un segundo procedimiento, por ejemplo (véase el documento US 3.364.229, Synthetic Commun. 2006, 36, 3591-3597), el anhídrido de ácido dicloromaleico, de la fórmula (VI), se hace reaccionar, en una primera etapa, con una amina de la fórmula (III), si fuera apropiado en presencia de un diluyente. Después, a continuación, las imidas de ácido maleico resultantes de la fórmula (VII) se hacen reaccionar con una fuente de azufre (por ejemplo sulfuro de hidrógeno o tiourea). Si fuera apropiado, las ditiina-tetracarboximidaz resultantes de la fórmula (I-b) pueden oxidarse subsiguientemente con ácido nítrico. La preparación de las ditiina-tetracarboximidaz de la fórmula (I) puede ilustrarse mediante el esquema siguiente (en el que R es  $R^1$  o  $R^2$ ):



- 15 La presente invención se refiere, además, a un agente fitoprotector para combatir hongos no deseados, que comprende al menos una ditiina-tetracarboximida de la fórmula (I) o una ditiina-diisoimida de la fórmula (V). Se trata, preferentemente, de agentes fungicidas que comprenden coadyuvantes, disolventes, vehículos, tensioactivos o diluyentes de uso agrícola.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para combatir microorganismos no deseados, caracterizado porque las ditiina-tetracarboximidaz de la fórmula (I) o ditiina-diisoimidaz de la fórmula (V) se aplican de acuerdo con la invención a hongos fitopatógenos y/o su hábitat.

- 20 De acuerdo con la invención, se entiende que vehículo significa una sustancia natural o sintética, orgánica o inorgánica, con la que los principios activos están mezclados o unidos para mejorar su aplicabilidad, en particular para aplicar a plantas o partes de plantas o semillas. El vehículo, que puede ser sólido o líquido, es generalmente inerte y debe ser adecuado para usar en agricultura.

- 25 Como vehículos sólidos o líquidos se consideran: por ejemplo sales de amonio y minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo atapulgita, montmorilonita o tierra de diatomeas y materiales sintéticos molidos, tales como sílice muy dispersa, alúmina y silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras, fertilizantes sólidos, agua, alcoholes, especialmente butanol, disolventes orgánicos, aceites minerales y vegetales y sus derivados. También pueden usarse mezclas de tales vehículos. Como vehículos sólidos para gránulos se consideran: por ejemplo, minerales naturales molidos y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, y también gránulos sintéticos de harinas inorgánicas u orgánicas y también gránulos de material orgánico, tal como serrín, cáscara de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco.

Como diluyentes o vehículos gaseosos licuados se consideran los líquidos que son gaseosos a temperatura normal y a presión normal, por ejemplo propulsores para aerosoles, tales como halocarburos, y también butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono.

- 35 En las formulaciones pueden usarse agentes de adherencia tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, gránulos y látex, tales como goma arábiga, alcohol de polivinilo, acetato de polivinilo y

fosfolípidos naturales tales como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos posibles son aceites minerales y vegetales.

Si el diluyente que se usa es agua, también es posible usar, por ejemplo, disolventes orgánicos como codisolventes. Como disolventes líquidos se consideran esencialmente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobenzenos, cloroetilenos o diclorometano, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de gas natural, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol y también sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido y también agua.

Los agentes de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente otros componentes, tales como, por ejemplo, tensioactivos. Se consideran como tensioactivos los emulsionantes y/o formadores de espuma, agentes dispersantes o humectantes que tienen propiedades iónicas o no iónicas, o mezclas de estos tensioactivos. Ejemplos de éstos son sales de ácido poliacrílico, sales de ácido lignosulfónico, sales de ácido fenolsulfónico o ácido naftalenosulfónico, policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o con ácidos grasos o con aminas grasas, fenoles sustituidos (preferentemente alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres sulfosuccínicos, derivados de taurina (preferentemente tauratos de alquilo), ésteres fosfóricos de alcoholes o fenoles polietoxilados, ésteres grasos de poliols, y derivados de los compuestos que contienen sulfatos, sulfonatos y fosfatos, por ejemplo alquilarilpoliglicoléteres, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, hidrolizados de proteína, lejías de lignosulfito y metilcelulosa. La presencia de una sustancia tensioactiva es necesaria si uno de los principios activos y/o uno de los vehículos inertes es insoluble en agua y la aplicación tiene lugar en agua. La proporción de tensioactivos varía entre 5 y 40 por ciento en peso del agente de acuerdo con la invención.

Es posible usar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de Prusia, y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica, y oligonutrientes tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Si fuera apropiado, pueden estar contenidos también otros componentes adicionales, por ejemplo coloides protectores, aglutinantes, adhesivos, espesantes, sustancias tixotrópicas, penetrantes, estabilizantes, agentes secuestrantes, formadores de complejos. En general, los principios activos pueden combinarse con cualquier aditivo sólido o líquido de uso habitual para fines de formulación.

Las formulaciones contienen, en general, entre el 0,05 y el 99 % en peso, entre el 0,01 y el 98 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 95 % en peso, de forma especialmente preferente entre el 0,5 y el 90 % en peso de principio activo, de forma muy especialmente preferente entre el 10 y el 70 por ciento en peso.

Los principios activos o agentes de acuerdo con la invención pueden usarse como tales o, dependiendo de sus propiedades físicas y/o químicas respectivas, en forma de sus formulaciones o formas de uso preparadas a partir de ellas, tales como aerosoles, suspensiones en cápsulas, concentrados de niebla fría, concentrados de niebla caliente, gránulos encapsulados, gránulos finos, concentrados fluidizables para el tratamiento de semillas, soluciones listas para su uso, polvos espolvoreables, concentrados emulsionables, emulsiones de aceite en agua, emulsiones de agua en aceite, macrogránulos, microgránulos, polvos dispersables en aceite, concentrados fluidizables miscibles en aceite, líquidos miscibles en aceite, espumas, pastas, semillas recubiertas de plaguicida, concentrados de suspensiones, concentrados de suspoemulsión, concentrados solubles, suspensiones, polvos humectables, polvos, agentes de espolvoreo y gránulos solubles, gránulos o comprimidos hidrosolubles, polvos hidrosolubles para el tratamiento de semillas, polvos humectables, productos naturales y sustancias sintéticas impregnadas con principio activo, y también microencapsulaciones en sustancias poliméricas y en masas de revestimiento para semillas y también formulaciones ULV de niebla caliente y niebla fría.

