

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 588**

51 Int. Cl.:  
**C07D 317/68** (2006.01)  
**C07D 401/04** (2006.01)  
**C07D 401/14** (2006.01)  
**C07D 405/14** (2006.01)  
**C07D 409/14** (2006.01)  
**C07D 411/14** (2006.01)  
**C07D 413/14** (2006.01)  
**C07D 417/14** (2006.01)  
**C07D 498/12** (2006.01)  
**A01N 43/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08784753 .9**  
96 Fecha de presentación: **14.07.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2167484**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2010**

54 Título: **Insecticidas de antranilamida condensada**

30 Prioridad:  
**16.07.2007 IN DE14852007**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.03.2012**

73 Titular/es:  
**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG  
SCHWARZWALDALLEE 215  
4058 BASEL, CH**

72 Inventor/es:  
**HALL, Roger Graham;  
LOISELEUR, Olivier;  
PABBA, Jagadish;  
PAL, Sitaram;  
JEANGUENAT, André;  
EDMUNDS, Andrew y  
STOLLER, André**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 377 588 T3

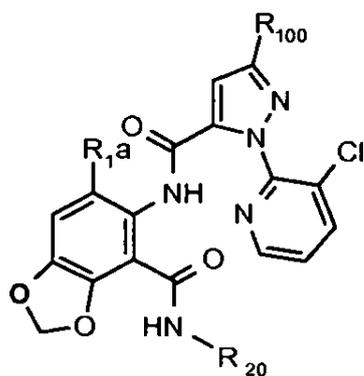
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

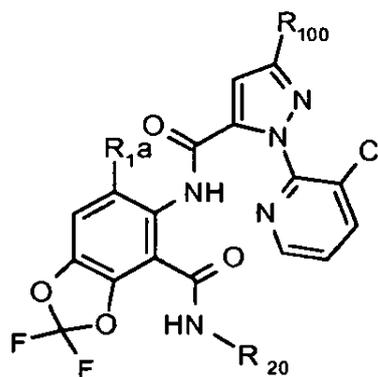
Insecticidas de antranilamida condensada.

La presente invención se refiere a derivados bicíclicos de bisamida, a procedimientos para su preparación, a composiciones que comprenden esos compuestos y a su uso para controlar insectos o representantes del orden Acarina.

Los derivados de bisamida con acción insecticida son conocidos y se describen, por ejemplo, en el documento WO 2005/085234. En el documento 2007/093402, se revelan derivados bicíclicos de antranilamida activos. El documento WO 2006/11 1341 describe derivados de antranilamida con un sustituyente ciano en el resto fenilo y una cadena lateral cicloalquilo-cicloalquilo. Actualmente, se han descubierto nuevos derivados bicíclicos de bisamida con propiedades pesticidas. Por consiguiente, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula I representados por los compuestos de fórmula IB y IC



(IB)

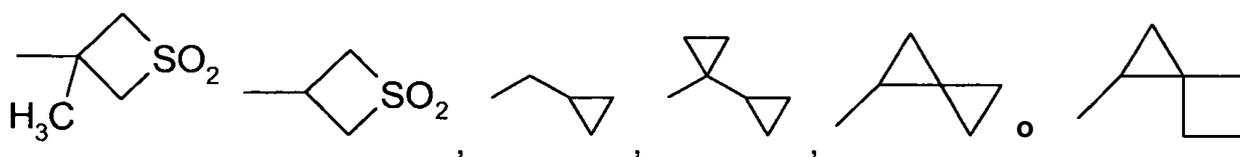


(IC),

en las que:

R<sub>1a</sub> es hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), alquinilo (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), halógeno o ciano;

R<sub>20</sub> es hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquiltio (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquilsulfonyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alquilsulfinil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), tietan-3-ilo, tietan-3-ilo sustituido con alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), preferentemente, 3-metil-tietan-3-ilo,



y

R<sub>100</sub> es halógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), haloalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o haloalcoxilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); y sales/isómeros/enantiómeros/tautómeros de dichos compuestos.

Los compuestos I que tienen al menos un centro básico pueden formar, por ejemplo, sales de adición de ácido, por ejemplo, con ácidos inorgánicos fuertes tales como ácidos minerales, por ejemplo, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido nitroso, un ácido fosforoso o un ácido halohídrico; con ácidos carboxílicos orgánicos fuertes tales como ácidos alcano (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carboxílicos sin sustituir o sustituidos, por ejemplo, con halógeno, por ejemplo, ácido acético, tales como ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido ftálico, tales como ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ascórbico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico, o tales como ácido benzoico; o con ácidos sulfónicos orgánicos tales como ácidos alcano (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)- o aril-sulfónicos sin sustituir o sustituidos, por ejemplo, con halógeno, por ejemplo, ácido metano- o p-toluenosulfónico. Los compuestos I que tienen al menos un grupo ácido pueden formar, por ejemplo, sales con bases, por ejemplo, sales minerales tales como sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, por ejemplo, sales de sodio, potasio o magnesio, o sales con amoniaco o una amina orgánica, tales como morfolina, piperidina, pirrolidina o mono-, di- o tri-alquilamina inferior, por ejemplo, etil-, dietil-, trietil- o dimetil-propilamina, o una mono-, di- o tri-hidroxi-alquilamina inferior, por ejemplo, mono-, di- o tri-etanolamina. Cuando proceda, además se pueden formar las correspondientes sales internas.

Los grupos alquilo que aparecen en las definiciones de los sustituyentes pueden ser de cadena lineal o ramificados y son, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo y hexilo, y sus isómeros ramificados. Los radicales alcoxilo, alquenilo y alquinilo derivan de los radicales alquilo mencionados. Los grupos alquenilo y alquinilo pueden ser mono- o poliinsaturados.

- 5 Halógeno es, generalmente, flúor, cloro, bromo o yodo. Esto también se aplica, correspondientemente, a halógeno en combinación con otros significados tales como haloalquilo o halofenilo.

- 10 Los grupos haloalquilo tienen, preferentemente, una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Haloalquilo es, por ejemplo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, pentafluoroetilo, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoroetilo y 2,2,2-tricloroetilo; preferentemente, triclorometilo, difluoroclorometilo, difluorometilo, trifluorometilo y diclorofluorometilo.

Los grupos alcoxilo tienen, preferentemente, una longitud de cadena preferida de 1 a 6 átomos de carbono. Alcoxilo es, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, i-propoxilo, n-butoxilo, isobutoxilo, sec-butoxilo y terc-butoxilo, y también los radicales pentiloxilo y hexiloxilo isoméricos; preferentemente, metoxilo y etoxilo.

- 15 Los grupos haloalcoxilo tienen, preferentemente, una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Haloalcoxilo es, por ejemplo, fluorometoxilo, difluorometoxilo, trifluorometoxilo, 2,2,2-trifluoroetoxilo, 1,1,2,2-tetrafluoroetoxilo, 2-fluoroetoxilo, 2-cloroetoxilo, 2,2-difluoroetoxilo y 2,2,2-tricloroetoxilo; preferentemente, difluorometoxilo, 2-cloroetoxilo y trifluorometoxilo. Los grupos alquiltio tienen, preferentemente, una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Alquiltio es, por ejemplo, metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, sec-butiltio o terc-butiltio, preferentemente, metiltio y etiltio. Alquilsulfinilo es, por ejemplo, metilsulfinilo, etilsulfinilo, propilsulfinilo, isopropilsulfinilo, n-butilsulfinilo, isobutil-sulfinilo, sec-butilsulfinilo, terc-butilsulfinilo; preferentemente, metilsulfinilo y etilsulfinilo.

- 20 Alquilsulfonyl es, por ejemplo, metilsulfonyl, etilsulfonyl, propilsulfonyl, isopropilsulfonyl, n-butilsulfonyl, isobutilsulfonyl, sec-butilsulfonyl o terc-butilsulfonyl; preferentemente, metilsulfonyl o etilsulfonyl.

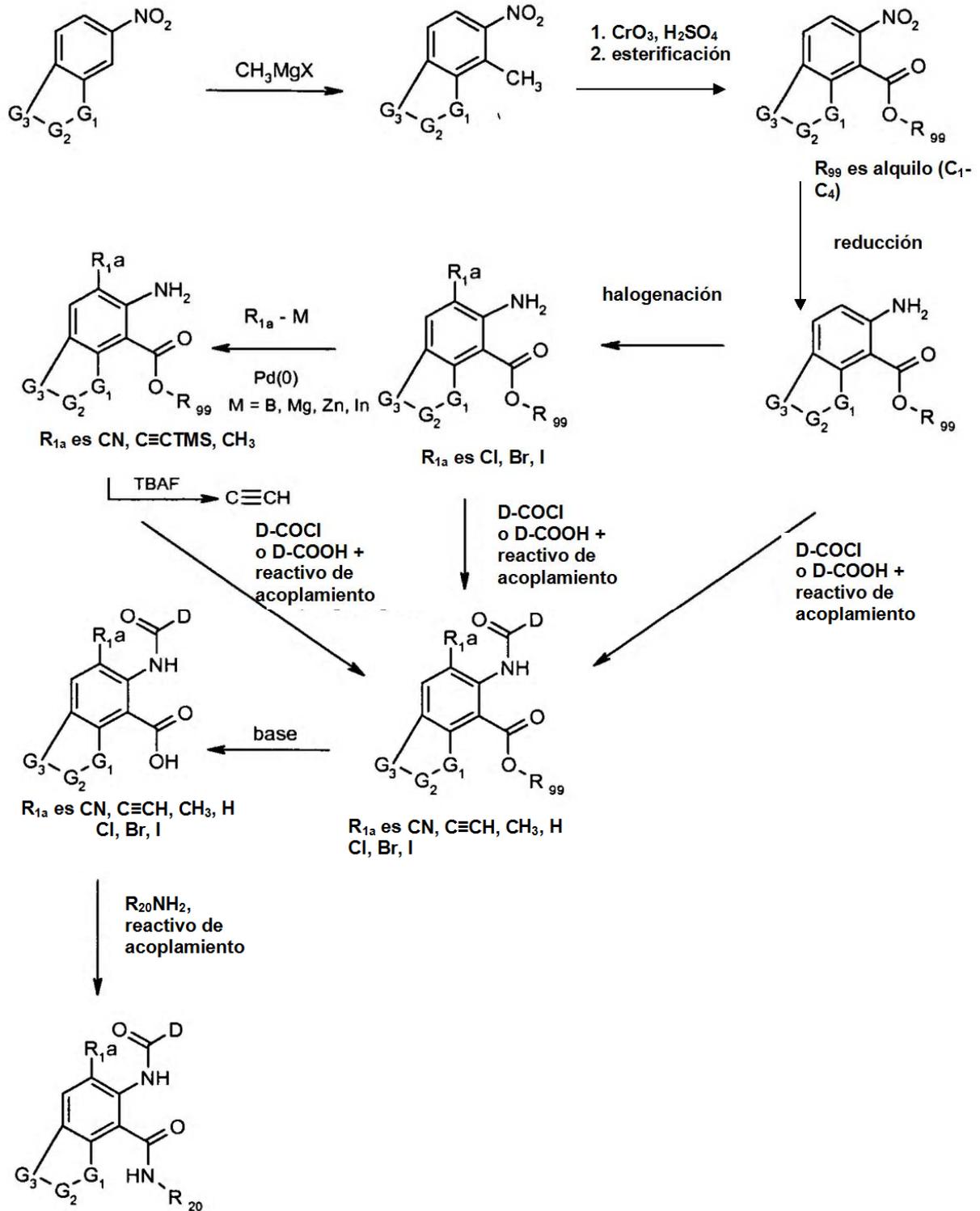
- 25 Los grupos alquiltioalquilo tienen, preferentemente, de 1 a 8 átomos de carbono. Alquiltioalquilo es, por ejemplo, metiltiommetilo, metiltioetilo, etiltiommetilo, etiltioetilo, n-propiltiommetilo, n-propiltioetilo, isopropiltiommetilo, isopropiltioetilo, butiltiommetilo, butiltioetilo o butiltiobutilo.

El procedimiento según la invención para preparar compuestos de fórmula I se lleva a cabo de manera análoga a los procedimientos conocidos, por ejemplo, como se describe en los documentos US 2003/0229050 y WO 2005/085234. La preparación general de los compuestos de fórmula I se ilustra en los siguientes esquemas de reacción.

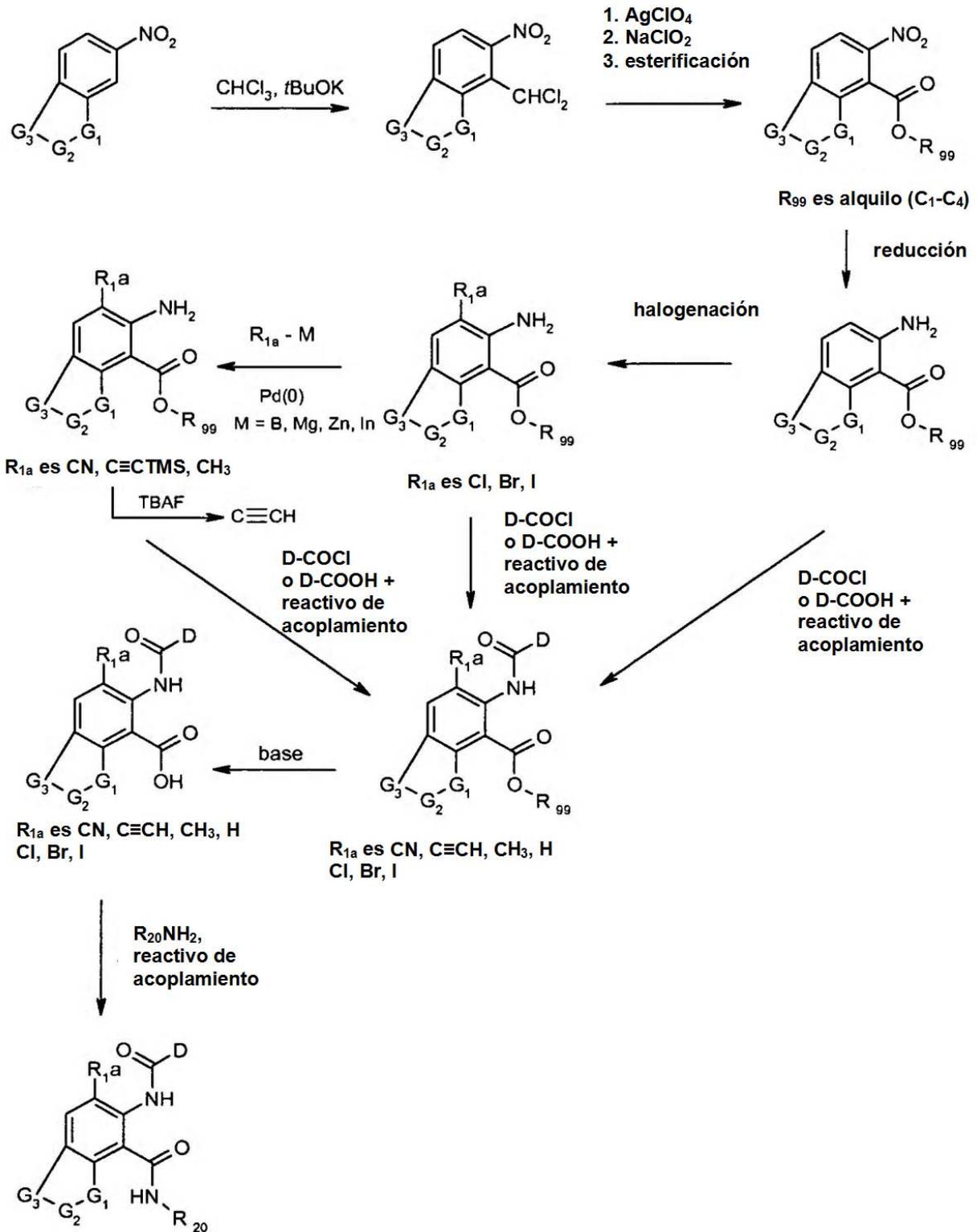
30

Esquema de reacción 1: Preparación de los compuestos de Fórmulas IB y IC:

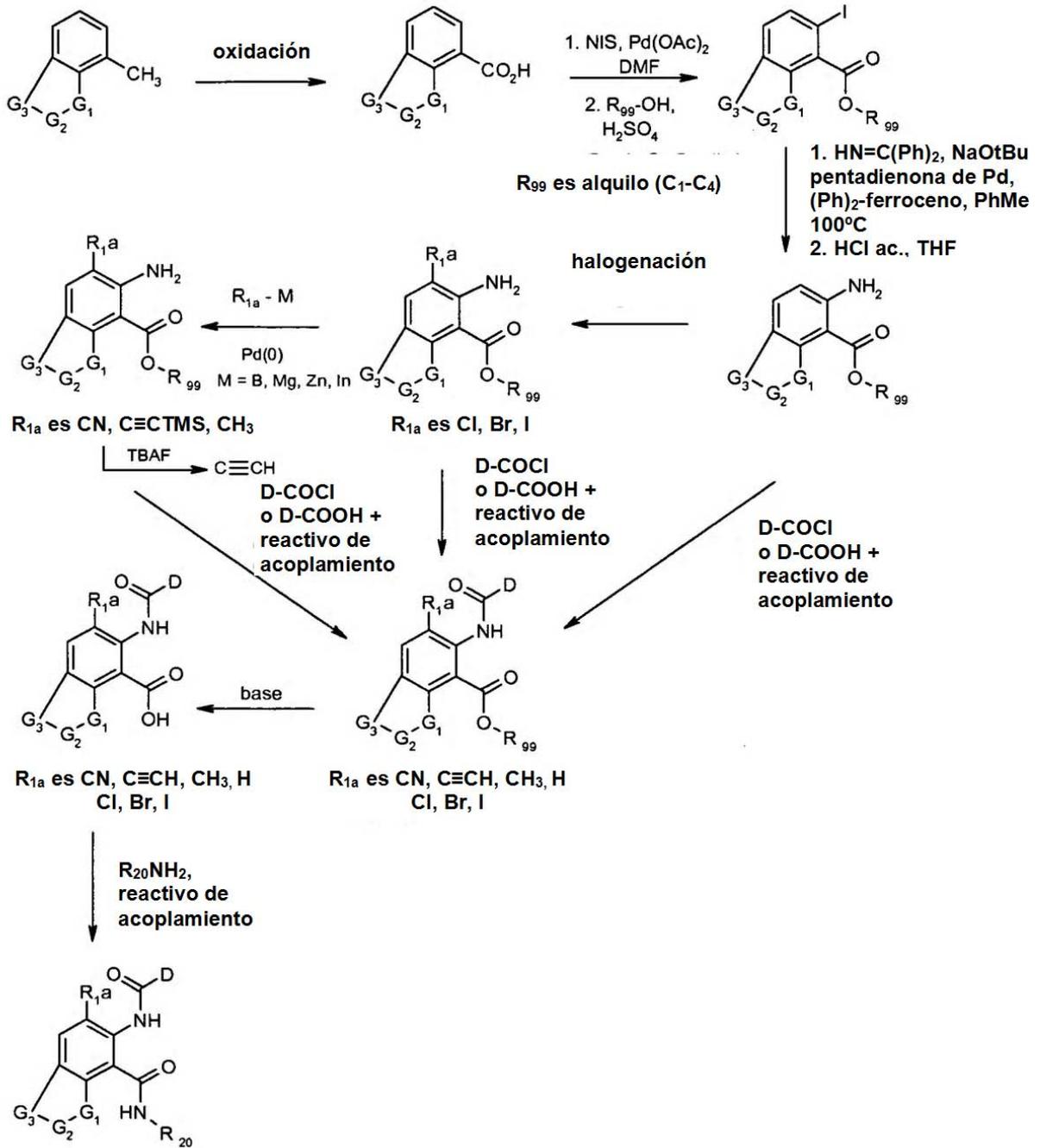
G<sub>1</sub> es -O, G<sub>2</sub> es -CH<sub>2</sub>- o -CF<sub>2</sub>- y G<sub>3</sub> es -O-.