Las formulaciones mencionadas pueden prepararse de un modo conocido por sí mismo, por ejemplo mezclando los principios activos con al menos un diluyente habitual, un disolvente o diluyente, un emulsionante, un agente dispersante y/o aglutinante o fijador, un humectante, un repelente de agua, si fuera apropiado secantes y estabilizadores UV y si fuera apropiado colorantes y pigmentos, antiespumantes, conservantes, espesantes secundarios, adhesivos, giberelinas y también otros agentes coadyuvantes de procesamiento. Las ditiina-tetracarboximidadas de la fórmula general (I) pueden prevenir efectos negativos tales como pudrición, deterioración, decoloración, desteñido o la formación de moho.

A modo de ejemplo, pero no a modo de limitación, pueden mencionarse algunos patógenos de enfermedades fúngicas que pueden tratarse de acuerdo con la invención:

enfermedades provocadas por patógenos de mildiú pulverulento, tales como, por ejemplo, especies de Blumeria, tales como, por ejemplo, Blumeria graminis; especies de Podosphaera, tales como, por ejemplo, Podosphaera leucotricha; especies de Sphaerotheca, tales como, por ejemplo, Sphaerotheca fuliginea; especies de Uncinula, tales como, por ejemplo, Uncinula necator;

enfermedades provocadas por patógenos de la enfermedad de la roya, tales como, por ejemplo, especies de Gymnosporangium, tales como, por ejemplo, Gymnosporangium sabinae; especies de Hemileia, tales como, por

ejemplo, *Hemileia vastatrix*; especies de *Phakopsora*, tales como, por ejemplo, *Phakopsora pachyrhizi* y *Phakopsora meibomia*; especies de *Puccinia*, tales como, por ejemplo, *Puccinia recondita* o *Puccinia triticina*; especies de *Uromyces*, tales como, por ejemplo, *Uromyces appendiculatus*;

5 enfermedades provocadas por patógenos del grupo de los oomicetos, tales como, por ejemplo, especies de *Bremia*, tales como, por ejemplo, *Bremia lactucae*; especies de *Peronospora*, tales como, por ejemplo, *Peronospora pisi* o *P. brassicae*; especies de *Phytophthora*, tales como, por ejemplo, *Phytophthora infestans*; especies de *Plasmopara*, tales como, por ejemplo, *Plasmopara viticola*; especies de *Pseudoperonospora*, tales como, por ejemplo, *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*; especies de *Pythium*, tales como, por ejemplo, *Pythium ultimum*;

10 enfermedades de la mancha de la hoja y del marchitado de la hoja provocadas, por ejemplo, por especies de *Alternaria*, tales como, por ejemplo, *Alternaria solani*; especies de *Cercospora*, tales como, por ejemplo, *Cercospora beticola*; especies de *Cladosporium*, tales como, por ejemplo, *Cladosporium cucumerinum*; especies de *Cochliobolus*, tales como, por ejemplo, *Cochliobolus sativus* (forma de conidios: *Drechslera*, Sin: *Helminthosporium*); especies de *Colletotrichum*, tales como, por ejemplo, *Colletotrichum lindemuthianum*;

15 especies de *Cyloconium*, tales como, por ejemplo, *Cyloconium oleaginum*; especies de *Diaporthe*, tales como, por ejemplo, *Diaporthe citri*; especies de *Elsinoe*, tales como, por ejemplo, *Elsinoe fawcettii*; especies de *Gloeosporium*, tales como, por ejemplo, *Gloeosporium laeticolor*; especies de *Glomerella*, tales como, por ejemplo, *Glomerella cingulata*; especies de *Guignardia*, tales como, por ejemplo *Guignardia bidwellii*; especies de *Leptosphaeria*, tales como, por ejemplo, *Leptosphaeria maculans*; especies de *Magnaporthe*, tales como, por ejemplo, *Magnaporthe grisea*; especies de *Microdochium* tales como, por ejemplo, *Microdochium nivale*;

20 especies de *Mycosphaerella*, tales como, por ejemplo, *Mycosphaerella graminicola* y *M. fijiensis*; especies de *Phaeosphaeria*, tales como, por ejemplo, *Phaeosphaeria nodorum*; especies de *Pyrenophora*, tales como, por ejemplo, *Pyrenophora teres*; especies de *Ramularia*, tales como, por ejemplo, *Ramularia colloctygni*; especies de *Rhynchosporium*, tales como, por ejemplo, *Rhynchosporium secalis*; especies de *Septoria*, tales como, por ejemplo, *Septoria apii*; especies de *Typhula*, tales como, por ejemplo *Typhula incarnata*; especies de *Venturia*, tales como, por ejemplo *Venturia inaequalis*;

25 enfermedades de la raíz y el tallo, provocadas, por ejemplo, por especies de *Corticium*, tales como, por ejemplo, *Corticium graminearum*; especies de *Fusarium*, tales como, por ejemplo, *Fusarium oxysporum*; especies de *Gaeumannomyces*, tales como, por ejemplo, *Gaeumannomyces graminis*; especies de *Rhizoctonia*, tales como, por ejemplo *Rhizoctonia solani*; especies de *Tapesia*, tales como, por ejemplo, *Tapesia acuformis*; especies de *Thielaviopsis*, tales como, por ejemplo, *Thielaviopsis basicola*;

30 enfermedades de la espiga y la mazorca (incluidas las mazorcas de maíz) provocadas, por ejemplo, por especies de *Alternaria*, tales como, por ejemplo, *Alternaria spp.*; especies de *Aspergillus*, tales como, por ejemplo, *Aspergillus flavus*; especies de *Cladosporium*, tales como, por ejemplo, *Cladosporium cladosporioides*; especies de *Claviceps*, tales como, por ejemplo, *Claviceps purpurea*; especies de *Fusarium*, tales como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*; especies de *Gibberella*, tales como, por ejemplo, *Gibberella zeae*; especies de *Monographella*, tales como, por ejemplo, *Monographella nivalis*; especies de *Septoria*, tales como, por ejemplo, *Septoria nodorum*;