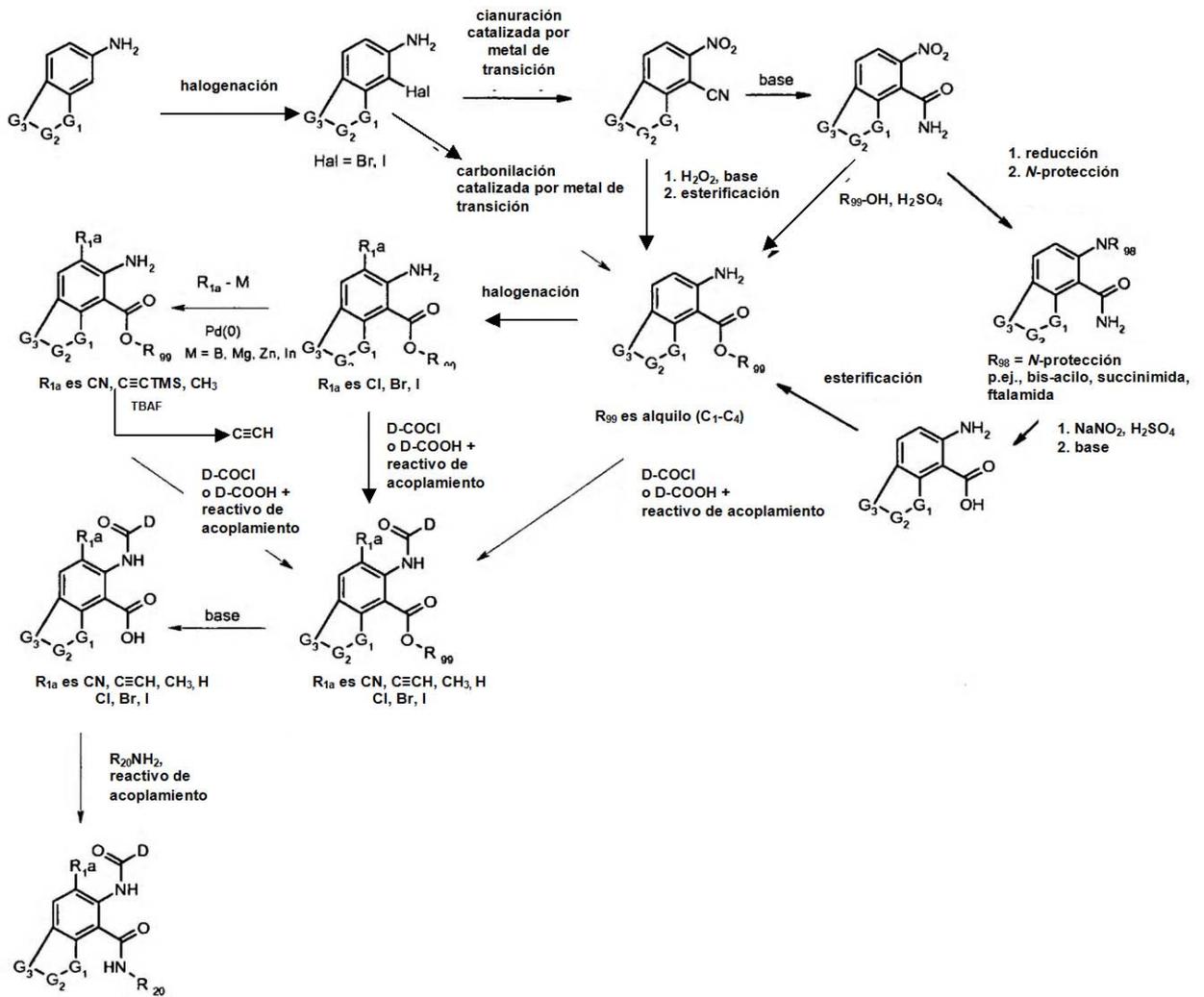
Esquema de reacción 2: preparación de los compuestos de Fórmula I:



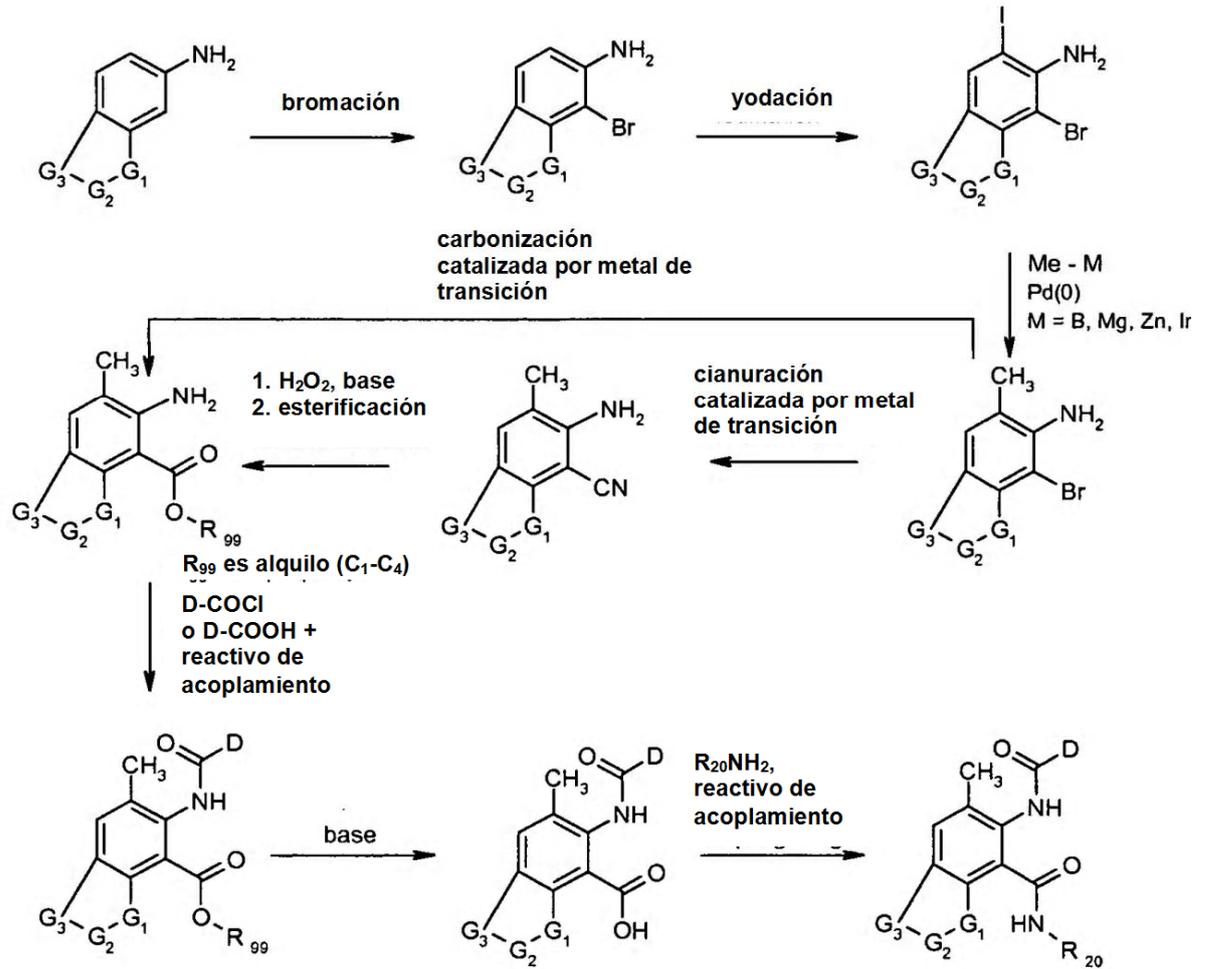
Esquema de reacción 3: preparación de los compuestos de Fórmula I:



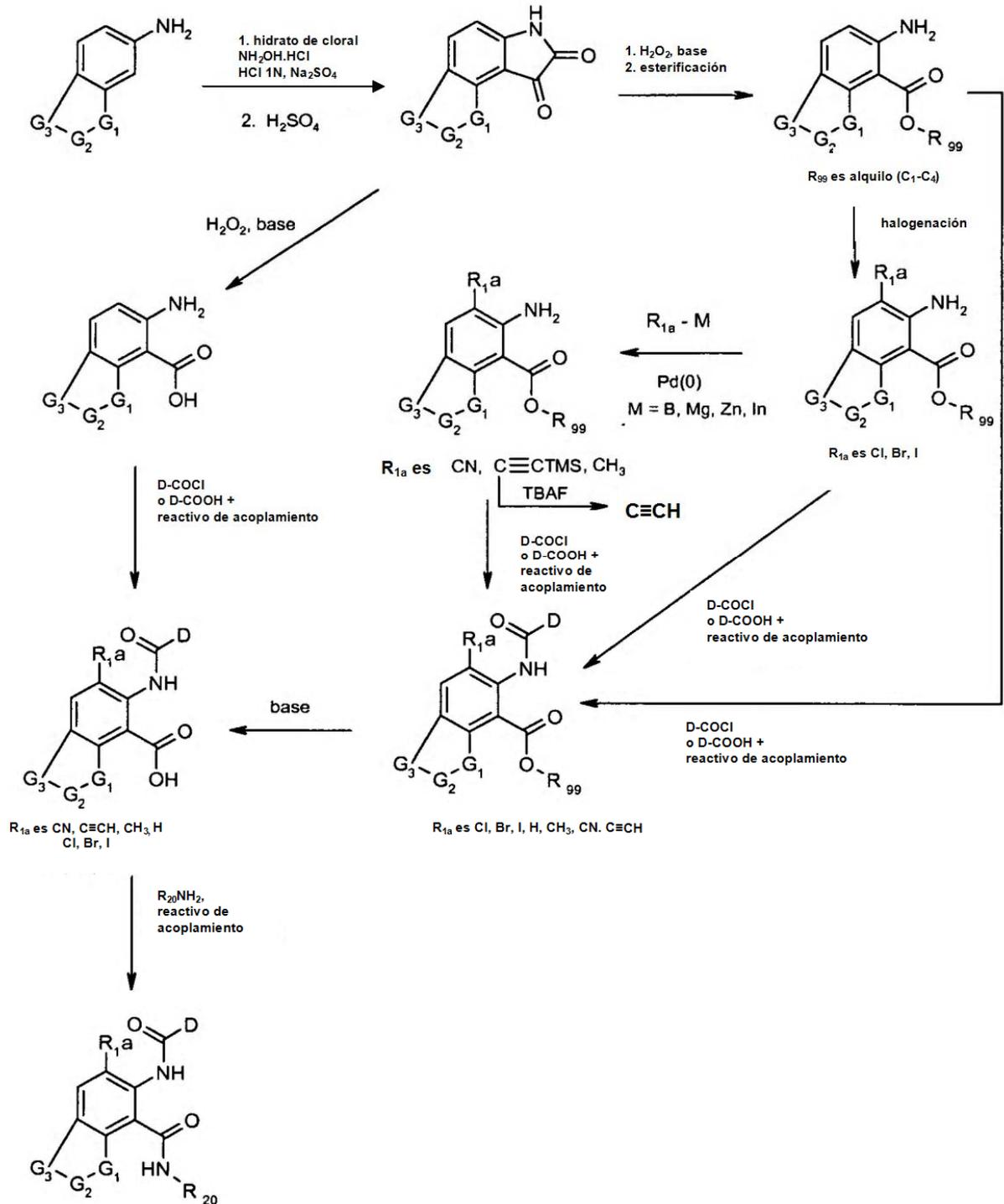
Esquema de reacción 4: preparación de los compuestos de Fórmula I:



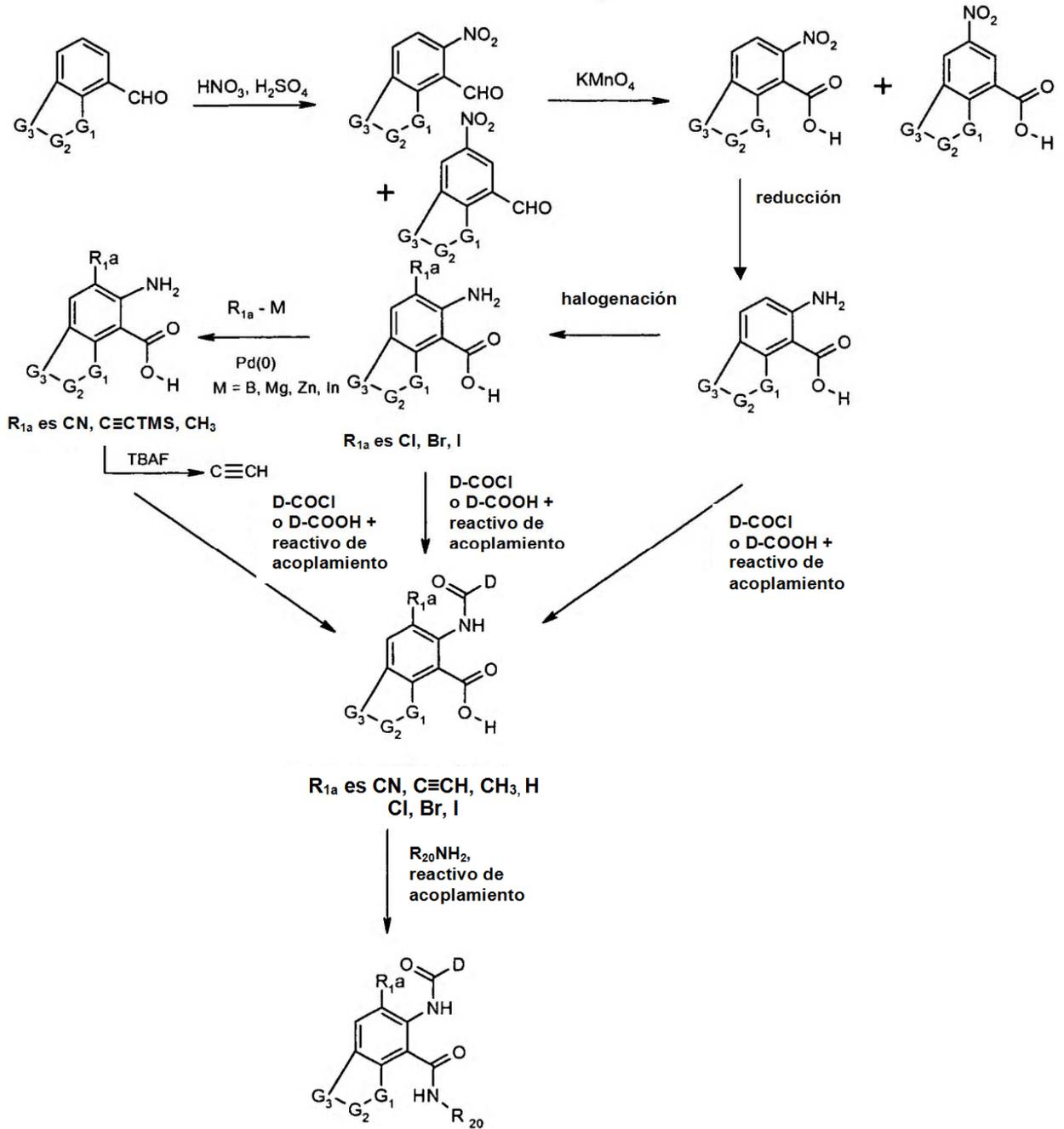
Esquema de reacción 5: preparación de los compuestos de Fórmula I:



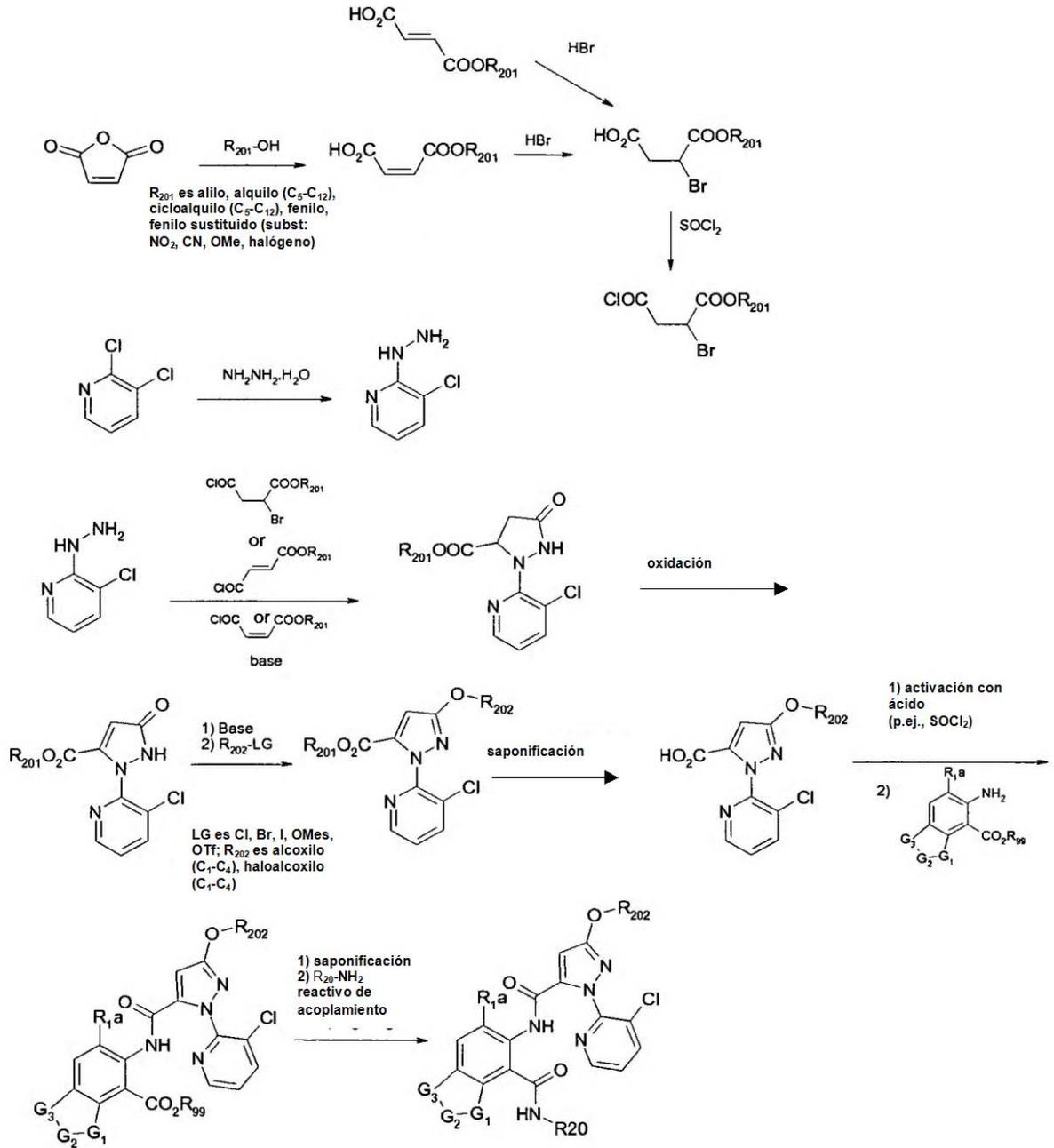
Esquema de reacción 6: preparación de los compuestos de Fórmula I:



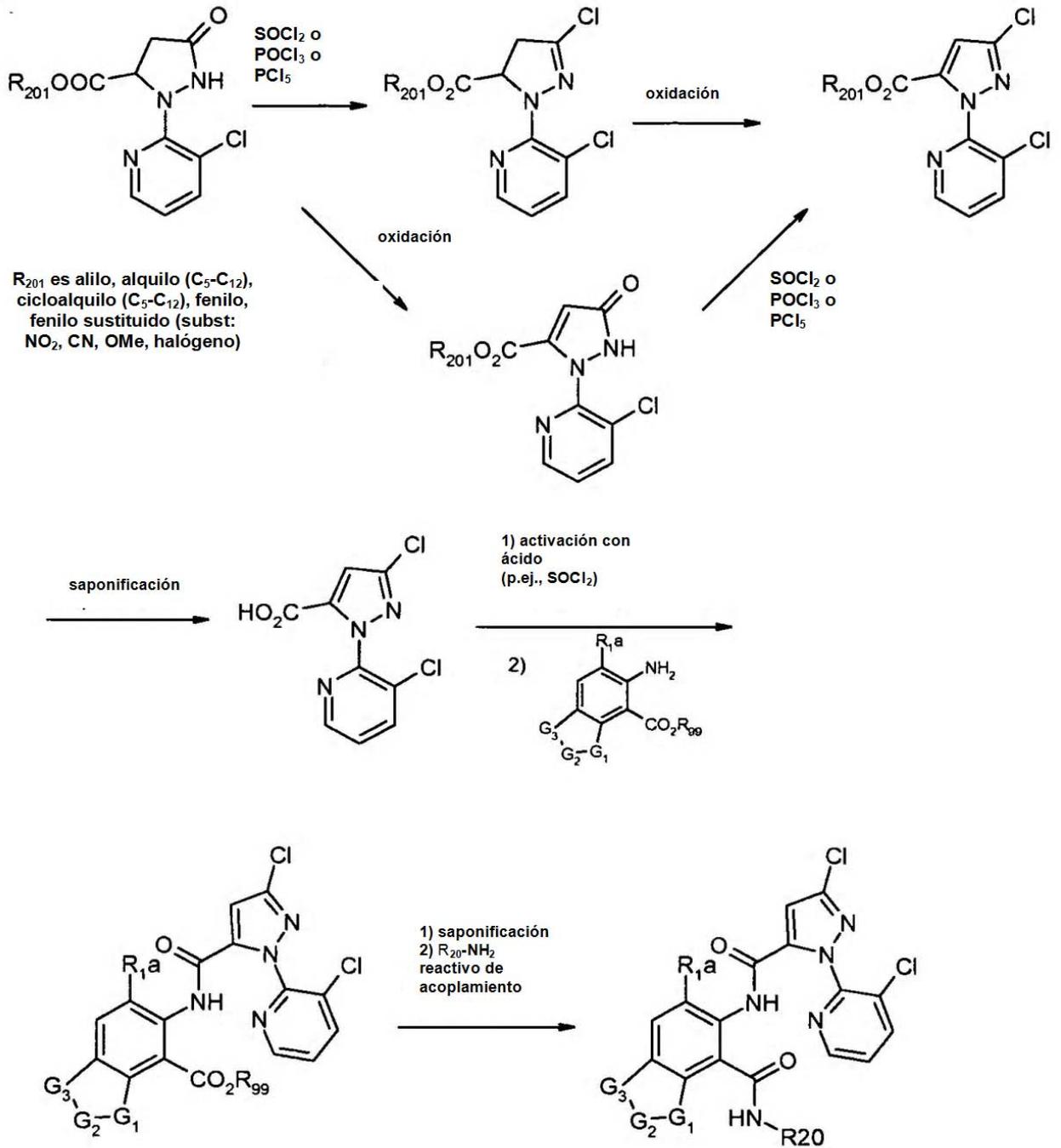
Esquema de reacción 7



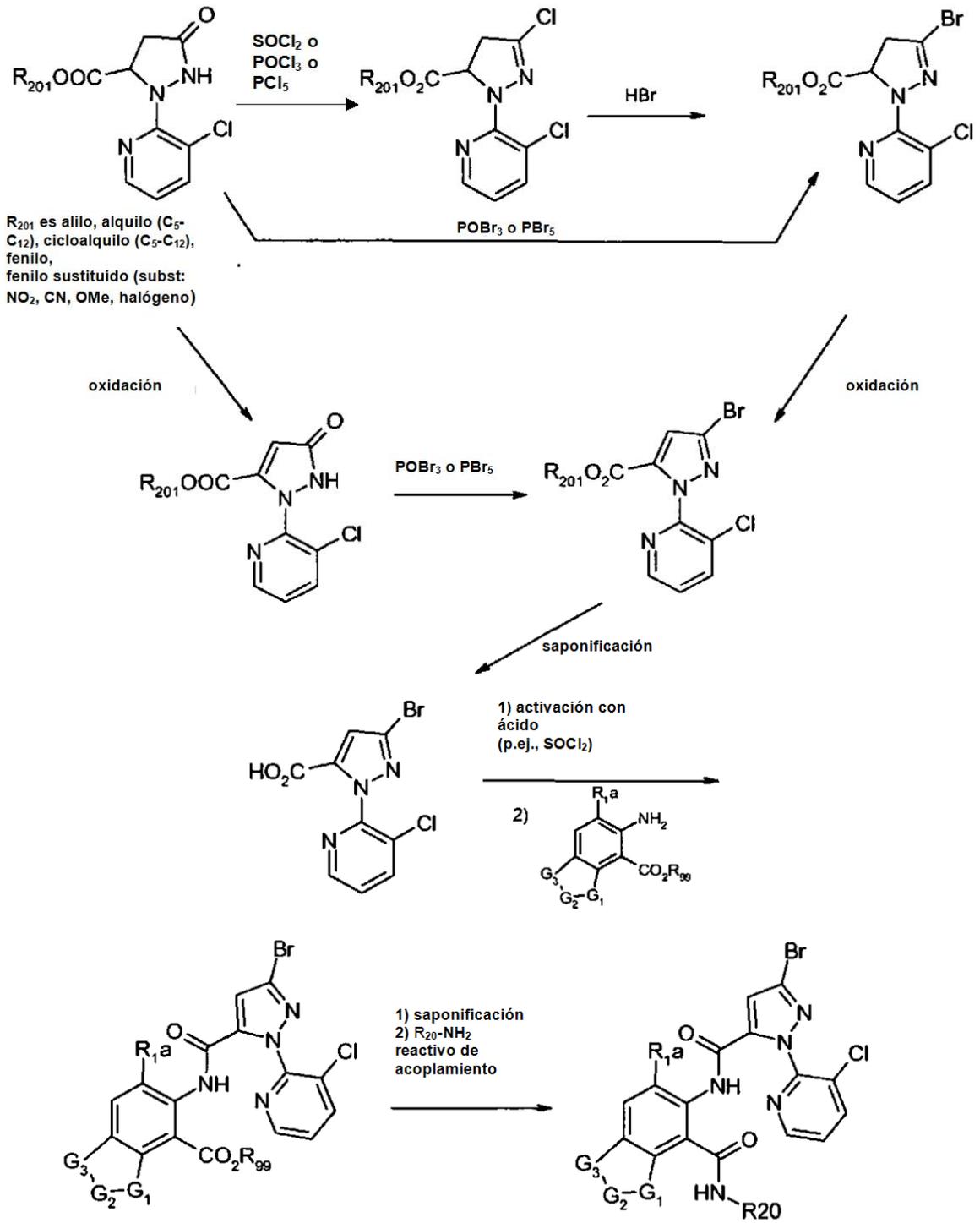
Esquema de reacción 8



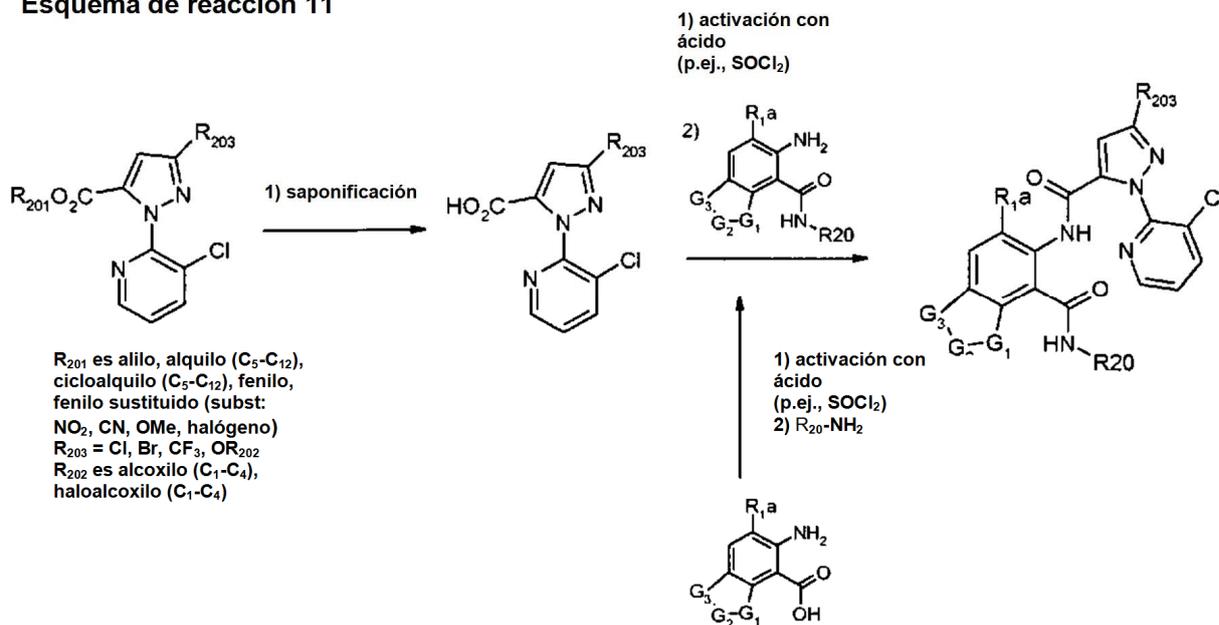
Esquema de reacción 9



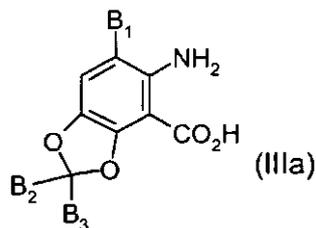
Esquema de reacción 10



Esquema de reacción 11



En la tabla B, se ofrecen los ejemplos de compuestos intermedios de fórmula IIIa



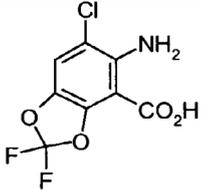
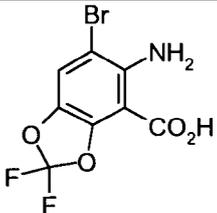
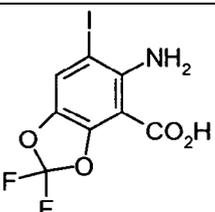
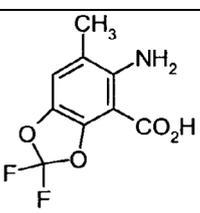
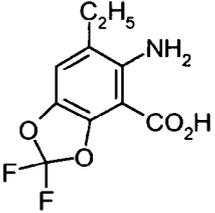
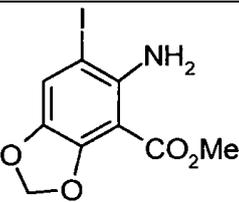
en la que  $\text{B}_1$  es H, Cl, Br, I o alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), y  $\text{B}_2$  y  $\text{B}_3$  son cada uno independientemente H o F.

5

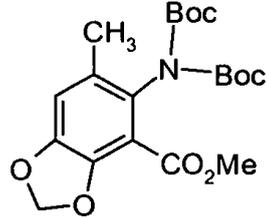
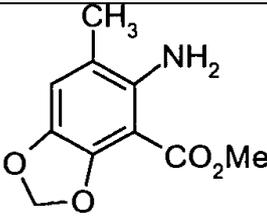
Tabla B

Derivados de ácidos antranílicos	Punto de fusión (°C)	CL-EM
	204	
		216/218 (M+1) <sup>+</sup>

(Continuación)

Derivados de ácidos antranílicos	Punto de fusión (°C)	CL-EM
	185-186	
	199-201	
	174-175	
	>240	
	>240	
	-	326

(Continuación)

Derivados de ácidos antranílicos	Punto de fusión (°C)	CL-EM
	-	521
	-	210

5 Los datos de la CL-EM se obtuvieron usando un espectrómetro de masas ZMD de Waters (espectrómetro de masas de un solo cuadrupolo). Procedimiento de ionización: Electrospray; y CLAR de Agilent: bomba de CLAR cuaternaria HP1100; detector de longitud de onda variable HP1100, compartimiento de columna con termostato HP1100 y desgasificador de disolventes HP1100. Eluyentes: A = agua con HCOOH al 0,05%; B = acetonitrilo/metanol (4:1; v/v) + HCOOH al 0,04%. Columna: tamaño de partícula de 3 micrómetros, YMC-Pack ProC 18, 120 angstrom, 33 x 3 mm.

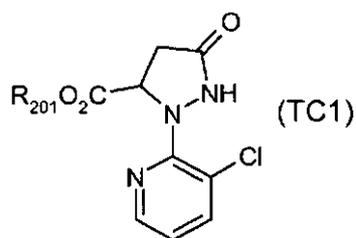
Tabla C: Compuestos intermedios

	R <sub>201</sub>
C.1	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_3$
C.2	$\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_3$
C.3	$\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{CH}_3$
C.4	$\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3$
C.5	$\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{CH}_3$
C.6	$\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{CH}_3$
C.7	$\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{CH}_3$
C.8	$\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3$
C.9	$\text{-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_3$
C.10	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{CH(CH}_3\text{)}_2$
C.11	$\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)}_2$
C.12	$\text{-CH(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_3$
C.13	$\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
C.14	$\text{-CH}_2\text{C(CH}_3\text{)}_3$
C.15	$\text{-ciclo-C}_6\text{H}_{11}$
C.16	$\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2$
C.17	$\text{-C}_6\text{H}_5$

(Continuación)

	R <sub>201</sub>
C.18	
C.19	
C.20	
C.21	

Tabla C1: esta tabla describe los 21 compuestos de C1.1 a C1.21 de la fórmula TC1



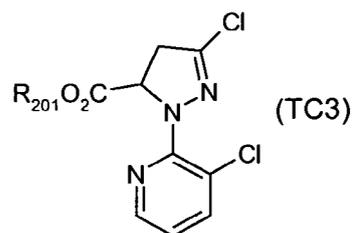
- 5 en la que, para cada uno de estos 21 compuestos específicos, la variable R<sub>201</sub> tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 21 filas C.1.1 a C.1.21 de la Tabla C.

Tabla C2: esta tabla describe los 21 compuestos de C2.1 a C1.21 de la fórmula TC2



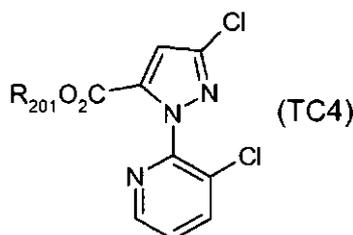
- 10 en la que, para cada uno de estos 21 compuestos específicos, la variable R<sub>201</sub> tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 21 filas C.2.1 a C.2.21 de la Tabla C.

Tabla C3: esta tabla describe los 21 compuestos de C3.1 a C3.21 de la fórmula TC3



en la que, para cada uno de estos 21 compuestos específicos, la variable  $R_{201}$  tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 21 filas C.3.1 a C.3.21 de la Tabla C.

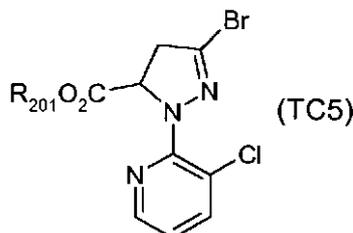
Tabla C4: esta tabla describe los 21 compuestos de C4.1 a C4.21 de la fórmula TC4



5

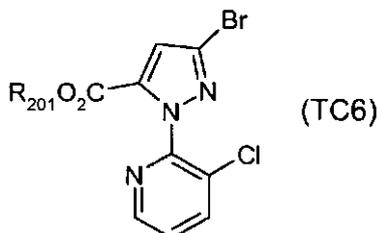
en la que, para cada uno de estos 21 compuestos específicos, la variable  $R_{201}$  tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 21 filas C.4.1 a C.4.21 de la Tabla C.

Tabla C5: esta tabla describe los 21 compuestos de C5.1 a C5.21 de la fórmula TC5



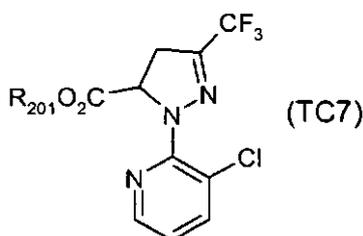
10 en la que, para cada uno de estos 21 compuestos específicos, la variable  $R_{201}$  tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 21 filas C.5.1 a C.5.21 de la Tabla C.

Tabla C6: esta tabla describe los 21 compuestos de C6.1 a C6.21 de la fórmula TC6



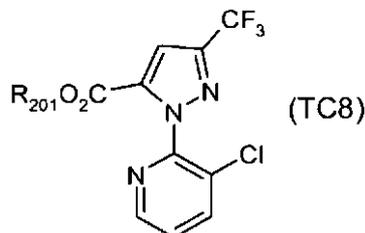
15 en la que, para cada uno de estos 21 compuestos específicos, la variable  $R_{201}$  tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 21 filas C.6.1 a C.6.21 de la Tabla C.

Tabla C7: esta tabla describe los 21 compuestos de C7.1 a C7.21 de la fórmula TC7



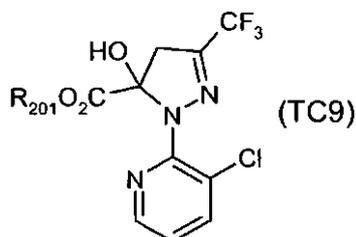
en la que, para cada uno de estos 21 compuestos específicos, la variable R<sub>201</sub> tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 21 filas C.7.1 a C.7.21 de la Tabla C.

Tabla C8: esta tabla describe los 21 compuestos de C8.1 a C8.21 de la fórmula TC8



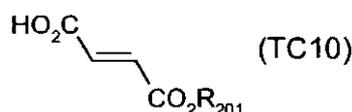
5 en la que, para cada uno de estos 21 compuestos específicos, la variable R<sub>201</sub> tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 21 filas C.8.1 a C.8.21 de la Tabla C.

Tabla C9: esta tabla describe los 21 compuestos de C9.1 a C9.21 de la fórmula TC9



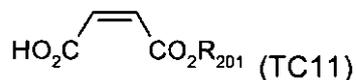
10 en la que, para cada uno de estos 21 compuestos específicos, la variable R<sub>201</sub> tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 21 filas C.9.1 a C.9.21 de la Tabla C.

Tabla C10: esta tabla describe los 21 compuestos de C10.1 a C10.21 de la fórmula TC10



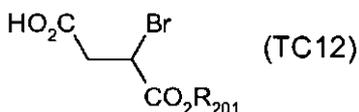
en la que, para cada uno de estos 21 compuestos específicos, la variable R<sub>201</sub> tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 21 filas C.10.1 a C.10.21 de la Tabla C.

15 Tabla C11: esta tabla describe los 21 compuestos de C11.1 a C11.21 de la fórmula TC11



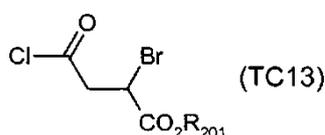
en la que, para cada uno de estos 21 compuestos específicos, la variable R<sub>201</sub> tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 21 filas C.11.1 a C.11.21 de la Tabla C.

Tabla C12: esta tabla describe los 21 compuestos de C12.1 a C12.21 de la fórmula TC12



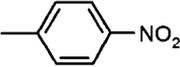
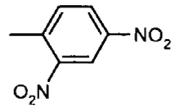
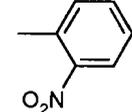
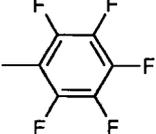
20 en la que, para cada uno de estos 21 compuestos específicos, la variable R<sub>201</sub> tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 21 filas C.12.1 a C.12.21 de la Tabla C.