35 enfermedades provocadas por hongos del carbón, tales como, por ejemplo, especies de *Sphacelotheca*, tales como, por ejemplo, *Sphacelotheca reiliana*; especies de *Tilletia*, tales como, por ejemplo *Tilletia caries*; *T. controversa*; especies de *Urocystis*, tales como, por ejemplo *Urocystis occulta*; especies de *Ustilago*, tales como, por ejemplo, *Ustilago nuda*; *U. nuda tritici*;

40 podredumbre de la fruta, provocada, por ejemplo, por especies de *Aspergillus*, tales como, por ejemplo, *Aspergillus flavus*; especies de *Botrytis*, tales como, por ejemplo, *Botrytis cinerea*; especies de *Penicillium*, tales como, por ejemplo, *Penicillium expansum* y *P. purpurogenum*; especies de *Sclerotinia*, tales como, por ejemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*;

45 especies de *Verticillium*, tales como, por ejemplo, *Verticillium albo-atrum*;

enfermedades de podredumbre y marchitado transmitidas por las semillas o el suelo, y también enfermedades de la plántula, provocadas, por ejemplo, por especies de *Fusarium*, tales como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*;

50 especies de *Phytophthora*, tales como, por ejemplo, *Phytophthora cactorum*; especies de *Pythium*, tales como, por ejemplo, *Pythium ultimum*; especies de *Rhizoctonia*, tales como, por ejemplo, *Rhizoctonia solani*; especies de *Sclerotium*, tales como, por ejemplo, *Sclerotium rolfsii*;

enfermedades cancerosas, agallas y escoba de bruja provocadas, por ejemplo, por especies de *Nectria*, tales como, por ejemplo *Nectria galligena*;

55 enfermedades de marchitado, provocadas, por ejemplo, por especies de *Monilinia*, tales como, por ejemplo *Monilinia laxa*; deformaciones de hojas, flores y frutos provocadas, por ejemplo, por especies de *Taphrina*, tales como, por ejemplo *Taphrina deformans*;

enfermedades degenerativas de plantas leñosas provocadas, por ejemplo, por especies de *Esca*, tales como, por ejemplo *Phaemoniella clamydospora* y *Phaeoacremonium aleophilum* y *Fomitiporia mediterranea*;

60 enfermedades de flores y semillas provocadas, por ejemplo, por especies de *Botrytis*, tales como, por ejemplo, *Botrytis cinerea*;

enfermedades de tubérculos de plantas provocadas, por ejemplo, por especies de *Rhizoctonia*, tales como, por ejemplo, *Rhizoctonia solani*; especies de *Helminthosporium*, tales como, por ejemplo, *Helminthosporium solani*;

65 enfermedades provocadas por patógenos bacterianos, tales como, por ejemplo, especies de *Xanthomonas*, tales como, por ejemplo, *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*; especies de *Pseudomonas*, tales como, por ejemplo, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*; especies de *Erwinia*, tales como, por ejemplo, *Erwinia amylovora*.



Se da preferencia a combatir las enfermedades siguientes de las habas de soja:

Enfermedades fúngicas en hojas, tallos, vainas y semillas, provocadas, por ejemplo por mancha foliar por *Alternaria* (*Alternaria sp. atrans tenuissima*), antracnosis (*Colletotrichum gloeosporoides dematium var. truncatum*), mancha marrón (*Septoria glycines*), mancha foliar y tizón por *Cercospora* (*Cercospora kikuchii*), tizón foliar por *Choanephora* (*Choanephora infundibulifera trispora* (sin.)), mancha foliar por *Dactuliophora* (*Dactuliophora glycines*), mildiú vellosos (*Peronospora manshurica*), tizón por *Drechslera* (*Drechslera glycini*), mancha púrpura foliar (*Cercospora sojae*), mancha foliar por *Leptosphaerulina* (*Leptosphaerulina trifolii*), mancha foliar por *Phyllosticta* (*Phyllosticta sojaecola*), tizón del tallo y la vaina (*Phomopsis sojae*), mildiú pulverulento (*Microsphaera diffusa*), mancha foliar por *Pyrenochaeta* (*Pyrenochaeta glycines*), tizón aéreo, foliar y radicular por *Rhizoctonia* (*Rhizoctonia solani*), roya (*Phakopsora pachyrhizi*, *Phakopsora meibomiae*), sarna (*Sphaceloma glycines*), tizón foliar por *Stemphylium* (*Stemphylium botryosum*), mancha anillada (*Corynespora cassiicola*).

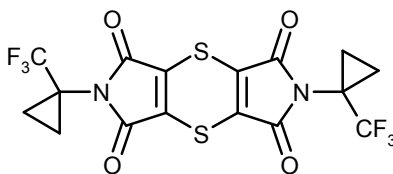
Enfermedades fúngicas en raíces y la base del tallo, provocadas, por ejemplo, por podredumbre radicular negra (*Calonectria crotalariae*), podredumbre carbonosa (*Macrophomina phaseolina*), tizón o marchitado por *Fusarium*, podredumbre radicular, y de las vainas y del cuello (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium orthoceras*, *Fusarium semitectum*, *Fusarium equiseti*), podredumbre radicular por *Mycoleptodiscus* (*Mycoleptodiscus terrestris*), *Neocosmospora* (*Neocosmospora vasinfecta*), tizón de la vaina y del tallo (*Diaporthe phaseolorum*), cancro del tallo (*Diaporthe phaseolorum var. caulivora*), podredumbre por *Phytophthora* (*Phytophthora megasperma*), podredumbre marrón del tallo (*Phialophora gregata*), podredumbre por *Pythium* (*Pythium aphanidermatum*, *Pythium irregulare*, *Pythium debaryanum*, *Pythium myriotilum*, *Pythium ultimum*), podredumbre radicular por *Rhizoctonia*, podredumbre blanda del tallo y caída de plántulas (*Rhizoctonia solani*), podredumbre blanda del tallo por *Sclerotinia* (*Sclerotinia sclerotiorum*), tizón meridional por *Sclerotinia* (*Sclerotinia rolfii*), podredumbre radicular por *Thielaviopsis* (*Thielaviopsis basicola*).