Tabla C13: esta tabla describe los 21 compuestos de C13.1 a C13.21 de la fórmula TC13

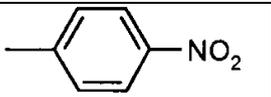
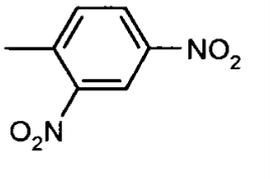
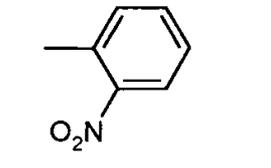
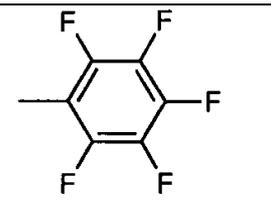


en la que, para cada uno de estos 21 compuestos específicos, la variable  $R_{201}$  tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 21 filas C.13.1 a C.13.21 de la Tabla C.

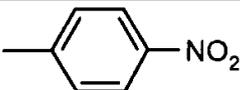
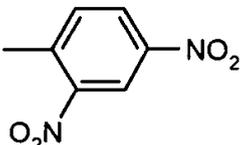
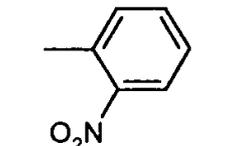
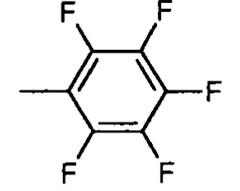
Tabla D: Compuestos intermedios

	$R_{201}$	$R_{202}$
D.1	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
D.2	$\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
D.3	$\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
D.4	$\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
D.5	$\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
D.6	$\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
D.7	$\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
D.8	$\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
D.9	$\text{-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
D.10	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{CH(CH}_3\text{)}_2$	$\text{CH}_3$
D.11	$\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)}_2$	$\text{CH}_3$
D.12	$\text{-CH(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
D.13	$\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
D.14	$\text{-CH}_2\text{C(CH}_3\text{)}_3$	$\text{CH}_3$
D.15	$\text{-ciclo-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3$
D.16	$\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2$	$\text{CH}_3$
D.17	$\text{-C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$
D.18		$\text{CH}_3$
D.19		$\text{CH}_3$
D.20		$\text{CH}_3$
D.21		$\text{CH}_3$
D.22	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_3$	$\text{CF}_3$

(Continuación)

	R <sub>201</sub>	R <sub>202</sub>
D.23	$\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_3$	CF <sub>3</sub>
D.24	$\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{CH}_3$	CF <sub>3</sub>
D.25	$\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3$	CF <sub>3</sub>
D.26	$\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{CH}_3$	CF <sub>3</sub>
D.27	$\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{CH}_3$	CF <sub>3</sub>
D.28	$\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{CH}_3$	CF <sub>3</sub>
D.29	$\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3$	CF <sub>3</sub>
D.30	$\text{-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_3$	CF <sub>3</sub>
D.31	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{CH(CH}_3\text{)}_2$	CF <sub>3</sub>
D.32	$\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)}_2$	CF <sub>3</sub>
D.33	$\text{-CH(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_3$	CF <sub>3</sub>
D.34	$\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	CF <sub>3</sub>
D.35	$\text{-CH}_2\text{C(CH}_3\text{)}_3$	CF <sub>3</sub>
D.36	-ciclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CF <sub>3</sub>
D.37	$\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2$	CF <sub>3</sub>
D.38	$\text{-C}_6\text{H}_5$	CF <sub>3</sub>
D.39		CF <sub>3</sub>
D.40		CF <sub>3</sub>
D.41		CF <sub>3</sub>
D.42		CF <sub>3</sub>
D.43	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_3$	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
D.44	$\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_3$	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
D.45	$\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{CH}_3$	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>

(Continuación)

D.46	$\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.47	$\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.48	$\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.49	$\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.50	$\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.51	$\text{-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.52	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{CH(CH}_3\text{)}_2$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.53	$\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)}_2$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.54	$\text{-CH(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.55	$\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.56	$\text{-CH}_2\text{C(CH}_3\text{)}_3$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.57	$\text{-ciclo-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.58	$\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.59	$\text{-C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.60		$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.61		$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.62		$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.63		$\text{CH}_2\text{CF}_3$
D.64	$\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{CH}_3$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.65	$\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{CH}_3$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.66	$\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{CH}_3$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.67	$\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{CH}_3$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.68	$\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{CH}_3$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.69	$\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{CH}_3$	$\text{CF}_2\text{H}$

(Continuación)

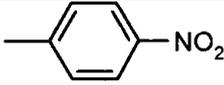
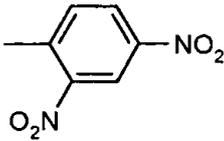
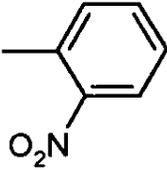
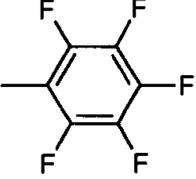
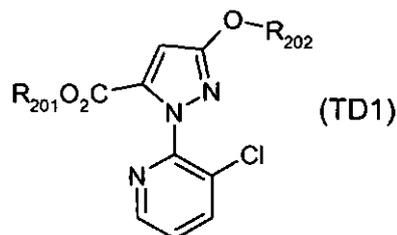
D.70	$\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{CH}_3$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.71	$\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{CH}_3$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.72	$\text{-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.73	$\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{CH(CH}_3\text{)}_2$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.74	$\text{-CH(CH}_2\text{CH}_3\text{)}_2$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.75	$\text{-CH(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.76	$\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.77	$\text{-CH}_2\text{C(CH}_3\text{)}_3$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.78	$\text{-ciclo-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.79	$\text{-CH}_2\text{CH=CH}_2$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.80	$\text{-C}_6\text{H}_5$	$\text{CF}_2\text{H}$
D.81		$\text{CF}_2\text{H}$
D.82		$\text{CF}_2\text{H}$
D.83		$\text{CF}_2\text{H}$
D.84		$\text{CF}_2\text{H}$

Tabla D1: esta tabla revela los 84 compuestos de D1.1 a C1.84 de la fórmula TD1

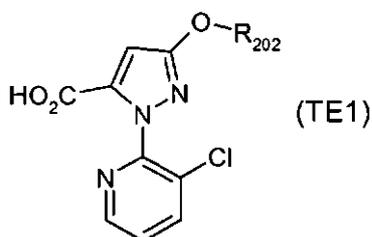


- 5 en la que, para cada uno de estos 84 compuestos específicos, cada una de las variables  $R_{201}$  y  $R_{202}$  tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 84 filas D.1.1 a D.1.84 de la Tabla D.

Tabla E: Compuestos intermedios

	R <sub>202</sub>
E.1	OCF <sub>3</sub>
E.2	OCF <sub>3</sub>
E.3	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
E.4	OCF <sub>2</sub> H

Tabla E1: esta tabla describe los 4 compuestos de E1.1 a E1.4 de la fórmula TE1



- 5 en la que, para cada uno de estos 4 compuestos específicos, la variable R<sub>202</sub> tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 4 filas E.1.1 a E.1.4 de la Tabla E.

Los compuestos iniciales y los compuestos intermedios de los esquemas de reacción son conocidos y se pueden preparar según procedimientos conocidos por un experto en la técnica.

- 10 Los reactivos se pueden hacer reaccionar en presencia de una base. Los ejemplos de bases adecuadas son hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, amidas de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, alcóxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, acetatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, dialquilamidas de metales alcalinos o metales alcalinotérreos o alquilsililamidas de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, alquilaminas, alquilendiaminas, cicloalquilaminas saturadas o insaturadas N-alquiladas, heterociclos básicos, hidróxidos de amonio y aminas carbocíclicas. Los ejemplos que caben mencionar son hidróxido de sodio, hidruro de sodio, amida de sodio, metóxido de sodio, acetato de sodio, carbonato de sodio, terc-butóxido de potasio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidruro de potasio, diisopropilamida de litio, bis(trimetilsilil)amida de potasio, hidruro de calcio, trietilamina, diisopropiletilamina, trietilendiamina, ciclohexilamina, N-ciclohexil-N,N-dimetilamina, N,N-dietilanilina, piridina, 4-(N,N-dimetilamino)piridina, quinuclidina, N-metilmorfolina, hidróxido de benciltrimetilamonio y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).

- 25 Es posible hacer reaccionar los reactivos entre sí como tales, i.e., sin añadir un disolvente o un diluyente. Sin embargo, en la mayoría de los casos, resulta ventajoso añadir un disolvente o diluyente inerte, o una mezcla de ambos. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de una base, las bases que se emplean en exceso, tales como trietilamina, piridina, N-metilmorfolina o N,N-dietilanilina, también pueden actuar como disolventes o diluyentes. La reacción se lleva a cabo ventajosamente en un intervalo de temperaturas de aproximadamente -80°C a aproximadamente +140°C, preferentemente, de aproximadamente -30°C a aproximadamente +100°C, en muchos casos en el intervalo entre la temperatura ambiente y aproximadamente +80°C.

- 30 Es posible convertir un compuesto I de una manera conocida en sí en otro compuesto I, sustituyendo uno o más sustituyentes del compuesto I inicial de la manera habitual con otro/s sustituyente/s según la invención. En función de la elección de las condiciones de reacción y de los materiales iniciales que sean adecuados en cada caso, es posible, por ejemplo, en una etapa de reacción, sustituir únicamente un sustituyente con otro sustituyente según la invención, o es posible sustituir una pluralidad de sustituyentes con otros sustituyentes según la invención en la misma etapa de reacción.

- 35 Se pueden preparar sales de los compuestos I de una manera conocida en sí. Así pues, por ejemplo, se obtienen sales de adición de ácido de los compuestos I mediante el tratamiento con un ácido adecuado o un reactivo intercambiador de iones adecuado, obteniéndose sales con bases mediante el tratamiento con una base adecuada o con un reactivo de intercambio iónico adecuado.

Las sales de los compuestos I se pueden convertir de la manera habitual en los compuestos libres I, sales de adición de ácido, por ejemplo, mediante el tratamiento con un compuesto básico adecuado o con un reactivo de intercambio

iónico adecuado, y sales con bases, por ejemplo, mediante el tratamiento con un ácido adecuado o con un reactivo de intercambio iónico adecuado.

5 Las sales de los compuestos I se pueden convertir de una manera conocida en sí en otras sales de compuestos I, sales de adición de ácido, por ejemplo, en otras sales de adición de ácido, por ejemplo, mediante el tratamiento de una sal de ácido inorgánico, tal como clorhidrato, con una sal metálica adecuada, tal como sal de sodio, bario o plata, de un ácido, por ejemplo, con acetato de plata, en un disolvente adecuado, en el que una sal inorgánica que forme, por ejemplo, cloruro de plata, sea insoluble y precipite, por tanto, en la mezcla de reacción.

En función del procedimiento o de las condiciones de reacción, es posible obtener compuestos I que tengan propiedades formadoras de sales en forma libre o en forma de sales.

10 Los compuestos I y, cuando proceda, sus tautómeros, en cada caso en forma libre o en forma de sal, pueden estar presentes en forma de uno de los isómeros que sean posibles o en forma de una mezcla de estos, por ejemplo, en forma de isómeros puros, tales como antípodas y/o diastereómeros, o en forma de mezclas de isómeros, tales como mezclas de enantiómeros, por ejemplo, racematos, mezclas diastereoméricas o mezclas de racematos, en función del número, la configuración absoluta y relativa de los átomos de carbono asimétricos que aparecen en la molécula y/o en función de la configuración de los enlaces dobles no aromáticos que aparecen en la molécula; la invención se refiere a los isómeros puros y también a todas las mezclas isoméricas que sean posibles, y así se entenderá en cada caso en la presente memoria, tanto en la información que se ha ofrecido anteriormente como en la que se ofrece a continuación.

15 Las mezcla diastereoméricas o las mezclas de racematos de los compuestos I, en forma libre o en forma de sal, que se pueden obtener en función de qué material inicial y procedimientos se hayan elegido se pueden separar de una manera conocida en los diastereómeros o los racematos puros en base a las diferencias fisicoquímicas de los componentes, por ejemplo, mediante cristalización fraccionada, destilación y/o cromatografía.

20 Las mezclas enantioméricas, tales como racematos, que se pueden obtener de una manera similar se pueden resolver en las antípodas ópticas mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante recristalización en un disolvente ópticamente activo, mediante cromatografía en adsorbentes quirales, por ejemplo, cromatografía en fase líquida de alta resolución (CLAR) sobre acetilcelulosa, con la ayuda de microorganismos adecuados, mediante la escisión con enzimas inmovilizadas específicas, mediante la formación de los compuestos de inclusión, por ejemplo, usando éteres coronas quirales, en los que sólo se haya formado complejo con un enantiómero, o mediante la conversión en sales diastereoméricas, por ejemplo, haciendo reaccionar un racemato básico del producto final con un ácido ópticamente activo, tal como un ácido carboxílico, por ejemplo, ácido alcanfórico, tartárico o málico, o ácido sulfónico, por ejemplo, ácido alcanforsulfónico, y separando la mezcla diastereomérica que se puede obtener de esta manera, por ejemplo, mediante cristalización fraccionada en base a sus diferentes solubilidades, para dar los diastereómeros, a partir de los cuales se puede liberar el enantiómero deseado mediante la acción de agentes adecuados, por ejemplo, agentes básicos.

25 Se pueden obtener diastereómeros o enantiómeros puros según la invención no sólo mediante la separación de las mezclas adecuadas de isómeros, sino también mediante procedimientos ampliamente conocidos de síntesis diastereoselectiva o enantioselectiva, por ejemplo, llevando a cabo el procedimiento según la invención con materiales iniciales de una estereoquímica adecuada.

30 Resulta ventajoso aislar o sintetizar en cada caso el isómero biológicamente más efectivo, por ejemplo, el enantiómero o diastereómero, o mezcla de isómeros, por ejemplo, mezcla de enantiómeros o mezcla de diastereómeros, si los componentes individuales tienen una actividad biológica diferente.

35 Los compuestos I y, cuando proceda, sus tautómeros, en cualquier caso, en forma libre o forma de sal, si procede, también se pueden obtener en forma de hidratos y/o incluir otros disolventes, por ejemplo, aquéllos que se han usado para la cristalización de compuestos que están presentes en forma sólida.

40 Los compuestos I según la invención son ingredientes activos de valor preventivo y/o curativo en el campo del control de plagas, incluso a bajas tasas de aplicación, que tienen un espectro biocida muy favorable y son bien tolerados por especies de sangre caliente, peces y plantas. Los ingredientes activos según la invención actúan contra todas o cada una de las etapas del desarrollo de las plagas de animales normalmente sensibles, pero también resistentes, tales como insectos o representantes de la subclase Acarina. La actividad insecticida o acaricida de los ingredientes activos según la invención se puede manifestar directamente, i.e., en la destrucción de las plagas, lo que tiene lugar bien inmediatamente o sólo una vez transcurrido cierto tiempo, por ejemplo, durante la ecdisis; o indirectamente, por ejemplo, en una oviposición reducida y/o tasa de crecimiento reducida, correspondiendo una buena actividad a una tasa de destrucción (mortalidad) del al menos 50 al 60%. Los ejemplos de las plagas de animales anteriormente mencionadas son:

- de la subclase Acarina, por ejemplo,  
 Acarus siro, Aceria sheldoni, Aculus schlechtendali, Amblyomma spp., Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus spp., Bryobia praetiosa, Calipitrimerus spp., Choriopetes spp., Dermanyssus gallinae, Eotetranychus carpini,  
 5 Erio-phyes spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Oly-gonychus pratensis, Ornithodoros spp., Panonychus spp., Phylloco-  
 ptruta oleivora, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcopetes spp., Tarsonemus spp. y Tetranychus spp.;
- del suborden Anoplura, por ejemplo,  
 Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Pemphigus spp. y Phylloxera spp.;
- 10 del orden Coleoptera, por ejemplo,  
 Agriotes spp., Anthonomus spp., Atomaria linearis, Chaetocnema tibialis, Cosmopolites spp., Curculio spp., Derm-  
 estes spp., Diabrotica spp., Epilachna spp., Eremnus spp., Leptinotarsa decemLineata, Lissorhoptrus spp., Mel-  
 olontha spp., Orycaephilus spp., Otiorynchus spp., Phlyctinus spp., Popillia spp., Psylliodes spp., Rhizopertha spp.,  
 Scarabeidae, Sitophilus spp., Sitotroga spp., Tenebrio spp., Tribolium spp. y Trogoderma spp.;
- 15 del orden Diptera, por ejemplo,  
 Aedes spp., Antherigona soccata, Bibio hortulanus, Calliphora erythrocephala, Ceratitis spp., Chrysomyia spp., Culex spp.,  
 Cuterebra spp., Dacus spp., Drosophila melanogaster, Fannia spp., Gastrophilus spp., Glossina spp., Hypoderma spp.,  
 Hyppobosca spp., Liriomyza spp., Lucilia spp., Melanagromyza spp., Musca spp., Oestrus spp., Orseolia spp., Oscinellafrut,  
 20 Pegomyia hyoscyami, Phorbia spp., Rhagoletis pomonella, Sciara spp., Stomoxis spp., Tabanus spp., Tannia spp. y Tipula spp.;
- del suborden Heteroptera, por ejemplo,  
 Cimex spp., Distantiella theobroma, Dysdercus spp., Euchistus spp., Eurygaster spp., Leptocorisa spp., Nezara spp.,  
 Piesma spp., Rhodnius spp., Sahlbergella singularis, Scotinophara spp. y Triatoma spp.;
- 25 del orden Homoptera, por ejemplo,  
 Aleurothrixus floccosus, Aleyrodes brassicae, Aonidiella spp., Aphididae, Aphis spp., Aspidiotus spp., Bemisia tabaci,  
 Ceroplaster spp., Chrysomphalus aonidium, Chrysomphalus dictyospermi, Coccus hesperidum, Empoasca spp., Eriosoma larigerum,  
 Erythroneura spp., Gascardia spp., Laodelphax spp., Lecanium corni, Lepidosaphes spp., Macrosiphus spp., Myzus spp.,  
 Nephrotettix spp., Nilaparvata spp., Parlatoria spp., Pemphigus spp., Plano-  
 coccus spp., Pseudaulacaspis spp., Pseudococcus spp., Psylla spp., Pulvinaria aetiopica, Quadraspidiotus spp.,  
 30 Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoideus spp., Schizaphis spp., Sitobion spp., Trialeurodes vaporariorum,  
 Trioza erytraeae y Unaspis citri;
- del orden Hymenoptera, por ejemplo,  
 Acromyrmex, Atta spp., Cephus spp., Diprion spp., Diprionidae, Gilpinia polytoma, Hoplocampa spp., Lasius spp.,  
 Monomorium pharaonis, Neodiprion spp., Solenopsis spp. y Vespa spp.;
- 35 del orden Isoptera, por ejemplo,  
 Reticulitermes spp.;
- del orden Lepidoptera, por ejemplo,  
 Acleris spp., Adoxophyes spp., Aegeria spp., Agrotis spp., Alabama argillaceae, Amylois spp., Anticarsia gemmatalis,  
 Archips spp., Argyrotaenia spp., Autographa spp., Busseola fusca, Cadra cautella, Carposina nipponensis, Chilo spp.,  
 40 Choristoneura spp., Clysia ambiguella, Cnaphalocrocis spp., Cnephasia spp., Cochylis spp., Coleophora spp.,  
 Crocidolomia binotalis, Cryptophlebia leucotreta, Cydia spp., Diatraea spp., Diparopsis castanea, Earias spp.,  
 Ephe- stia spp., Eucosma spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Grapholita spp., Hedyia nubiferana,  
 Heliiothis spp., Hellula undalis, Hyphantria cunea, Keiferia lycopersicella, Leucoptera scitella, Lithocollethis spp.,  
 Lobesia botrana, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma spp., Mamestra brassicae, Manduca sexta, Operophtera spp.,  
 45 Ostrinia nubilalis, Pammene spp., Pandemis spp., Panolis flammea, Pectinophora gossypiella, Phthorimaea operculella,  
 Pieris rapae, Pieris spp., Plutella xylostella, Prays spp., Scirpophaga spp., Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp.,  
 Synanthedon spp., Thaumetopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni y Yponomeuta spp.;
- del orden Mallophaga, por ejemplo,  
 50 Damalinae spp. y Trichodectes spp.;
- del orden Orthoptera, por ejemplo,  
 Blatta spp., Blattella spp., Grylotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Periplaneta spp. y Schistocerca spp.;
- del orden Psocoptera, por ejemplo,  
 55 Liposcelis spp.;
- del orden Siphonaptera, por ejemplo,  
 Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp. y Xenopsylla cheopis;
- del orden Thysanoptera, por ejemplo,  
 Frankliniella spp., Hercinothrips spp., Scirtothrips aurantii, Taeniothrips spp., Thrips palmi y Thrips tabaci; y  
 60 del orden Thysanura, por ejemplo,  
 Lepisma saccharina.

Los ingredientes activos según la invención se pueden usar para controlar, i.e., contener o destruir, plagas del tipo anteriormente mencionado que aparecen en determinadas plantas, especialmente, en plantas útiles u ornamentales en agricultura, en horticultura o en silvicultura, o en partes de las plantas, tales como frutos, flores, follaje, tallos,

tubérculos o raíces de dichas plantas, en algunos casos, permaneciendo incluso partes de las plantas formadas en un momento posterior protegidas contra estas plagas.

5 Los cultivos diana adecuados son, en concreto, cereales, tales como trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz o sorgo; remolacha, tal como la remolacha azucarera o la remolacha forrajera; fruta, por ejemplo, fruta de pepita, fruta de hueso o bayas, tales como manzana, pera, ciruela, melocotón, almendra, cereza o bayas como, por ejemplo, fresa, frambuesa o mora; cultivos de leguminosas, tales como judía, lenteja, guisante o soja; cultivos de aceite, tales como de semilla de colza, mostaza, amapola, oliva, girasol, coco, ricino, cacao o semilla de cacahuete; cucurbitáceas, tales como calabaza, pepino o melón; plantas de fibra, tales como algodón, lino, cáñamo o yute; cítricos, tales como naranja, limón, pomelo o mandarina; verduras, tales como espinaca, lechuga, espárrago, coles, zanahoria, cebolla, tomate, patata o pimiento; lauráceas, tales como el aguacate, árboles del género *Cinnamomum* o alcanfor; y también tabaco, frutos secos, café, berenjena, caña de azúcar, té, pimienta, parra, lúpulos, la familia del plátano, plantas de látex y ornamentales.

15 Los ingredientes activos según la invención son especialmente adecuados para controlar *Aphis craccivora*, *Diabrotica balteata*, *Heliothis virescens*, *Myzus persicae*, *Plutella xylostella* y *Spodoptera littoralis* en cultivos de algodón, verduras y hortalizas, maíz, arroz y soja. Los ingredientes activos según la invención son más especialmente adecuados para controlar el género de polillas *Mamestra* (preferentemente, en verduras y hortalizas), *Cydia pomonella* (preferentemente, en manzana), *Empoasca* (preferentemente, en verduras y hortalizas, y en viñedos), *Leptinotarsa* (preferentemente, en patata) y *Chilo suppressalis* (preferentemente, en arroz).

20 Se entenderá que el término "cultivos" incluye también cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas como el bromoxinilo o a clases de herbicidas (tales como, por ejemplo, inhibidores de HPPD, inhibidores de ALS, por ejemplo, primisulfurón, prosofurfurón y trifloxisulfurón, inhibidores de EPSPS (5-enol-pirovil-sikimato-3-fosfato-sintasa), inhibidores de GS (glutamina-sintetasa), como resultado de procedimientos convencionales de cultivo y de ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante a las imidazolinonas, p.ej., imazamox, mediante procedimientos convencionales de cultivo (mutagénesis) es la colza de verano (colza) Clearfield®. Los ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas o a clases de herbicidas mediante procedimientos de ingeniería genética incluyen, p.ej., las variedades de maíz resistentes al glifosato y glufosinato, que se encuentran comercialmente disponibles con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

25 Se entenderá que el término "cultivos" también incluye plantas cultivadas que han sido transformadas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante para que puedan sintetizar una o más toxinas que actúen selectivamente, tal como las que se conocen, por ejemplo, de bacterias productoras de toxinas, especialmente, de aquéllas del género *Bacillus*.

30 Las toxinas que se pueden expresar mediante dichas plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, proteínas insecticidas, por ejemplo, proteínas insecticidas de *Bacillus cereus* o *Bacillus popilliae*; o proteínas insecticidas de *Bacillus thuringiensis*, tales como endotoxinas  $\delta$ , p.ej., CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c, o proteínas insecticidas vegetativas (VIP), p.ej., VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A; o proteínas insecticidas de bacterias colonizadoras de nematodos, por ejemplo, *Photorhabdus* spp. o *Xenorhabdus* spp., tal como *Photorhabdus luminescens*, *Xenorhabdus nematophilus*; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpión, toxinas de arácnidos, toxinas de avispa y otras neurotoxinas específicas de insectos; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de *Streptomyces*, lectinas vegetales, tales como lectinas de guisante, lectinas de cebada o lectinas de campanilla de invierno; aglutininas; inhibidores de proteinasas, tales como inhibidores de la tripsina, inhibidores de la proteasa serina, inhibidores de la patatina, cistatina, papaína; proteínas desactivadoras de ribosomas (RIP), tales como ricina, RIP del maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas del metabolismo esteroideo, tales como 3-hidroxiesteroxidasa, ecdiesteroido-UDP-glucosil-transferasa, oxidasas del colesterol, inhibidores de ecdisona, HMG-COA-reductasa, bloqueadores de canales iónicos, tales como bloqueadores del canal del sodio o del calcio, esterasa de la hormona juvenil, receptores de hormonas diuréticas, estilbino-sintasa, bibencil-sintasa, quitinasas y glucanasas.

35 En el contexto de la presente invención, se entenderá que hay endotoxinas  $\delta$ , por ejemplo, CryIA(b), CryIA (c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c, o proteínas vegetales insecticidas (VIP), por ejemplo, VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A, expresamente, también toxinas híbridas, toxinas truncadas y toxinas modificadas. Las toxinas híbridas se producen recombinantemente mediante una nueva combinación de diferentes dominios de esas proteínas (véase, por ejemplo, el documento WO 02/15701). Se conocen toxinas truncadas, por ejemplo, una CryIA(b) truncada. En el caso de las toxinas modificadas, se reemplazan uno o más aminoácidos de la toxina natural. En dichos reemplazos de aminoácidos, preferentemente, se insertan secuencias de reconocimiento de proteasas no naturales en la toxina, de modo que, por ejemplo, en el caso de CryIIIA055, se inserta una secuencia de reconocimiento de la cathepsina D en la toxina CryIIIA (véase el documento WO 03/018810).

40 Por ejemplo, en los documentos EP-A-0 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, EP-A-0 427 529, EP-A-451 878 y WO 03/052073, se revelan ejemplos de dichas toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas.

45 Los procedimientos para la preparación de dichas plantas transgénicas son ampliamente conocidos por los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente. Los ácidos

desoxirribonucleicos del tipo CryI y su preparación se conocen, por ejemplo, por los documentos WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 y WO 90/13651.

La toxina contenida en las plantas transgénicas confiere a las plantas tolerancia a insectos dañinos. Dichos insectos pueden pertenecer a cualquier grupo taxonómico de insectos, pero lo habitual es que pertenezcan especialmente al grupo de los escarabajos (Coleoptera), dípteros (Diptera) y mariposas (Lepidoptera).

Se conocen plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas, y algunas de ellas se encuentran comercialmente disponibles. Los ejemplos de dichas plantas son: YieldGard® (variedad de maíz que expresa una toxina CryIA(b)); YieldGard Rootworm® (variedad de maíz que expresa una toxina CryIIIB(b1)); YieldGard Plus® (variedad de maíz que expresa una toxina CryIA(b) y aCryIIIB(b1)); Starlink® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry9(c)); Herculex I® (variedad de maíz que expresa una toxina CryIF(a2) y la enzima fosfinotricina-N-acetiltransferasa (PAT) para conseguir tolerancia al herbicida de glufosinato de amonio); NuCOTN 33B® (variedad de algodón que expresa una toxina CryIA(c)); Bollgard I® (variedad de algodón que expresa una toxina CryIA(c)); Bollgard II® (variedad de algodón que expresa una toxina CryIA(c) y una toxina CryIIA(b)); VIPCOT® (variedad de algodón que expresa una toxina VIP); NewLeaf® (variedad de la patata que expresa una toxina CryIIIA); Nature-Gard®, Agrisure® GT Advantage (rasgo tolerante al glifosato GA21), Agrisure® CB Advantage (rasgo contra el barrenador del maíz (CB) Bt11) y Protecta®.

Otros ejemplos de dichos cultivos transgénicos son:

1. Maíz Bt11 de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Zea mays modificado genéticamente que se ha vuelto resistente al ataque del barrenador europeo (Ostrinia nubilalis y Sesamia nonagrioides) mediante la expresión transgénica de una toxina CryIA(b) truncada. El maíz Bt11 también expresa transgénicamente la enzima PAT para conseguir tolerancia al herbicida de glufosinato de amonio.

2. Maíz Bt176 de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Zea mays modificado genéticamente que se ha vuelto resistente al ataque del barrenador europeo (Ostrinia nubilalis y Sesamia nonagrioides) mediante la expresión transgénica de una toxina CryIA(b). El maíz Bt176 también expresa transgénicamente la enzima PAT para conseguir tolerancia al herbicida de glufosinato de amonio.

3. Maíz MIR604 de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Maíz que se ha vuelto resistente a insectos mediante la expresión transgénica de una toxina CryIIIA modificada. Esta toxina es Cry3A055 modificada mediante la inserción de una secuencia de reconocimiento de la proteasa catepsina D. La preparación de tales plantas transgénicas de maíz se describe en el documento WO 03/018810.

4. Maíz MON 863 de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/DE/02/9. MON 863 expresa una toxina CryIIIB(b1) y tiene resistencia a ciertos insectos del orden Coleoptera.

5. Algodón IPC 531 de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/ES/96/02.

6. Maíz 1507 de Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Bruselas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. Maíz genéticamente modificado para la expresión de la proteína Cry1F para conseguir resistencia a ciertos insectos lepidópteros y de la proteína PAT para conseguir resistencia al herbicida de glufosinato de amonio.

7. Maíz NK603 x MON 810 de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/GB/02/M3/03. Consiste en variedades de maíz híbrido cultivadas convencionalmente mediante el cruce de las variedades modificadas genéticamente NK603 y MON 810. El maíz NK603 x MON810 expresa transgénicamente la proteína CP4 EPSPS obtenida de la cepa CP4 de la Agrobacterium sp., que confiere tolerancia al herbicida Roundup® (que contiene glifosato) y también una toxina CryIA(b) obtenida a partir de la bacteria Bacillus thuringiensis subespecie kurstaki, que aporta tolerancia a ciertos lepidópteros, incluyendo el barrenador del maíz europeo.

Los cultivos transgénicos de plantas resistentes a insectos también se describen en BATS (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit, Zentrum BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basel, Suiza) Informe 2003, (<http://bats.ch>).

Se entenderá que el término "cultivos" también incluye plantas cultivadas que se han transformado mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, de manera que son capaces de sintetizar sustancias antipatógenas que tengan una acción selectiva, tales como, por ejemplo, las denominadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (RRP, véase, p.ej., el documento EP-A-0 392 225). Los Ejemplos de dichas sustancias antipatógenas y plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas sustancias antipatógenas se conocen, por ejemplo, a la luz de los documentos EP-A-0 392 225, WO 95/33818 y EP-A-0 353191. Los procedimientos de producción de dichas plantas transgénicas son

ampliamente conocidos por el experto en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones anteriormente mencionadas.

5 Las sustancias antipatógenas que dichas plantas transgénicas pueden expresar incluyen, por ejemplo, bloqueadores de canales de iones, tales como los bloqueadores de los canales del sodio y el calcio, por ejemplo, las toxinas virales KP1, KP4 o KP6; sintasas de estilbena; sintasas de bibencilo; quitinasas; glucanasas; las denominadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (PRP; véase, p.ej., EP-A-0392225); sustancias antipatógenas producidas por microorganismos, por ejemplo, antibióticos peptídicos o antibióticos heterocíclicos (véase, p.ej., WO 95/33818) o factores proteicos o polipeptídicos implicados en la defensa contra patógenos vegetales (denominados "genes de resistencia a enfermedades vegetales", según lo descrito en el documento WO 03/000906).

10 Otros campos de uso de las composiciones según la invención son la protección de bienes almacenados y despensas, y la protección de materias primas tales como madera, productos textiles, revestimientos de suelo o edificios, y también en el sector de la higiene, especialmente, en la protección de seres humanos, animales domésticos y animales de explotación ganadera contra las plagas del tipo mencionado.

15 En el sector de la higiene, las composiciones según la invención son activas contra ectoparásitos tales como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, ácaros de cosechas, moscas (mordedoras y chupadoras), larvas de moscas parasitarias, piojos, piojos del cabello, piojos de las plumas y pulgas.

Los ejemplos de dichos parásitos son:

Del orden Anoplurida: *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp. y *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp.

20 Del orden Mallophagida: *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp. y *Felicola* spp.

25 Del orden Diptera, y los subórdenes Nematocera y Brachycera, 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., *Chrysomya* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp. y *Melophagus* spp.

Del orden Siphonaptera, por ejemplo, *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.

Del orden Heteroptera, por ejemplo, *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp.

Del orden Blattaria, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica* y *Supella* spp.

30 De la subclase Acaria (Acarida) y los órdenes Meta- y Meso-stigmata, 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. y *Varroa* spp.

35 De los órdenes Actiniedida (Prostigmata) y Acaridida (Astigmata), por ejemplo, *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp. y *Laminosioptes* spp.

Las composiciones según la invención también son adecuadas para la protección contra plagas de insectos en el caso de materiales tales como madera, productos textiles, plásticos, adhesivos, pegamentos, pinturas, papel y cartón, piel, revestimientos de suelo y edificios.

40 Las composiciones según la invención se pueden usar, por ejemplo, contra las siguientes plagas: escarabajos, tales como *Hylotrupes bajulus*, *Clorophorus pilosus*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufosillosum*, *Ptilinuspecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxilon aequale*, *Minthesrugicollis*, *Xyleborus spec.*, *Tryptodendron spec.*, *Apate monachus*, *Bostrychus capucinus*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxilon spec.* y *Dinoderus minutus*; y también insectos del orden Hymenoptera, tales como *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus* y *Urocerus augur*; y termitas, tales como *Kaloterme flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis* y *Coptotermes formosanus*; y el pececillo de plata *Lepisma saccharina*.

50 Por tanto, la invención también se refiere a composiciones pesticidas, tales como concentrados emulsionables, concentrados para suspensión, soluciones para pulverizar o diluir directamente, pastas para untar, emulsiones diluidas, polvos solubles, polvos dispersables, polvos humectantes, partículas, gránulos, encapsulaciones en sustancias poliméricas, que comprenden al menos uno de los ingredientes activos según la invención y que se seleccionarán en función de los objetivos deseados y las circunstancias imperantes.

En estas composiciones, el ingrediente activo se emplea en forma pura, un ingrediente activo sólido, por ejemplo, en un tamaño de partícula específico o, preferentemente, junto con, al menos, uno de los adyuvantes convencionalmente usados en la técnica de la formulación, tal como extendedores, por ejemplo, disolventes, vehículos sólidos o, tales como, compuestos tensioactivos.

- 5 Los ejemplos de disolventes adecuados son: hidrocarburos aromáticos no hidrogenados o parcialmente hidrogenados, preferentemente, las fracciones C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub> de alquilbencenos, tales como mezclas de xilenos, naftalenos alquilados o tetrahidronaftaleno; hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como parafinas o ciclohexano; alcoholes tales como etanol, propanol o butanol; glicoles, y sus éteres y ésteres, tales como propilenglicol, dipropilenglicoléter, etilenglicol o etilenglicolmonometiléter o etilenglicolmonoetiléter; cetonas, tales como asciclohexanona, isoforona o alcohol de diacetona; disolventes muy polares, tales como N-metil-pirrolid-2-ona, dimetilsulfóxido o N,N-dimetilformamida, agua, aceites vegetales desoxidados o epoxidados, tales como aceites de semilla de colza, de ricino, de coco, de soja y de silicóna epoxidados o desoxidados.

- 15 Los vehículos sólidos que se usan, por ejemplo, para partículas y polvos dispersables son, por norma general, minerales naturales triturados, tales como calcita, talco, caolín, montmorillonita o atapulgita. Para mejorar las propiedades físicas, también es posible añadir sílices muy dispersadas o polímeros absorbentes muy dispersados. Los vehículos absorbentes de partículas adecuados para gránulos son de tipo poroso, tales como piedra pómez, ladrillo de arena, sepiolita o bentonita; y los materiales de vehículos no adsorbentes adecuados son calcita o arena. Además, se puede usar un gran número de materiales granulados de naturaleza orgánica o inorgánica, en particular, dolomita o residuos vegetales triturados.

- 20 Los compuestos tensioactivos adecuados son, en función del tipo de ingrediente activo que se vaya a formular, tensioactivos o mezclas de tensioactivos no iónicos, catiónicos y/o aniónicos que tengan buenas propiedades emulsionantes, dispersantes y humectantes. Los tensioactivos mencionados a continuación se considerarán únicamente a modo ilustrativo; en la bibliografía relevante, se describe un gran número de otros tensioactivos que se usan convencionalmente en la técnica de la formulación y son adecuados según la invención.

- 25 Los tensioactivos no iónicos adecuados son, especialmente, derivados de poliglicoléter de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, de ácidos grasos saturados o insaturado, o de alquilfenoles que pueden contener aproximadamente 3 a aproximadamente 30 grupos de glicoléter, y aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono en el radical de hidrocarburo (ciclo)alifático, o aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono en el resto alquilo de los alquilfenoles. También son adecuados los aductos de óxido de polietileno hidrosolubles con polipropilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol o alquilpolipropilenglicol que tienen 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono en la cadena alquilo y aproximadamente 20 a aproximadamente 250 grupos de etilenglicoléter, y aproximadamente 10 a aproximadamente 100 grupos propilenglicoléter. Normalmente, los compuestos anteriormente mencionados contienen 1 a aproximadamente 5 unidades de etilenglicol por cada unidad de propilenglicol. Los ejemplos que caben mencionar son nonilfenoxipolietoxietanol, poliglicoléter de aceite de ricino, aductos de polipropilenglicol/óxido de polietileno, tributilfenoxipolietoxietanol, polietilenglicol u octilfenoxipolietoxietanol. También son adecuados los ésteres de ácido graso de polioxietilensorbitán, tales como triolato de polioxietilensorbitán.

- 40 Los tensioactivos catiónicos son, especialmente, sales de amonio cuaternario que generalmente tienen al menos un radical alquilo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C como sustituyentes y otros sustituyentes de radicales de alquilo inferior, hidroxialquilo o bencilo (halogenados o no halogenados). Las sales están preferentemente en forma de haluros, metilsulfatos o etilsulfatos. Los ejemplos son cloruro de esteariltrimetilamonio y bromuro de bencil-bis(2-cloroetil)etilamonio.