Además, los principios activos de acuerdo con la invención tienen también una actividad antimicótica muy buena. Tienen un espectro de acción antimicótico muy amplio, en particular contra dermatofitos y levaduras, moho y hongos difásicos (por ejemplo contra especies de *Candida* tales como *Candida albicans*, *Candida glabrata*) y contra *Epidermophyton floccosum*, especies de *Aspergillus* tales como *Aspergillus niger* y *Aspergillus fumigatus*, especies de *Trichophyton* tales como *Trichophyton mentagrophytes*, especies de *Microsporon* tales como *Microsporon canis* y *audouinii*. La enumeración de estos hongos no constituye, bajo ningún aspecto, una limitación del espectro micótico que puede abarcarse, sino que tiene sólo carácter ilustrativo.

Además, mediante el tratamiento de acuerdo con la invención es posible reducir el contenido en micotoxina en el material recolectado y en los alimentos para seres humanos y animales preparados a partir del mismo. Se puede hacer aquí mención en particular, pero no en exclusiva, de las siguientes micotoxinas: desoxinivalenol (DON), nivalenol, 15-Ac-DON, 3-Ac-DON, toxina T2 y HT2, fumonisina, zearalenona, moniliformina, fusarina, diacetoxyscirpenol (DAS), beauvericina, enniatina, fusaroproliferina, fusarenol, ocratoxina, patulina, alcaloides del tizón y aflatoxinas, que se pueden producir, por ejemplo, por los hongos siguientes: *Fusarium spec.*, tales como *Fusarium acuminatum*, *F. avenaceum*, *F. crookwellense*, *F. culmorum*, *F. graminearum* (*Gibberella zeae*), *F. equiseti*, *F. fujikuroi*, *F. musarum*, *F. oxysporum*, *F. proliferatum*, *F. poae*, *F. pseudograminearum*, *F. sambucinum*, *F. scirpi*, *F. semitectum*, *F. solani*, *F. sporotrichoides*, *F. langsethiae*, *F. subglutinans*, *F. tricinctum*, *F. verticillioides*, entre otros, y también por *Aspergillus spec.*, *Penicillium spec.*, *Claviceps purpurea*, *Stachybotrys spec.*, entre otros.

#### 40 Ejemplos de preparación

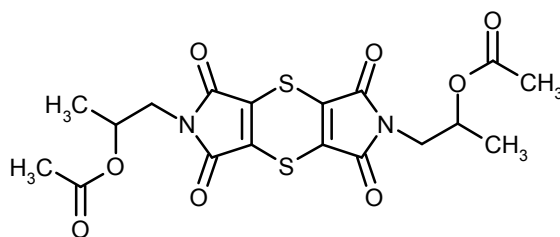
Preparación de 2,6-bis[1-(trifluorometil)ciclopropil]-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona [compuesto N° (7)]



Se añadieron gota a gota, lentamente, 7,57 ml (103,75 mmol) de cloruro de tionilo a una solución de 0,8 g (3,55 mmol) de ácido 4-oxo-4-[[1-(trifluorometil)ciclopropil]amino]butanoico (IV-1) en 2 ml de dioxano, con enfriamiento con hielo (15 °C). Se dejó calentar hasta temperatura ambiente durante la noche y la solución se concentró. El residuo se vierte en hielo, se extrae con acetato de etilo, se seca y se concentra. Después de la cromatografía sobre gel de sílice (ciclohexano/acetato de etilo 1:1) se obtuvieron 284 mg (34 % del valor teórico) del compuesto deseado.

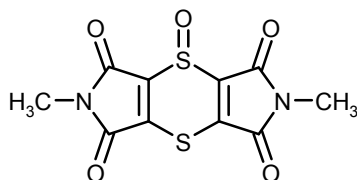
50

Preparación de diacetato de (1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dipropan-1,2-diilo [compuesto N° (36)]



5 A una solución de 1,1 g (3,72 mmol) de acetato de 1-(3,4-dicloro-2,5-dioxo-2,5-dihidro-1H-pirrol-1-il)propan-2-ilo en 10 ml de etanol se añadieron 0,283 g (3,72 mmol) de tiourea, y se continuó agitando durante 5 horas a 40 °C. Después de enfriamiento a temperatura ambiente se separaron por succión cristales verdes, que se volvieron a lavar con agua/etanol. El filtrado se extrajo con agua y acetato de etilo, se secó y se concentró. La lejía madre se cromatografió sobre gel de sílice (ciclohexano/acetato de etilo gradiente 0 % → 100 %). Se obtuvieron 0,334 g (39,5 % del valor teórico) del compuesto deseado.

10 Preparación de 4-óxido de 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona [compuesto N° (38)]



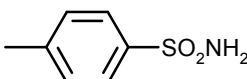
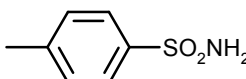
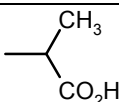
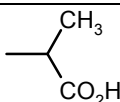
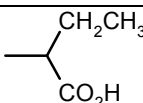
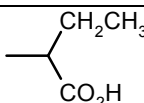
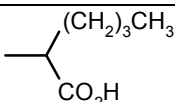
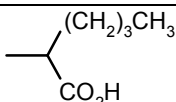
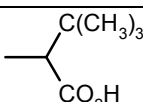
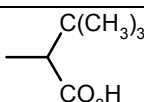
15 Se añadieron con agitación 3 g (10,63 mmol) de 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona [compuesto N° (1)] a 20 ml de ácido nítrico fumante enfriado en hielo (5 °C). Una vez completada la disolución, se continuó agitando durante 5 min, se vertió subsiguientemente en hielo-agua y los cristales amarillos se separaron por succión. Se obtuvieron 2,56 g (80,8 % del valor teórico) del compuesto deseado.

Los compuestos de la fórmula (I) que se mencionan en la Tabla 1 a continuación pueden obtenerse de modo análogo a los ejemplos anteriores y de acuerdo con las descripciones generales de los procedimientos.