- 45 Los ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son jabones hidrosolubles o compuestos tensioactivos sintéticos hidrosolubles. Los ejemplos de jabones adecuados son sales alcalinas, alcalinotérricas o de amonio (sustituido o no sustituido) de ácidos grasos que tienen aproximadamente 10 a aproximadamente 22 átomos de C, tales como sales sodio o potasio de ácido oleico o esteárico, o mezclas de ácidos grasos naturales que se pueden obtener, por ejemplo, a partir de aceite de coco o tall oil; también caben mencionar los metiltauratos de ácidos grasos. Sin embargo, los tensioactivos sintéticos se usan con mayor frecuencia, en particular, sulfonatos grasos, sulfatos grasos, derivados de bencimidazol sulfonatados o alquilarilsulfonatos. Por regla general, los sulfonatos grasos y los sulfatos grasos están presentes como sales alcalinas, alcalinotérricas o de amonio (sustituido o no sustituido) y, generalmente, tienen un radical alquilo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C, entendiéndose también alquilo como que incluye el resto alquilo de radicales ácido; los ejemplos que caben mencionar son las sales sodio o calcio del ácido lignosulfónico, el éster dodecilsulfúrico o de una mezcla de sulfatos de ácido graso preparada a partir de ácidos grasos naturales. Este grupo también incluye las sales de los ésteres sulfúricos y ácidos sulfónicos de aductos de alcohol graso/óxido de etileno. Los derivados de bencimidazol sulfonados contienen, preferentemente, 2 grupos sulfonilo y un radical de ácido graso de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C. Los ejemplos de alquilarilsulfonatos son sales sodio, calcio o trietanolamonio de ácido decilbencenosulfónico, de ácido dibutilnaftalenosulfónico o de un condensado de ácido naftalenosulfónico/formaldehído. También son posibles, además, fosfatos adecuados, tales como sales del éster fosfórico de un aducto de p-nonilfenol/óxido de etileno (4-14) o fosfolípidos.

5 Por regla general, las composiciones comprenden del 0,1 al 99%, especialmente, del 0,1 al 95%, de ingrediente activo y del 1 al 99,9%, especialmente, del 5 al 99,9%, de al menos un adyuvante sólido o líquido, siendo posible, generalmente, que del 0 al 25%, especialmente, del 0,1 al 20%, de la composición sean tensioactivos (significando %, en todos los casos, por ciento en peso). Aunque normalmente son las composiciones concentradas las preferidas para los bienes comerciales, el consumidor final, por norma general, usa composiciones diluidas que tienen concentraciones sustancialmente más bajas de ingrediente activo. En particular, las composiciones preferidas son las siguientes (% = por ciento en peso):

Concentrados emulsionables:

10	ingrediente activo:	del 1 al 95%, preferentemente, del 5 al 20%
	tensioactivo:	del 1 al 30%, preferentemente, del 10 al 20%
	disolvente:	del 5 al 98%, preferentemente, del 70 al 85%

Partículas:

15	ingrediente activo:	del 0,1 al 10%, preferentemente, del 0,1 al 1%
	vehículo sólido:	del 99,9% al 90%, preferentemente, del 99,9% al 99%

Concentrados para suspensión:

20	ingrediente activo:	del 5 al 75%, preferentemente, del 10 al 50%
	agua:	del 94 al 24%, preferentemente, del 88 al 30%
	tensioactivo:	del 1 al 40%, preferentemente, del 2 al 30%

Polvos humectantes:

25	ingrediente activo:	del 0,5 al 90%, preferentemente, del 1 al 80%
	tensioactivo:	del 0,5 al 20%, preferentemente, del 1 al 15%
	vehículo sólido:	del 5 al 99%, preferentemente, del 15 al 98%

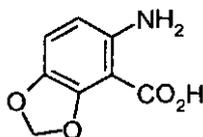
Granulados:

30	ingrediente activo:	del 0,5 al 30%, preferentemente, del 3 al 15%
	vehículo sólido:	del 99,5 al 70%, preferentemente, del 97 al 85%

Ejemplos preparativos:

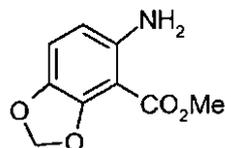
Ejemplo 1: preparación de isopropilamida de ácido 5-cloro-6-[[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino]-2,4-dioxolano-benzoico

35 a) Preparación de



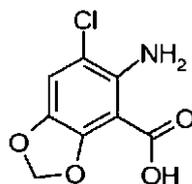
Este compuesto se prepara según lo descrito en J. Med. Chem., 1979, 22, 1355.

b) Preparación de



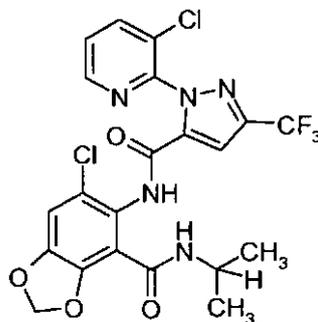
- 5 Se trata una solución de ácido 5,6-dioxolano-2-nitrobenzoico (50 g, 0,23 mol) en N,N-dimetilformamida (500 ml) con carbonato de cesio (92 g, 0,23 mol), se calienta hasta 40°C, se trata con yoduro de metilo (49 g, 0,34 mol), se agita durante una hora, se enfría hasta la temperatura ambiente y se filtra. Se concentra el filtrado hasta aproximadamente 10 ml, se diluye con acetato de etilo y se lava con agua. Se secan las capas orgánicas combinadas sobre sulfato de sodio, se filtran y se evaporan, dando 5,6-dioxolano-2-nitrobenzoato de metilo (50 g, 94%).
- 10 Se trata una solución de 5,6-dioxolano-2-nitrobenzoato (7,2 g, 32 mmol) en metanol/agua (1:1) (500 ml) con 20 g de polvo de hierro, se calienta a 55°C y se trata con cloruro de amonio (55,2 g, 32,2 mmol) en porciones durante 6 horas. Se filtra la mezcla a través de Celite, se concentra hasta aprox. la mitad del volumen y se extrae con acetato de etilo. Se separa la capa orgánica, se seca sobre sulfato de sodio, se filtra y se evapora, dando metiléster de ácido 3,4-dioxolano-antranílico (6 g, 96%); CL-EM: 196 (M+1)<sup>+</sup>.

15 c) Preparación de



- 20 Se trata una solución de metiléster de ácido 3,4-dioxolano-antranílico (2 g, 10 mmol) en tetrahidrofurano (100 ml) con N-clorosuccinimida (1,4 g, 10,5 mmol) en porciones durante un periodo de 30 min y se agita durante una hora. Se evapora el tetrahidrofurano y se disuelve el residuo en acetato de etilo. Se lava la solución con agua, se seca sobre sulfato de sodio y se filtra. La evaporación del disolvente y la purificación mediante cromatografía con acetato de etilo/hexano (4:1) como eluyente proporciona metiléster de ácido 6-cloro-3,4-dioxolano-antranílico (1 g, 43%) en forma de un sólido.
- 25 Se trata una solución de metiléster de ácido 3,4-dioxolano-antranílico (1,3 g, 5,63 mmol) en acetonitrilo/agua (1:1) (30 ml) con solución acuosa de hidróxido de sodio (8,5 mmol) y se agita a 70°C durante 3 horas. Se enfría la mezcla hasta la temperatura ambiente y se lava con dietiléter. Se acidifica la capa acuosa y se extrae con acetato de etilo. Luego se seca la capa orgánica sobre sulfato de sodio, se filtra y se evapora, dando el producto de ácido 6-cloro-3,4-dioxolano-antranílico (1,1 g, 93%); CL-EM: 216/218 (M+1)<sup>+</sup>.

d) Preparación de



- 30 A una mezcla de 380 mg (1,3 mmol) de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carboxílico en 25 ml de acetonitrilo, se añaden 0,4 ml de piridina y 300 mg (1,3 mmol) de ácido 6-cloro-3,4-dioxolano-antranílico. Se enfría la mezcla hasta 0-5°C y a esto, se añaden 0,5 g (4,4 mmol) de cloruro de metanosulfonilo, y se agita a 25°C durante cinco horas. Se evapora el acetonitrilo y se disuelve el residuo en acetato de etilo. Se lava la solución con agua, se

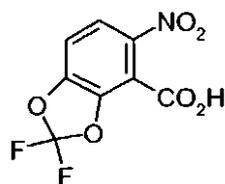
seca sobre sulfato de sodio, se filtra y se evapora, dando 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1,3-dioxolano-8-oxa-naftalen-9-ona (650 mg) en forma de un sólido que se usa directamente en la siguiente etapa.

5 A una solución de la 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1,3-dioxolano-8-oxa-naftalen-9-ona cruda (330 mg, 0,7 mmol) en 20 ml de tetrahidrofurano, se añade isopropilamina (830 mg, 14 mmol) por debajo de 15°C y se agita durante 3 horas. Se evapora el disolvente y se purifica el residuo mediante cromatografía, dando el producto de isopropilamida de ácido 5-cloro-6-[[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino]-2,4-dioxolano-benzoico producto en forma de un sólido (350 mg, 94%); CL-EM: 530/532 (M+1)<sup>+</sup>; p.f.: 156-158°C.

10 Ejemplo 2 preparación de isopropilamida de ácido

5-cloro-6-[[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino]-2,4-(3'3'difluoro)dioxolano-benzoico

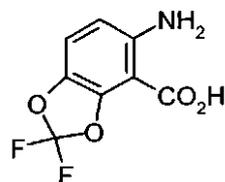
a) Preparación de



15 A una solución de 150 ml de ácido sulfúrico concentrado, se añaden 37,2 g (0,2 mol) de 2,2-difluoro-4-formilbenzodioxol (comercial) con enfriamiento externo usando un baño de hielo. En un segundo matraz, se enfrían 32 ml o 65% de ácido nítrico hasta 0-5°C, y se añaden 32 ml de ácido sulfúrico concentrado lentamente. Entonces se añade lentamente esta mezcla al aldehído en ácido sulfúrico, asegurándose de que la temperatura permanezca por debajo de 20°C durante la adición. Se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 15 horas y luego se vierte en agua con hielo. Se recoge el precipitado mediante filtración, se lava con agua, se disuelve en diclorometano y se lava con agua. Tras secar, filtrar el agente de secado y evaporar el disolvente, se pasa el producto  
20 crudo a través de una columna corta, dando una mezcla de dos isómeros nitro que no se separan, sino que se usan directamente en la siguiente etapa.

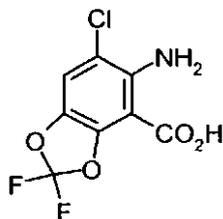
25 A una solución de 30 g (0,13 mol) de 2,2-difluoro-4-formil-5-nitrobenzodioxol mezclado con 2,2-difluoro-4-formil-6-nitrobenzodioxol en 650 ml de acetona, se añade una solución caliente (80°C) de 34,4 g de KMnO<sub>4</sub> en 900 ml de agua. La adición se realiza de modo que la reacción exotérmica alcanza una temperatura de 45°C. Tras agitar durante una hora, se retira la acetona por evaporación y se filtra el residuo a través de celite, lavando bien con agua. Se añade ácido clorhídrico concentrado al filtrado para alcanzar un pH de 1; se recoge el precipitado resultante mediante filtración, se lava con agua y se seca, dando 2,2-difluoro-4-carboxi-6-nitrobenzodioxol. Se satura el filtrado acuoso con cloruro sódico y se extrae con acetato de etilo. Se seca la capa orgánica con sulfato de sodio, se  
30 retira el agente secante mediante filtración y se evapora el disolvente, dando 2,2-difluoro-4-carboxi-5-nitrobenzodioxol en forma de un sólido de color blanco roto con un punto de fusión de 177-178°C.

b) Preparación de



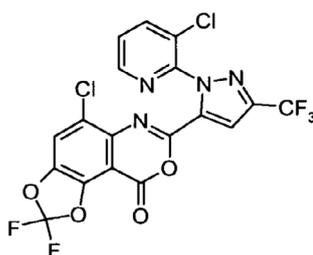
35 Se calienta hasta el reflujo una mezcla de 2,5 g (10 mmol) de 2,2-difluoro-4-carboxi-5-nitrobenzodioxol en 200 ml de acetato de etilo y se calientan 200 ml de ácido acético al 5% hasta el reflujo. Se añaden 2,8 g (50 mmol) de polvo de hierro en porciones cada cinco minutos. Tras la adición, se agita la reacción a reflujo durante cuatro horas. Tras enfriar, se basicifica la reacción añadiendo bicarbonato sódico y luego se filtra a través de celite. Se lavan los sólidos bien con acetato de etilo y se transfiere el filtrado a un embudo de decantación en el que se separa la capa acuosa. Se lava la fase orgánica con solución salina saturada, se seca usando sulfato sódico y se retira el agente secante mediante  
40 filtración. La evaporación del disolvente da ácido 3,4-(2'2'difluoro)dioxolano-antranílico en forma de un sólido con un punto de fusión de 204°C.

c) Preparación de



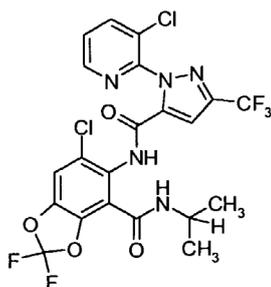
5 A una mezcla de 6,5 g (30 mmol) de ácido 3,4-(2'2'difluoro)dioxolano-antranílico en 50 ml de dimetilformamida, se añaden 4,2 g (31,5 mmol) de N-clorosuccinimida. Se calienta la reacción hasta 90°C durante un periodo de cuatro horas. Tras enfriar, se vierte la mezcla en agua con hielo y se extrae con acetato de etilo. Se lava la fase orgánica con solución de cloruro sódico, se seca y se retira el agente secante mediante filtración. La evaporación del disolvente da ácido 6-cloro- 3,4-(2'2'-difluoro)dioxolano-antranílico en forma de un sólido con un punto de fusión de 185-186°C.

d) Preparación de



10 A una mezcla de 1,75 g (6 mmol) de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carboxílico en 70 ml de acetonitrilo, se añaden 2,2 ml de piridina y 1,5 g (6 mmol) de ácido 6-cloro-3,4-(2'2'-difluoro)dioxolano-antranílico. Se enfría la mezcla hasta 0-5°C y a esto, se añaden 2,4 g (20,9 mmol) de cloruro de metanosulfonilo. Luego se agita la mezcla de reacción durante 15 horas, después se vierte sobre agua con hielo, se filtra el sólido, se lava con agua y se seca, dando  
15 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1,3-(2'2'difluoro)dioxolano-8-oxa-naftalen-9-ona en forma de un sólido con un punto de fusión de 198-200°C.

e) Preparación de



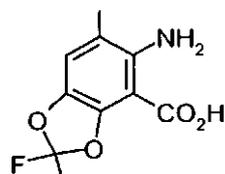
20 A una solución de 355 mg (0,7 mmol) de 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1,3-(2'2'difluoro)dioxolano-8-oxa-naftalen-9-ona en 8 ml de tetrahidrofurano, se añaden 0,18 ml (2,1 mmol) de isopropilamina a temperatura ambiente. Se agita la mezcla durante 15 horas, se evapora el disolvente y se purifica el residuo mediante recristalización en una mezcla de acetato de etilo/pentano. Se obtiene el producto de isopropilamida de ácido  
25 5-cloro-6-[[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino]-2,4-(3'3'difluoro)dioxolano-benzoico en forma de sólido con un punto de fusión de 186-187°C.

Ejemplo 3: preparación de isopropilamida de ácido

5-metil-6[[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-bromo-2H-pirazol-3-carbonil]-amino]-2,4-(3'3'difluoro)dioxolano-benzoico

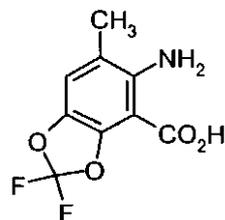
a) Preparación de

30



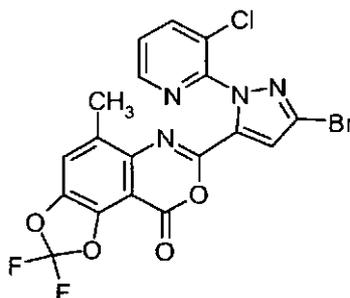
5 A una mezcla de 434 mg (2 mmol) de ácido 3,4-(2'2'-difluoro)dioxolano-antranílico en 8 ml de dimetilformamida, se añaden 472 g (2,1 mmol) de N-yodosuccinimida. Se calienta la reacción hasta 90°C durante un periodo de cuatro horas. Tras enfriar, se vierte la mezcla en agua con hielo y se extrae con acetato de etilo. Se lava la fase orgánica con solución de cloruro sódico, se seca y se retira el agente secante mediante filtración. La evaporación del disolvente da el producto de ácido 6-yodo-3,4-(2'2'-difluoro)dioxolano-antranílico en forma de un sólido con un punto de fusión de 174-175°C.

b) Preparación de



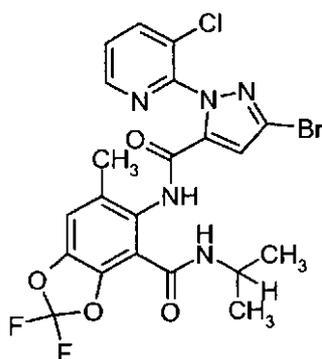
10 En un matraz secado a la llama bajo argón, se colocan 1,5 g (6,7 mmol) de tricloruro de indio. Se vuelve a secar esto con una llama externa, luego se añaden 15 ml de tetrahidrofurano y se enfría la solución hasta -78°C. A esta solución, se añaden lentamente 6,75 ml (20,2 mmol) de una solución 3M de cloruro de metilmagnesio en tetrahidrofurano, generando trimetilindio in situ. En un segundo matraz, se colocan 2,3 g (6,7 mmol) de ácido 6-yodo-3,4-(2'2'-difluoro)dioxolano-antranílico, seguidos de 30 ml de tetrahidrofurano. A esta solución, luego se añaden 55 mg (0,067 mmol) del catalizador Pd(dppf)Cl<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y se calienta esta mezcla hasta el reflujo. A esta solución en reflujo, se añade lentamente la solución de trimetilindio en tetrahidrofurano, y se sigue calentando toda la mezcla al reflujo durante cuatro horas. Tras enfriar, se añaden 10 ml de metanol, se agita la mezcla durante 30 minutos y luego se filtra a través de celite. Se elimina el disolvente por evaporación y se agita el producto crudo en 200 ml de acetato de etilo caliente, se filtra y se evapora parcialmente. Luego se añade pentano y se enfría la mezcla para dejar que el precipitado se aísle mediante filtración, dando ácido 6-metil-3,4-(2'2'-difluoro)dioxolano-antranílico en forma de un sólido con un punto de fusión > 240°C.

c) Preparación de



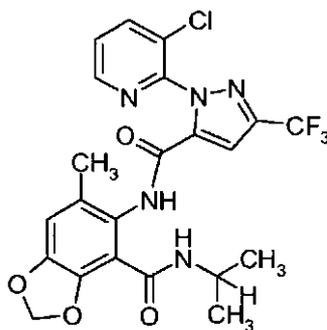
25 A una mezcla de 1,96 g (6,5 mmol) de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-bromo-2H-pirazol-3-carboxílico en 70 ml de acetonitrilo, se añaden 2,4 ml (29,3 mmol) de piridina y 1,5 g (6,5 mmol) de ácido 6-metil-3,4-(2'2'-difluoro)dioxolano-antranílico. Se enfría la mezcla hasta 0-5°C y a esto, se añaden 2,6 g (22,6 mmol) de cloruro de metanosulfonilo. Entonces se agita la mezcla de reacción durante 15 horas, luego se vierte en agua con hielo, se filtra el sólido, se lava con agua y se seca, dando 5-metil-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-bromo-2H-pirazol-3-carbonil]-1,3-(2'2'-difluoro)dioxolano-8-oxa-naftalen-9-ona en forma de un sólido con un punto de fusión de 223-225°C.