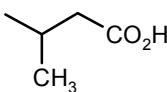
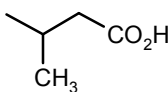
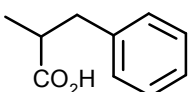
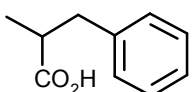
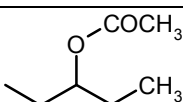
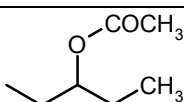
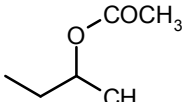
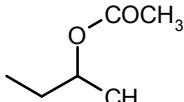
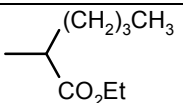
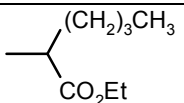
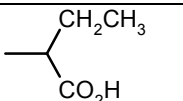
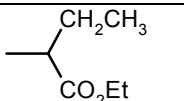
Tabla 1

N°	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Datos físicos
1	Me	Me	0	log P = 2,32
2	Et	Et	0	RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ = 1,096; 3,442 ppm
3	nPr	nPr	0	RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ = 0,822; 1,566; 3,362 ppm
4	iPr	iPr	0	log P = 4,19
5	cPr	cPr	0	RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ = 0,50-0,89 ppm
6	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	0	log P = 3,41
7	1-(trifluorometil)-ciclopropilo	1-(trifluorometil)-ciclopropilo	0	log P = 4,03

(continuación)

Nº	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Datos físicos
8	H	H	0	log P = 1,13
9	3,5-diclorofenilo	3,5-diclorofenilo	0	p.f. > 300 °C
10	Ph	Ph	0	p.f. > 300 °C
11	Bz	Bz	0	log P = 4,60
12	2-metoxietilo	2-metoxietilo	0	log P = 2,55
13	2-hidroxibutilo	2-hidroxibutilo	0	log P = 2,27
14	2-hidroxi-propilo	2-hidroxi-propilo	0	log P = 1,63
15	2-fenoxietilo	-fenoxietilo	0	log P = 3,86
16	2-etoxietilo	2-etoxietilo	0	log P = 3,24
17	2-fenilpropan-2-ilo	2-fenilpropan-2-ilo	0	RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ = 7,20-7,35 ppm
18	1-feniletilo	1-feniletilo	0	RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ = 5,197; 5,215; 5,234; 5,251 ppm
19	2-metoxi-2-metilpropilo	2-metoxi-2-metilpropilo	0	
20	tBu	tBu	0	
21	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>3</sub>	4(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC(=O)CH <sub>3</sub>	0	RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ = 1,053; 3,654; 4,110 ppm
22			0	RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ = 7,492; 7,596; 7,583; 7,946; 7,966 ppm
23	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	0	RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ = 4,166 ppm
24			0	log P = 1,76
25			0	
26			0	
27			0	RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ = 1,620 ppm

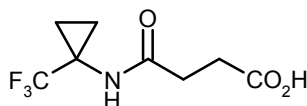
(continuación)

N°	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	n	Datos físicos
28			0	log P = 1,99
29	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	0	log P = 2,02
30	3-(trifluorometil)-ciclohexilo	3-(trifluorometil)-ciclohexilo	0	RMN de <sup>13</sup> C (150 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ = 23,01; 23,71; 27,85; 28,61; 49,19; 126,77; 128,62; 130,56; 164,22 ppm
31	3-(trifluorometil)-fenilo	3-(trifluorometil)-fenilo	0	log P = 4,91
32			0	log P = 3,12
33	2-hidroxietilo	2-hidroxietilo	0	RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ = 3,480 ppm
34	2-hidroxi2-metilpropilo	2-hidroxi2-metilpropilo	0	log P = 3,65
35			0	log P = 3,09
36			0	log P = 3,09
37	hidroximetilo	hidroximetilo	0	RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> ): δ = 3,135; 4,789 ppm
38	Me	Me	1	p.f. 205 °C
39	H	Et	0	log P = 2,13
40			0	log P = 4,66
41			0	log P = 1,73

Me = metilo, Et = etilo, nPr = n-propilo, iPr = isopropilo, cPr = ciclopropilo, tBu = terc-butilo, Bz = bencilo, Ph = fenilo

**Preparación de sustancias de partida de la fórmula (IV)**

Preparación de ácido 4-oxo-4-[1-(trifluorometil)ciclopropil]amino}butanoico (IV-1)



(IV-1)

Se añadieron lentamente 800,7 mg (4,96 mmol) de 1-(trifluorometil)ciclopropanamina y 0,85 ml (4,96 mmol) de diisopropiletilamina a una solución de 496 mg (4,96 mmol) de anhídrido de ácido succínico en 10 ml de dioxano, con enfriamiento con hielo (10 °C). Se continuó agitando durante 20 min a temperatura ambiente y se dejó en reposo durante la noche a dicha temperatura. De nuevo, se continuó agitando durante 20 min a 80 °C, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y la solución se concentró. De modo repetido se lavó alternativamente con acetato de etilo y con agua. Las fases orgánicas combinadas se secaron y se concentraron. Se obtuvieron 815,8 mg (73 % del valor teórico) del compuesto deseado.

La determinación de los valores de logP detallados en las tablas y los ejemplos de preparación anteriores se realizó de acuerdo con la Directiva 79/831 anexo V.A8 de CEE mediante HPLC (cromatografía líquida de alto rendimiento) en una columna de fase inversa (C 18). Temperatura: 43 °C.

La determinación se realizó en el intervalo ácido a pH 2.7 con ácido fórmico acuoso del 0,1% y acetonitrilo (contiene ácido fórmico al 0,1 %) como eluyentes; gradiente lineal de acetonitrilo al 10 % a acetonitrilo al 95 %.

La calibración se realizó con alcan-2-onas no ramificadas (con 3 a 16 átomos de carbono) con valores de logP conocidos (determinación de los valores de logP con respecto a los tiempos de retención mediante interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

### Ejemplos de aplicación

#### Ejemplo A: ensayo de *Phytophthora* (tomate) / de protección (no de acuerdo con la invención)

Disolvente:	24,5	partes en peso de acetona
	24,5	partes en peso de dimetilacetamida
Emulsionante:	1	parte en peso de éter de alquil-aril-poliglicol

Para preparar una preparación adecuada de principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Para analizar la actividad protectora, las plantas jóvenes se pulverizan con la preparación de principio activo con la cantidad de aplicación indicada. Una vez se ha secado el recubrimiento de pulverización, a las plantas se inocula una suspensión acuosa de esporas de *Phytophthora infestans*. Las plantas se sitúan después en una cabina de incubación a aproximadamente 20 °C y a una humedad relativa del aire del 100 %. La evaluación se lleva a cabo 3 días después de la inoculación. Un 0 % significa un grado de eficacia que corresponde con el del control, mientras que un grado de eficacia del 100 % significa que no se observa ninguna enfermedad.

En este ensayo, los compuestos 1, 2 y 3 de acuerdo con la invención muestran un grado de eficacia del 70 % o superior a una concentración de principio activo de 250 ppm.

#### Ejemplo B: ensayo de *Plasmopara* (vid)/ de protección (no de acuerdo con la invención)

Disolvente:	24,5	partes en peso de acetona
	24,5	partes en peso de dimetilacetamida
Emulsionante:	1	parte en peso de éter de alquil-aril-poliglicol

Para preparar una preparación adecuada de principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

Para analizar la actividad protectora, las plantas jóvenes se pulverizan con la preparación de principio activo con la cantidad de aplicación indicada. Una vez se ha secado el recubrimiento de pulverizado, a las plantas se inocula una suspensión acuosa de esporas de *Plasmopara viticola* y después permanecen en una cabina de incubación a aproximadamente 20 °C y humedad relativa del aire del 100 % durante 1 día. Después, las plantas se colocan durante 4 días en un invernadero a aproximadamente 21 °C y aproximadamente 90 % de humedad atmosférica. Las plantas se humedecen después y se sitúan en una cabina de incubación durante 1 día. La evaluación se lleva a cabo 6 días después de la inoculación. Un 0 % significa un grado de eficacia que corresponde con el del control, mientras que un grado de eficacia del 100 % significa que no se observa ninguna enfermedad.

En este ensayo, los compuestos 1, 2 y 3 de acuerdo con la invención muestran un grado de eficacia del 70 % o superior a una concentración de principio activo de 250 ppm.

#### Ejemplo C: ensayo de *Venturia* (manzana) / de protección (no de acuerdo con la invención)

Disolvente:	24,5	partes en peso de acetona
	24,5	partes en peso de dimetilacetamida
Emulsionante:	1	parte en peso de éter de alquil-aril-poliglicol

Para preparar una preparación adecuada de principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

5 Para analizar la actividad protectora, las plantas jóvenes se pulverizan con la preparación de principio activo con la cantidad de aplicación indicada. Una vez se ha secado el recubrimiento de pulverizado, a las plantas se inocula una suspensión conidial acuosa del patógeno causante de la sarna del manzano *Venturia inaequalis* y se dejan después 1 día a aproximadamente 20 °C y 100 % de humedad relativa del aire en una cabina de incubación. Después, las plantas se colocan en un invernadero a aproximadamente 21 °C y aproximadamente 90 % de humedad atmosférica. La evaluación se lleva a cabo 10 días después de la inoculación. Un 0 % significa un grado de eficacia que corresponde con el del control, mientras que un grado de eficacia del 100 % significa que no se observa ninguna enfermedad.

10 En este ensayo, los compuestos 1, 2 y 3 de acuerdo con la invención muestran un grado de eficacia del 70 % o superior a una concentración de principio activo de 250 ppm.

**Ejemplo D: ensayo de *Alternaria* (tomate) / de protección (no de acuerdo con la invención)**

Disolvente:	24,5	partes en peso de acetona
	24,5	partes en peso de dimetilacetamida
Emulsionante:	1	parte en peso de éter de alquil-aril-poliglicol

Para preparar una preparación adecuada de principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

15 Para analizar la actividad protectora, las plantas jóvenes se pulverizan con la preparación de principio activo con la cantidad de aplicación indicada. Una vez se ha secado el recubrimiento de pulverizado, a las plantas se inocula una suspensión acuosa de esporas de *Alternaria solani*. Las plantas se sitúan después en una cabina de incubación a aproximadamente 20 °C y a una humedad relativa del aire del 100 %. La evaluación se lleva a cabo 3 días después de la inoculación. Un 0 % significa un grado de eficacia que corresponde con el del control, mientras que un grado de eficacia del 100 % significa que no se observa ninguna enfermedad.

20 En este ensayo, los compuestos 1, 2 y 3 de acuerdo con la invención muestran una eficacia del 70 % o superior a una concentración de principio activo de 250 ppm.

**Ejemplo E: ensayo de *Botrytis* (pepino) / de protección (no de acuerdo con la invención)**

Disolvente:	49	partes en peso de N,N-dimetilformamida
Emulsionante:	1	parte en peso de éter de alquilarilpoliglicol

Para preparar una preparación adecuada de principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

25 Para analizar la actividad protectora, las plantas jóvenes de pepino se pulverizan con la preparación de principio activo con la cantidad de aplicación indicada. 1 día después del tratamiento, a las plantas se inocula una suspensión de esporas de *Botrytis cinerea* y después permanecen a una humedad relativa del 100 % a 22 °C durante 48 h. Después, las plantas quedan al 96 % de humedad relativa del aire y a una temperatura de 14 °C. La evaluación se lleva a cabo 5-6 días después de la inoculación. Un 0 % significa un grado de eficacia que corresponde con el del control, mientras que un grado de eficacia del 100 % significa que no se observa ninguna enfermedad.

30 En este ensayo, los compuestos 1, 2 y 3 de acuerdo con la invención muestran una eficacia del 70 % o superior a una concentración de principio activo de 500 ppm.

**Ejemplo F: ensayo de *Pyrenophora teres* (cebada) / de protección (no de acuerdo con la invención)**

Disolvente:	50	partes en peso de N,N-dimetilacetamida
Emulsionante:	1	parte en peso de éter de alquilarilpoliglicol

35 Para preparar una preparación adecuada de principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye con agua a la concentración deseada.

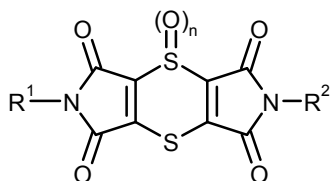
40 Para analizar la actividad protectora, las plantas jóvenes se pulverizan con la preparación de principio activo con la cantidad de aplicación indicada. Una vez se ha secado el recubrimiento de pulverizado, las plantas se pulverizan con una suspensión de esporas de *Pyrenophora teres*. Las plantas permanecen en una cabina de incubación a 20 °C y humedad relativa del aire del 100 % durante 48 horas. Las plantas después permanecen en un invernadero a una temperatura de aproximadamente 20 °C y a una humedad relativa del aire de aproximadamente el 80 %.

La evaluación se lleva a cabo 8 días después de la inoculación. Un 0 % significa un grado de eficacia que corresponde con el del control, mientras que un grado de eficacia del 100 % significa que no se observa ninguna enfermedad.

45 En este ensayo, el compuesto 1 de acuerdo con la invención muestra una eficacia del 70 % o superior a una concentración de principio activo de 1000 ppm.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de ditiina-tetracarboximidias de la fórmula general (I)



(I)

en la que

- 5 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son idénticos o diferentes y representan hidrógeno, representan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno, -OR<sup>3</sup>, -COR<sup>4</sup>, representan cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o representan arilo o aril-  
 10 (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), cada uno de los cuales está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -COR<sup>4</sup> o sulfonilamino,  
 R<sup>3</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilcarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o representa arilo que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 R<sup>4</sup> representa hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 n representa 0 o 1

en la protección contra hongos fitopatógenos de frutas u hortalizas recolectadas.

- 15 2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la enfermedad es provocada por uno de los siguientes patógenos: especies de Colletotrichum, por ejemplo Colletotrichum gloeosporioides; especies de Fusarium, por ejemplo Fusarium semitectum, Fusarium solani, Fusarium oxysporum; especies de Verticillium; especies de Botrytis, por ejemplo Botrytis cinerea, especies de Phomopsis, especies de Alternaria; especies de Phytophthora, por ejemplo Phytophthora cactorum; especies de Septoria; especies de Monilinia, por ejemplo Monilinia laxa; especies de  
 20 Venturia, por ejemplo Venturia inaequalis; especies de Glomerella, por ejemplo Glomerella cingulata, especies de Sclerotinia; especies de Penicillium, por ejemplo Penicillium expansum; especies de Gloeosporium, especies de Stemphylium; especies de Thielaviopsis; especies de Aspergillus, por ejemplo Aspergillus niger; especies de Nectria, por ejemplo Nectria galligena.

- 25 3. Uso según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** las frutas y hortalizas están seleccionadas de cereales, por ejemplo trigo, cebada, centeno, triticale, arroz, mijo y avena; remolachas, por ejemplo remolacha azucarera y remolacha forrajera; frutos de pepita, frutos de hueso y frutos de baya, por ejemplo manzana, pera, albaricoques, cerezas, almendras y melocotones y fresas; judía, guisante, soja; plantas oleaginosas, por ejemplo colza, mostaza, amapola, aceituna, girasol, coco, cacao, cacahuete; Cucurbitaceae, por ejemplo pepino; algodón, limones, naranjas y pomelo; Brassicaceae, por ejemplo repollo, lombarda, brócoli, coliflor, col de Bruselas, pak choi, colirrábano, rábano rojo; hortalizas, por ejemplo puerro, tomate, cebollas, patatas; o maíz, tabaco, café, caña de azúcar, vid.

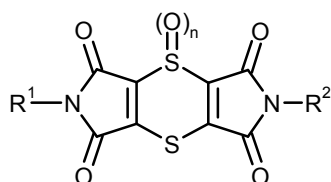
- 30 4. Uso según la reivindicación 1, 2 o 3, **caracterizado porque** las ditiina-tetracarboximidias de la fórmula general (I) están seleccionadas de:

- (1) 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (2) 2,6-dietil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 35 (3) 2,6-dipropil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (4) 2,6-di(propan-2-il)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (5) 2,6-diciclopropil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (6) 2,6-bis(2,2,2-trifluoroetil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (7) 2,6-bis[1-(trifluorometil)ciclopropil]-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 40 (8) 1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (9) 2,6-bis(3,5-diclorofenil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (10) 2,6-difenil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (11) 2,6-dibencil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (12) 2,6-bis(2-metoxietil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 45 (13) 2,6-bis(2-hidroxibutil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (14) 2,6-bis(2-hidroxipropil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (15) 2,6-bis(2-fenoxietil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (16) 2,6-bis(2-etoxietil)-1H,5H-[1,4]ditiino[13-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (17) 2,6-bis(2-fenilpropan-2-il)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 50 (18) 2,6-bis(1-feniletíl)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (19) 2,6-bis(2-metoxi-2-metilpropil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (20) 2,6-di-terc-butíl-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona

- (21) diacetato de (1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirro-2,6-diil)dietano-2,1-diilo  
 (22) 4,4'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dibencenosulfonamida  
 (23) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)diacético  
 (24) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)di-propanoico  
 5 (25) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dibutanoico  
 (26) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dihexanoico  
 (27) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)bis(3,3-dimetil-butanoico)  
 (28) Ácido 3,3'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dibutanoico  
 10 (29) Ácido 5,5'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)di-pentanoico  
 (30) 2,6-bis[3-(trifluorometil)ciclohexil]-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (31) 2,6-bis[3-(trifluorometil)fenil]-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (32) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)bis(3-fenil-propanoico)  
 15 (33) 2,6-bis(2-hidroxietyl)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (34) 2,6-bis(2-hidroxi-2-metilpropil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (35) Diacetato de (1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dibutano-1,2-diilo  
 20 (36) Diacetato de (1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dipropano-1,2-diilo  
 (37) 2,6-bis(hidroxietyl)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (38) 4-óxido de 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (39) 2-etyl-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona  
 (40) 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dihexanoato de dietilo  
 25 (41) Ácido 2-[2-(1-etoxi-1-oxobutan-2-il)-1,3,5,7-tetraoxo-2,3,5,7-tetrahidro-1H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-6-il]butanoico.

5. Uso según la reivindicación 1, 2, 3 o 4, **caracterizado porque** las frutas y hortalizas están seleccionadas de frutos de pepita, frutos de hueso y frutos de baya, por ejemplo manzana, pera, albaricoques, cerezas, almendras y melocotones y fresas; limones, naranjas y pomelo; vid.

- 30 6. Procedimiento para combatir enfermedades posteriores a la recolección (post-harvest) y/o de almacenamiento mediante tratamiento de frutas y hortalizas con al menos una ditiina-tetracarboximida de la fórmula general (I)



(I)

en la que

- 35 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son idénticos o diferentes y representan hidrógeno, representan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno, -OR<sup>3</sup>, -COR<sup>4</sup>, representan cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, representan arilo o aril-(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), cada uno de los cuales está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, -COR<sup>4</sup> o sulfonilamino,  
 40 R<sup>3</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilcarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o representa arilo que está, dado el caso, monosustituido o polisustituido con halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 R<sup>4</sup> representa hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 n representa 0 o 1

en la protección contra hongos fitopatógenos de frutas u hortalizas recolectadas.

- 45 7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la enfermedad es provocada por uno de los siguientes patógenos: especies de Colletotrichum, por ejemplo Colletotrichum gloeosporioides; especies de Fusarium, por ejemplo Fusarium semitectum, Fusarium solani, Fusarium oxysporum; especies de Verticillium; especies de Botrytis, por ejemplo Botrytis cinerea, especies de Phomopsis, especies de Alternaria; especies de Phytophthora, por ejemplo Phytophthora cactorum; especies de Septoria; especies de Monilinia, por ejemplo Monilinia laxa; especies de Venturia, por ejemplo Venturia inaequalis; especies de Glomerella, por ejemplo  
 50 Glomerella cingulata, especies de Sclerotinia; especies de Penicillium, por ejemplo Penicillium expansum; especies de Gloeosporium, especies de Stemphyllium; especies de Thielaviopsis; especies de Aspergillus, por ejemplo Aspergillus niger; especies de Nectria, por ejemplo Nectria galligena.

8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, **caracterizado porque** las frutas y hortalizas están seleccionadas de



cereales, por ejemplo trigo, cebada, centeno, triticale, arroz, mijo y avena; remolachas, por ejemplo remolacha azucarera y remolacha forrajera; frutos de pepita, frutos de hueso y frutos de baya, por ejemplo manzana, pera, albaricoques, cerezas, almendras y melocotones y fresas; judía, guisante, soja; plantas oleaginosas, por ejemplo colza, mostaza, amapola, aceituna, girasol, coco, cacao, cacahuete; Cucurbitaceae, por ejemplo pepino; algodón, limones, naranjas y pomelo; Brassicaceae, por ejemplo repollo, lombarda, brócoli, coliflor, col de Bruselas, pak choi, colirrábano, rábano rojo; hortalizas, por ejemplo puerro, tomate, cebollas, patatas; o maíz, tabaco, café, caña de azúcar, vid.

9. Procedimiento según la reivindicación 6, 7 u 8, **caracterizado porque** las ditiina-tetracarboximidaz de la fórmula general (I) están seleccionadas de:

- 10 (1) 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (2) 2,6-dietil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (3) 2,6-dipropil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (4) 2,6-di(propan-2-il)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - 15 (5) 2,6-diciclopropil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (6) 2,6-bis(2,2,2-trifluoroetil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (7) 2,6-bis[1-(trifluorometil)ciclopropil]-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (8) 1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (9) 2,6-bis(3,5-diclorofenil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - 20 (10) 2,6-difenil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (11) 2,6-dibencil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (12) 2,6-bis(2-metoxietil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (13) 2,6-bis(2-hidroxibutil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (14) 2,6-bis(2-hidroxipropil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - 25 (15) 2,6-bis(2-fenoxietil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (16) 2,6-bis(2-etoxietil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (17) 2,6-bis(2-fenilpropan-2-il)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (18) 2,6-bis(1-feniletil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (19) 2,6-bis(2-metoxi-2-metilpropilpopil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - 30 (20) 2,6-di-terc-butil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (21) diacetato de (1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dietano-2,1-diilo
  - (22) 4,4'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[14]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dibencenosulfenamida
  - (23) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)diacético
  - (24) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dipropanoico
  - 35 (25) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dibutanoico
  - (26) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dihexanoico
  - (27) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)bis(3,3-dimetilbutanoico)
  - (28) Ácido 3,3'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dibutanoico
  - 40 (29) Ácido 5,5'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dipentanoico
  - (30) 2,6-bis[3-(trifluorometil)ciclohexil]-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (31) 2,6-bis[3-(trifluorometil)fenil]-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (32) Ácido 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)bis(3-fenilpropanoico)
  - 45 (33) 2,6-bis(2-hidroxietil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (34) 2,6-bis(2-hidroxi-2-metilpropil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (35) Diacetato de (1,3,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dibutano-1,2-diilo
  - (36) Diacetato de (1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dipropano-1,2-diilo
  - 50 (37) 2,6-bis(hidroximetil)-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (38) 4-óxido de 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (39) 2-etil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona
  - (40) 2,2'-(1,3,5,7-tetraoxo-1,3,5,7-tetrahidro-2H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-2,6-diil)dihexanoato de dietilo
  - (41) Ácido 2-[2-(1-etoxi-1-oxobutan-2-il)-1,3,5,7-tetraoxo-2,3,5,7-tetrahidro-1H,6H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-6-il]butanoico.
- 55 10. Procedimiento según la reivindicación 6, 7, 8 o 9, **caracterizado porque** las frutas y hortalizas están seleccionadas de frutos de pepita, frutos de hueso y frutos de baya, por ejemplo manzana, pera, albaricoques, cerezas, almendras y melocotones y fresas; limones, naranjas y pomelo; vid.