30 d) Preparación de

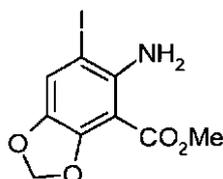


- 5 A una solución de 348 mg (0,7 mmol) de 5-metil-7-[[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-bromo-2H-pirazol-3-carbonil]-1,3-(2'2'difluoro)dioxolano-8-oxa-naftalen-9-ona en 8 ml de tetrahidrofurano, se añaden 0,18 ml (2,1 mmol) de isopropilamina a temperatura ambiente. Se agita la mezcla durante 15 horas, se evapora el disolvente y se purifica el residuo mediante recristalización en una mezcla de acetato de etilo/heptano. El producto de isopropilamida de ácido 5-metil-6-[[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-bromo-2H-pirazol-3-carbonil]-amino]-2,4-(3'3'difluoro)dioxolano-benzoico se obtiene en forma de sólido con un punto de fusión de 162-163°C.

Ejemplo 4: preparación de

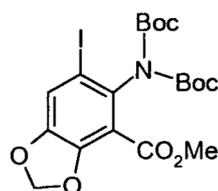


- 10 a) Preparación de



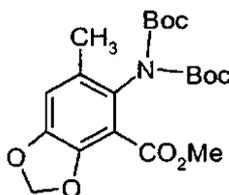
- 15 Se enfría una solución de metiléster de ácido 3,4-dioxolano-antranílico (2 g, 10 mmol) en THF (200 ml) hasta 0°C, se trata con trifluoroacetato de plata (3,35 g, 15 mmol) y yodo (1,5 g, 6 mmol), y se agita durante 30 min. Se detiene la mezcla de reacción con tiosulfato sódico acuoso, se concentra para eliminar el tetrahidrofurano, se diluye con acetato de etilo, se agita durante 5 min y se filtra a través de celite. Se lava el filtrado con agua (100 ml), se seca con sulfato de sodio, se filtra y se evapora. La purificación mediante cromatografía con acetato de etilo/hexano (1:9) como eluyente da metiléster de ácido 6-yodo-3,4-dioxolano-antranílico en forma de un sólido blanco además de cantidades traza de regioisómero 5-yodo; CL-EM: 326 (M+1)<sup>+</sup>.

- b) Preparación de



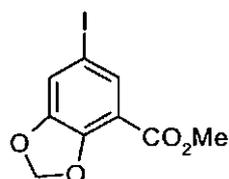
5 Se trata una solución de metiléster de ácido 6-yodo-3,4-dioxolano-antranílico (0,25 g, 0,77 mmol) en tetrahidrofurano (15 ml) con diisopropiletilamina (0,99 g, 7,7 mmol) y di-terc-butilcarbonato (1,69 g, 7,7 mmol), y se agita a 50°C durante 10 horas. Se evapora el tetrahidrofurano y se disuelve el residuo en acetato de etilo (50 ml), se lava con agua (30 ml), se seca con sulfato sódico y se evapora. La purificación mediante cromatografía (acetato de etilo/hexano 1:9) da metiléster de ácido 6-yodo-3,4-dioxolano-(di-N-terc-butiloxicarbonil)-antranílico; CL-EM: 522 (M+1)<sup>+</sup>.

c) Preparación de



10 Se agita una suspensión de metiléster de ácido 6-yodo-3,4-dioxolano-(di-N-terc-butiloxicarbonil)-antranílico (0,1 g, 0,019 mmol), carbonato de potasio (0,026 g, 0,019 mmol), tetraquis(trifenilfosfin)paladio (1% molar) y trimetilboraxina (0,026 ml, 0,019 mmol) en 1,4-dioxano (5 ml) bajo nitrógeno a 105°C durante 10 horas. Se elimina el disolvente y se eleva el residuo en acetato de etilo (30 ml), se lava con agua (30 ml), se seca con sulfato de sodio y se evapora. La purificación mediante cromatografía (acetato de etilo/hexano 1:9) da metiléster de ácido 6-metil-3,4-dioxolano-(di-N-butiloxicarbonil)-antranílico; CL-EM: 410 (M+1)<sup>+</sup>.

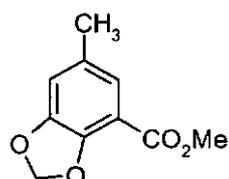
d) Preparación de



15 Se trata una solución de metiléster de ácido 5-amino-2,3-dioxolanobenzoico (0,5 g, 2,5 mmol) (Chemische Berichte 1971, 104 (8), 2347) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 ml en 9,5 ml) a 0°C con una solución de nitrito de sodio (0,21 ml, 3,1 mmol) en agua (1 ml), se agita durante 1 hora, se trata con una solución de yoduro de potasio (1,24 g, 7,5 mmol) en agua (2 ml), y se agita a 80°C durante 10 min. Se detiene la mezcla de reacción con agua y se extrae con diclorometano (20 ml). Se separa la capa orgánica y se lava con agua (25 ml), se seca con sulfato sódico y se evapora, dando metiléster de ácido 5-yodo-2,3-dioxolanobenzoico, que se usa directamente en la siguiente etapa.

20 Se separa la capa orgánica y se lava con agua (25 ml), se seca con sulfato sódico y se evapora, dando metiléster de ácido 5-yodo-2,3-dioxolanobenzoico, que se usa directamente en la siguiente etapa.

e) Preparación de



25 Se agita una suspensión de metiléster de ácido 5-yodo-2,3-dioxolanobenzoico (0,1 g, 0,32 mmol), carbonato potásico (0,048 g, 0,35 mmol), tetraquis(trifenilfosfin)paladio (1% molar) y trimetilboraxina (0,089 ml, 0,64 mmol) en 1,4-dioxano (5 ml) bajo nitrógeno a 105°C durante 10 horas. Se elimina el disolvente y se eleva el residuo en acetato de etilo (50 ml). Se lava la mezcla con agua (30 ml), se seca con sulfato sódico y se evapora. La purificación mediante cromatografía (acetato de etilo/hexano (5:95)) da metiléster de ácido 5-metil-2,3-dioxolanobenzoico; CG-EM: 194 (M+1)<sup>+</sup>.

30 La purificación mediante cromatografía (acetato de etilo/hexano (5:95)) da metiléster de ácido 5-metil-2,3-dioxolanobenzoico; CG-EM: 194 (M+1)<sup>+</sup>.

f) Preparación de



(i) A partir de metiléster de ácido 6-metil-3,4-dioxolano-(di-N-butiloxicarbonil)-antranílico:

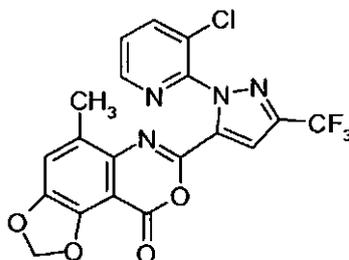
Se trata una solución de metiléster de ácido 6-metil-3,4-dioxolano-(di-N-butiloxicarbonil)-antranílico (0,05 g, 0,12 mmol) en diclorometano (20 ml) a 0°C con ácido trifluoroacético (0,46 ml, 0,61 mmol) y se agita durante 10 horas. Se detiene la mezcla de reacción con solución acuosa de bicarbonato sódico al 10% y se trata con diclorometano (20 ml). Se separa la capa orgánica, se lava con agua (25 ml), se seca con sulfato sódico y se evapora, proporcionando metiléster de ácido 6-metil-3,4-dioxolano-antranílico; CL-EM: 210 (M+1)<sup>+</sup>.

(ii) A partir de metiléster de ácido 5-metil-2,3-dioxolanobenzoico:

Se agita una solución de metiléster de ácido 5-metil-2,3-dioxolanobenzoico (2 g, 10 mmol) y HNO<sub>3</sub> (1 ml) a 0°C durante 1 hora. Se detiene la mezcla de reacción con agua (5 ml) y se extrae con acetato de etilo. Se lava la capa orgánica con agua (10 ml), se seca con sulfato sódico y se evapora, obteniéndose metiléster de ácido 5-metil-6-nitro-2,3-dioxolanobenzoico (1,2 g; 36%), que se usa directamente en la siguiente etapa.

Se calienta una suspensión de metiléster de ácido 5-metil-6-nitro-2,3-dioxolanobenzoico (2 g, 8,3 mmol) y polvo de hierro (1,3 g, 25 mmol) en metanol/agua (1:1) (50 ml) hasta 55°C, se trata con cloruro de amonio (1,3 g, 25 mmol) y se agita durante 3 horas. Se filtra la mezcla caliente a través de celite y se evapora el filtrado. Se disuelve el residuo en diclorometano, se lava con agua (30 ml), se seca con sulfato sódico y se evapora, dando metiléster de ácido 6-metil-3,4-dioxolano-antranílico; CL-EM: 210 (M+1)<sup>+</sup>.

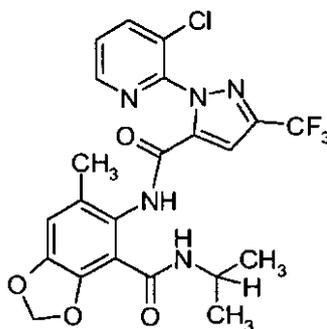
g) Preparación de



Se trata una solución de metiléster de ácido 6-metil-3,4-dioxolano-antranílico (0,24 g, 1,1 mmol) en metanol/1,4-dioxano (1:1) (15 ml) con una solución de hidróxido de sodio (0,05 g) en agua (0,2 ml), y se agita a 70°C durante 4 horas. Se concentra la mezcla, se coevapora con tolueno (2 x 20 ml) y se seca al vacío, dando la sal sodio del ácido 6-metil-3,4-dioxolano-antranílico.

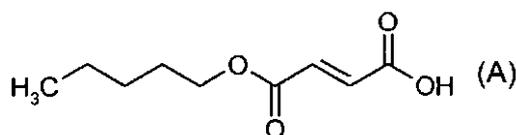
Se enfría una solución de la sal anterior, ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carboxílico (0,35 g, 4,8 mmol) y piridina (0,38 g, 4,8 mmol) en acetonitrilo y tetrahidrofurano (1:1) (100 ml) hasta 0°C, se trata con una solución de cloruro de mesilo (0,28 ml, 3,6 mmol) en acetonitrilo (1 ml), se agita durante 4 horas y se concentra. 451/453 (M+1)<sup>+</sup>.

h) Preparación de



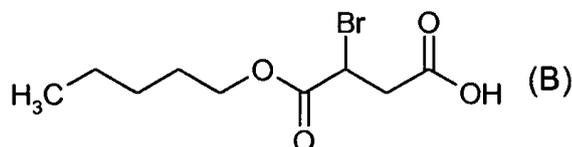
A una solución de la 5-metil-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1,3-dioxolano-8-oxa-naftalen-9-ona (0,15 g, 0,33 mmol) en 50 ml de tetrahidrofurano, se añade isopropilamina (0,14 ml, 1,6 mmol) por debajo de 15°C y se agita durante 3 horas. Se evapora el disolvente y se purifica el residuo mediante cromatografía, dando el producto de isopropilamida de ácido 5-metil-6-[[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino]-2,4-dioxolano-benzoico en forma de sólido; CL-EM: 510 (M+1)<sup>+</sup>; p.f.: 133-135°C.

Ejemplo 5: preparación de monopentiléster de ácido but-2-endioico:



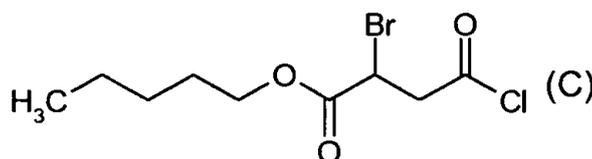
5 A una solución de 1-pentanol (4,4 g, 0,05 mol) en diclorometano (40 ml), se añade hidruro maleico (9,0 g, 0,092 mol). Se enfría la mezcla de reacción externamente, usando un baño con hielo y luego se añade 4-dimetilaminopiridina (0,46 g, 3,8 mmol), seguida de trietilamina (5,9 g, 0,058 mol), manteniendo una temperatura de < 10°C. Luego se agitó la mezcla de reacción durante una noche a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente por evaporación y se lava el residuo oscuro varias veces con acetato de etilo. Se lavan dos veces los lavados orgánicos combinados con ácido clorhídrico diluido seguidos de un lavado con solución salina. Tras secar sobre sulfato sódico y evaporar el disolvente, se purifica el residuo mediante cromatografía. Se combinan las fracciones que contienen producto, se evaporan y se disuelve el producto en acetato de etilo. Se lava el acetato de etilo con ácido clorhídrico diluido seguido de una solución salina, se seca y se evapora, dando el producto en forma de un aceite marrón claro. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 0,9 (3H, m), 1,4 (4H, m), 1,7 (2H, m), 4,3 (2H, m), 6,4 (2H, dd), 10,0 5 (1 H, ancho). M+1: 187

Ejemplo 6: preparación de 1-pentiléster de ácido 2-bromo-succínico:



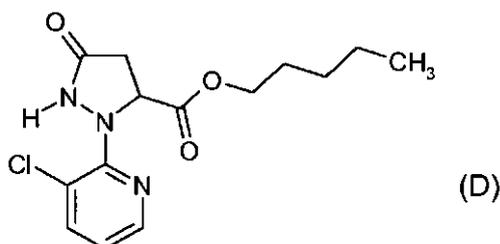
15 A una solución de ácido bromhídrico (33% en ácido acético) (13,1 ml, 74,7 mmol), se añaden medio éster de n-pentilfumarato (9,3 g, 50 mmol) en gotas. Se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante una noche y luego se elimina el disolvente bajo presión reducida. El producto B se obtiene en forma pura como un aceite. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 0,9 (3H, m), 1,3 20 (4H, m), 1,7 (2H, m), 3,0 (1H, dd), 3,35 (1H, dd), 4,2 (2H, m), 4,5 (1H, dd), 10,0 (1H, ancho).

Ejemplo 7: preparación de pentiléster de ácido 2-bromo-3-clorocarbonil-propiónico:



25 A una solución de B (108,7 g, 0,4 mol) en diclorometano (500 ml), se añaden cuatro gotas de dimetilformamida. Se añade lentamente cloruro de oxalilo (41,3 ml, 0,488 mol); una vez completada la adición y detenida la evolución gaseosa, se calienta la mezcla de reacción hasta el reflujo y se agita durante 30 minutos. Luego se elimina el disolvente bajo presión reducida, dando el producto C en forma de aceite. RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 0,9 (3H, m), 1,3 (4H, m), 1,7 (2H, m), 3,5 (1H, dd), 3,7 (1H, dd), 4,2(2H, m), 4,55 (1H, dd).

Ejemplo 8: preparación de pentiléster de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-oxo-pirazolidin-3-carboxílico:

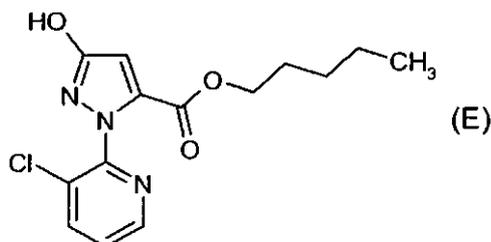


30 A una solución de 3-cloro-2-hidrazinonpiridina (54 g, 0,37 mol) en acetonitrilo (750 ml), se añade bicarbonato sódico (68 g, 0,81 mol). Se agita la mezcla y se añade cloruro de ácido C (115,7 g, 0,4 mol) en gotas mientras se enfría externamente con un baño de hielo. Luego se elimina el baño de enfriamiento y se agita la mezcla durante cuatro horas a temperatura ambiente. Luego se calienta la mezcla a 40°C (temperatura interna) y se agita durante una noche; entonces, la CCF muestra una mezcla de producto y compuesto intermedio. Se añade más bicarbonato sódico (34 g;

0,4 mol) y se agita la mezcla a 40°C durante 15 horas. Se deja enfriar la mezcla hasta la temperatura ambiente, se filtra a través de celite y se elimina el disolvente por evaporación. Se purifica el residuo mediante cromatografía en columna, usando heptano:acetato de etilo (1:1) como eluyente. El producto D se obtiene en forma de aceite. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,9 (3H, m), 1,3 (4H, m), 1,7 (2H, m), 2,7 (1H, dd), 3,1 (1H, dd), 4,2 (2H, m), 5,3 (1H, dd), 7,0 (1H, m), 7,7 (1H, m), 8,15 (1H, ancho), 8,2 (1H, m). M+1: 313

5

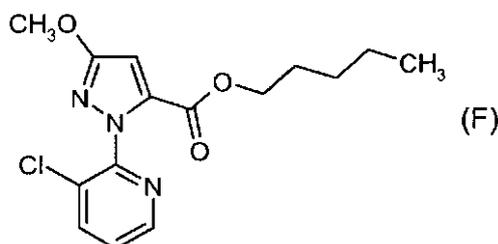
Ejemplo 9: preparación de pentiléster de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-hidroxi-2H-pirazol-3-carboxílico:



A una solución de D (9,35 g, 0,03 mol) en acetonitrilo (100 ml), se añade Oxone (11,7 g, 0,019 mol) en porciones con una buena agitación. Luego se calienta la mezcla de reacción hasta 90°C y se agita a esta temperatura durante una noche. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente, se filtra la mezcla de reacción y se elimina el disolvente bajo presión reducida. Se disuelve el residuo en acetato de etilo, se lava con agua y solución salina, y se seca la capa orgánica y se evapora. Se recristaliza el producto crudo E usando una mezcla de acetato de etilo y pentano, dando E en forma de un sólido; p.f.: 172-173°C. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,9 (3H, m), 1,3 (4H, m), 1,55 (2H, m), 4,2 (2H, m), 6,35 (1H, s), 7,4 (1H, m), 7,9 (1H, m), 8,5 (1H, m), 10,5 (1H, ancho). M+1: 310

10

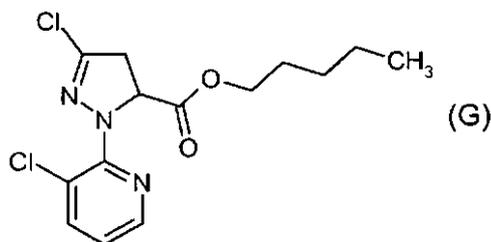
Ejemplo 10: preparación de pentiléster de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carboxílico:



A una solución de E (6,5 g, 0,021 mol) en acetonitrilo (120 ml), se añade carbonato potásico sólido (7,2 g, 0,05 mol) a temperatura ambiente. Se agita la mezcla durante 2 horas, tras lo que se añade una solución de yoduro de metilo (4,5 g; 0,031 mol) en acetonitrilo (5 ml). Luego se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 48 horas. Después se evapora el disolvente y se divide el residuo entre agua y acetato de etilo. Se separa la capa orgánica, se lava dos veces con solución salina, se seca y se evapora. Se purifica el producto crudo F mediante cromatografía, usando una mezcla de heptano:acetato de etilo (3:1) como eluyente. El producto F se obtiene en forma de aceite. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,9 (3H, t), 1,3 (4H, m), 1,55 (2H, m), 3,95 (1H, s), 4,2 (2H, t), 6,45 (1H, s), 7,4 (1H, m), 7,9 (1H, m), 8,5 (1H, m). M+1: 324

20

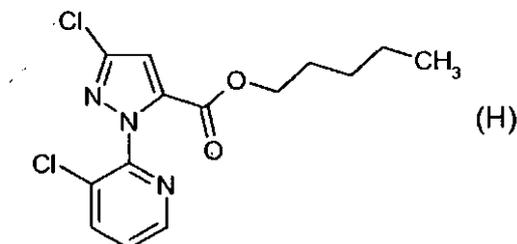
Ejemplo 11: preparación de pentiléster de ácido 5-cloro-2-(3-cloro-piridin-2-il)-3,4-dihidro-2H-pirazol-3-carboxílico:



A una solución de D (11,5 g, 0,037 mol) en acetonitrilo (100 ml), se añade oxiclórico de fósforo (4,3 ml, 0,041 mol) en gotas bajo una atmósfera de argón. Se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante un periodo de 45 minutos. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente, se evapora la mayoría del disolvente y luego se añade el residuo en gotas a una solución de bicarbonato sódico (0,17 mol) con agitación. Tras 15 minutos, se añade diclorometano y se agita la mezcla durante una hora. Se separa la capa orgánica, se lava dos veces con agua, se seca y se evapora, dando el producto G en forma de aceite. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,9 (3H, t), 1,2 (4H, m), 1,55 (2H, m), 3,2 (1H, dd), 3,4 (1H, dd), 4,1 (2H, t), 5,3 (1H, dd), 6,9 (1H, m), 7,7 (1H, m), 8,1 (1H, m). M+1: 331

30

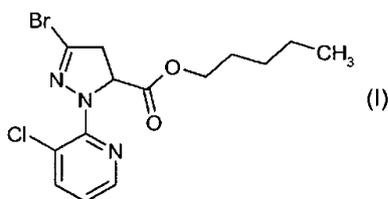
Ejemplo 12: preparación de pentiléster de ácido 5-cloro-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carboxílico:



5 A una solución de G (10,4 g, 0,03 mol) en acetonitrilo (120 ml), se añade Oxone (28,5 g, 0,046 mol) en porciones con una buena agitación. Luego se calienta la mezcla de reacción hasta 90°C y se agita a esta temperatura durante 15 horas. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente, se filtra la mezcla de reacción y se elimina el disolvente bajo presión reducida. Se disuelve el residuo en acetato de etilo, se lava con agua y solución salina, y se seca la capa orgánica y se evapora. Se purifica el producto crudo H mediante cromatografía, usando una mezcla de heptano:acetato de etilo (5:1) como eluyente. El producto H se obtiene en forma de aceite. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,9 (3H, t), 1,3 (4H, m), 1,55 (2H, m), 4,2 (2H, t), 6,9 (1H, s), 7,4 (1H, m), 7,9 (1H, m), 8,5 (1H, m). M+1: 329

10

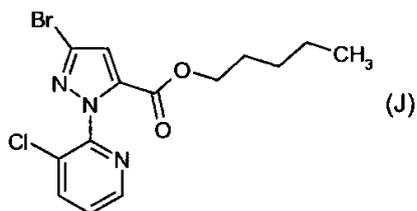
Ejemplo 13: preparación de pentiléster de ácido 5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-3,4-dihidro-2H-pirazol-3-carboxílico:



15 A una solución de D (11,5 g, 0,037 mol) en acetonitrilo (100 ml), se añade oxibromuro de fósforo (6,8 ml, 0,024 mol) en gotas bajo una atmósfera de argón. Se calienta la mezcla de reacción a reflujo durante un periodo de 45 minutos. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente, se evapora la mayoría del disolvente y luego se añade el residuo en gotas a una solución de bicarbonato sódico (0,108 mol) con agitación. Tras 15 minutos, se añade diclorometano y se agita la mezcla durante una hora. Se separa la capa orgánica, se lava dos veces con agua, se seca y se evapora, dando el producto I en forma de aceite. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,8 (3H, t), 1,2 (4H, m), 1,55 (2H, m), 3,2 (1H, dd), 3,45 (1H, dd), 4,1 (2H, t), 5,3 (1H, dd), 6,9 (1H, m), 7,7 (1H, m), 8,1 (1H, m). M+1: 376.

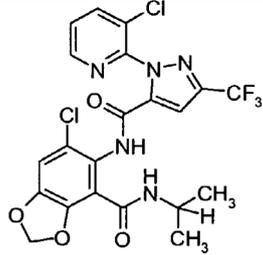
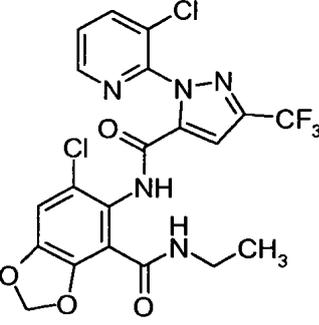
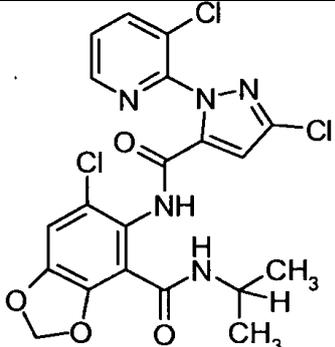
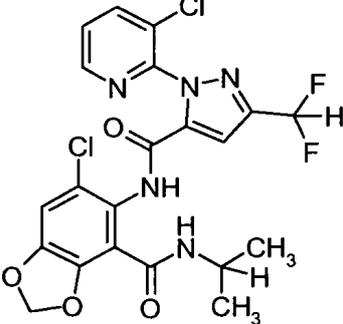
20

Ejemplo 14: preparación de pentiléster de ácido 5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carboxílico:

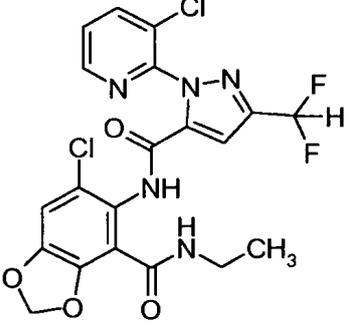
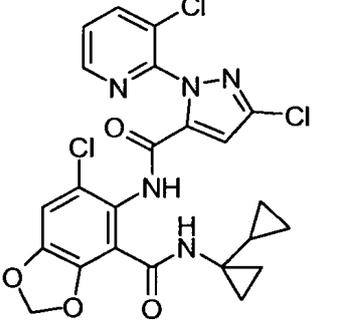
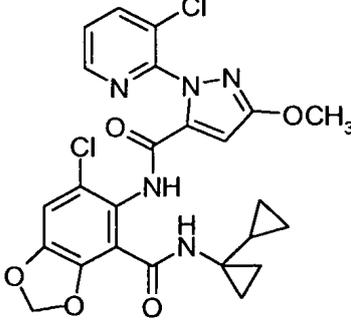
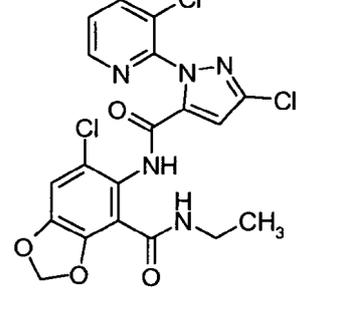


25 A una solución de J (11,5 g, 0,03 mol) en acetonitrilo (120 ml), se añade Oxone (27,8 g, 0,045 mol) en porciones con una buena agitación. Luego se calienta la mezcla de reacción hasta 90°C y se agita a esta temperatura durante una noche. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente, se filtra la mezcla de reacción y se elimina el disolvente bajo presión reducida. Se disuelve el residuo en acetato de etilo, se lava con agua y solución salina, y se seca la capa orgánica y se evapora. Se purifica el producto crudo J mediante cromatografía, usando una mezcla de heptano:acetato de etilo (5:1) como eluyente. El producto J se obtiene en forma de aceite. RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,9 (3H, t), 1,3 (4H, m), 1,55 (2H, m), 4,2 (2H, t), 6,9 (1H, s), 7,4 (1H, m), 7,9 (1H, m), 8,5 25 (1H, m). M+1: 374.

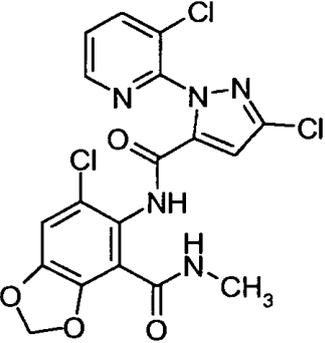
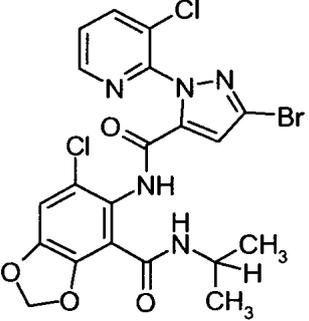
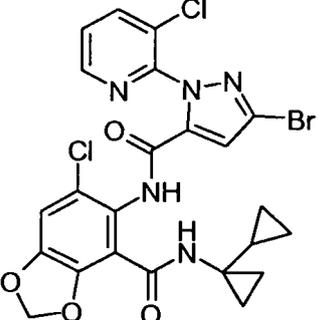
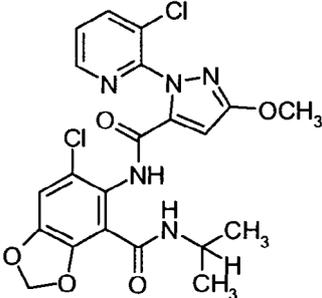
Tabla P: Datos físicos de los compuestos de fórmula I:

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.1	 <p><b>Ejemplo 1</b></p>	156-158
P.2		167-169
P.3		174-176
P.4		149-151

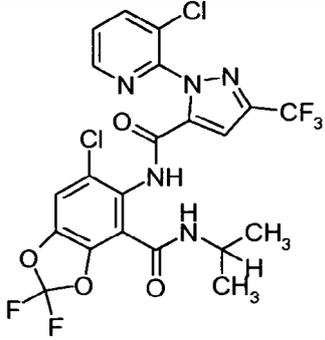
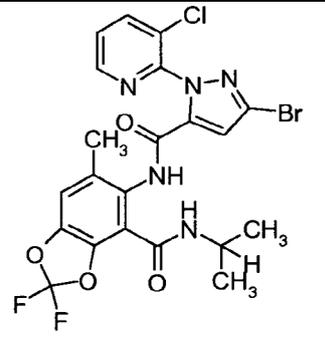
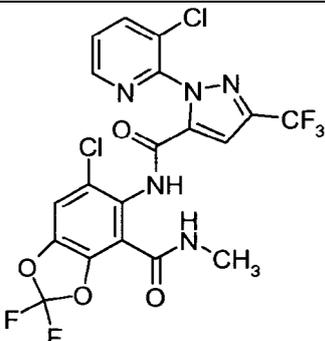
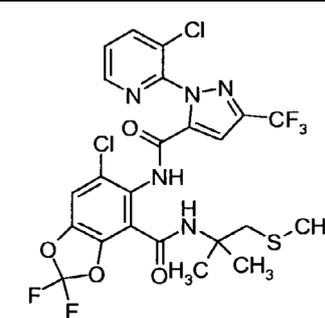
(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.5		146-148
P.6		195-197
P.7		171-173
P.8		159-161

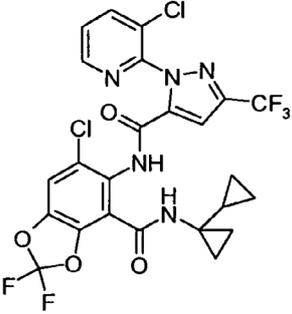
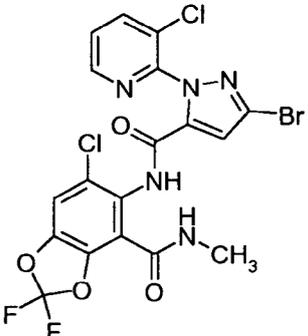
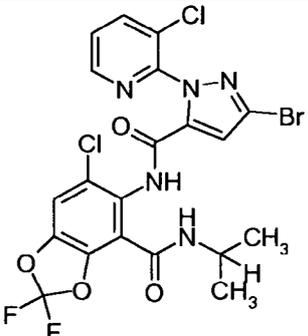
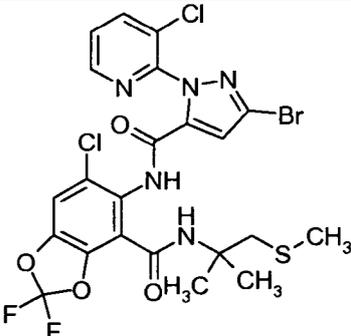
(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.9		224-226
P.10		132-134
P.11		185-187
P.12		119-121

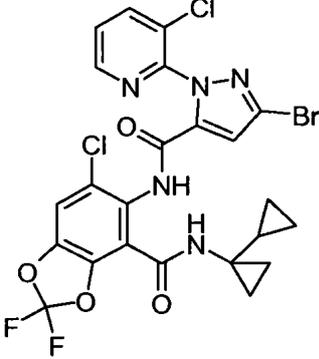
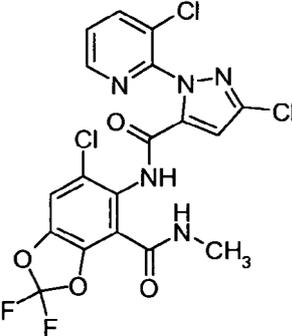
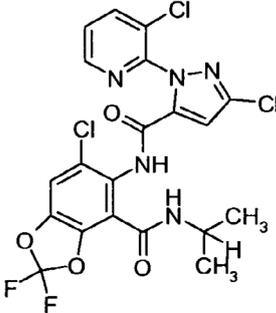
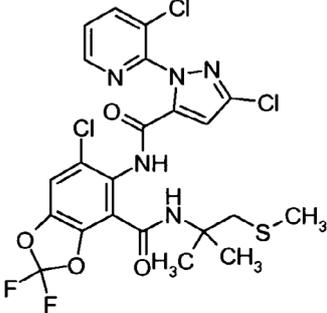
(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.13	 <p><b>Ejemplo 2</b></p>	186-187
P.14	 <p><b>Ejemplo 3</b></p>	162-163
P.15		200-201
P.16		227-229

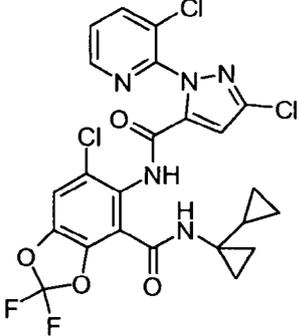
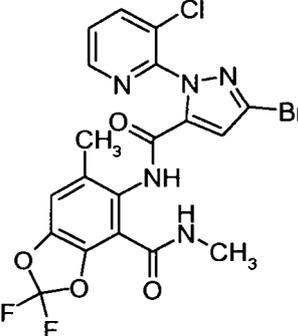
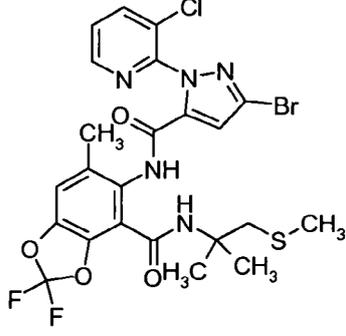
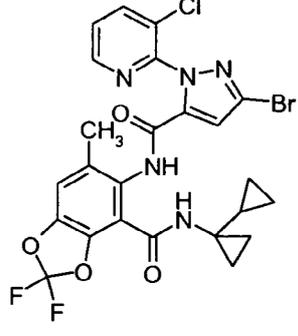
(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.17		223-224
P.18		182-183
P.19		162-163
P.20		146-147

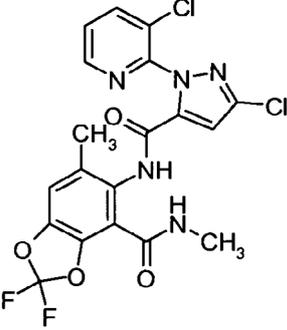
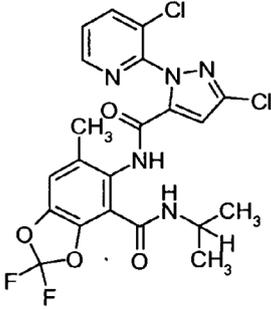
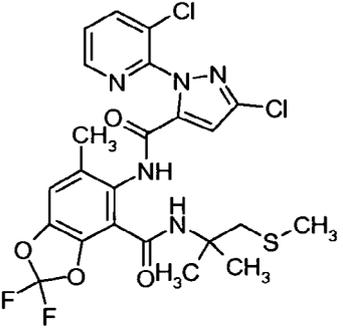
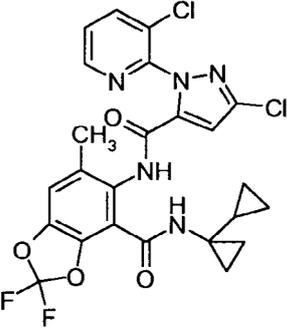
(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.21		210-211
P.22		200-201
P.23		154-156
P.24		147-148

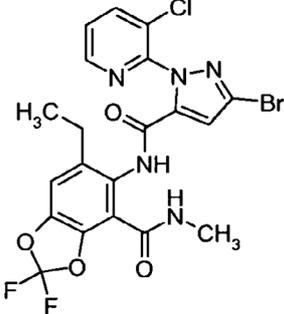
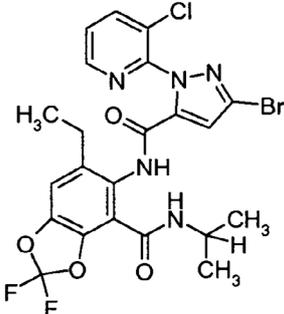
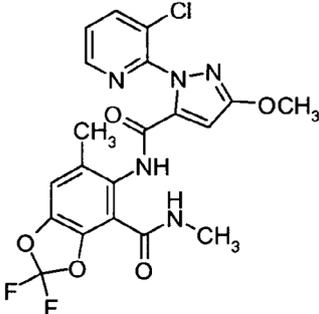
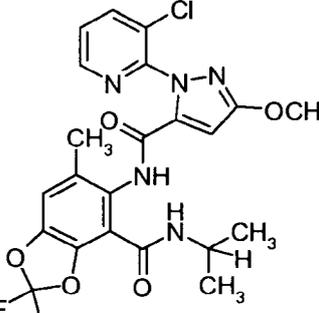
(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.25		238-239
P.26		178-179
P.27		192-193
P.28		187-188

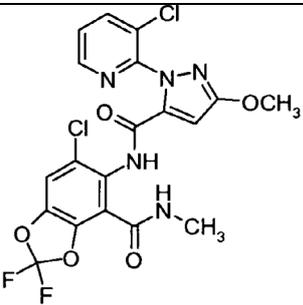
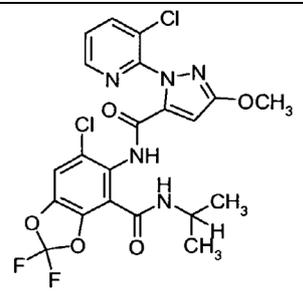
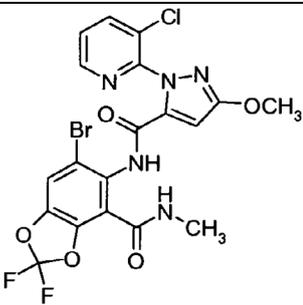
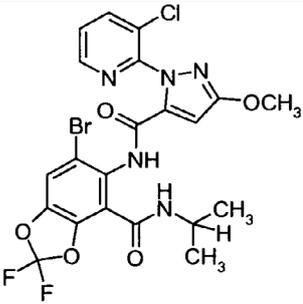
(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.29		198-200
P.30		220-222
P.31		178-179
P.32		219-220

(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.33		200-201
P.34		221-222
P.35		198-199
P.36		209-210

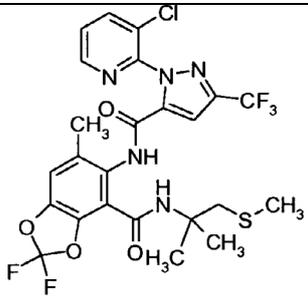
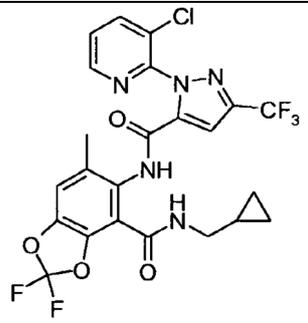
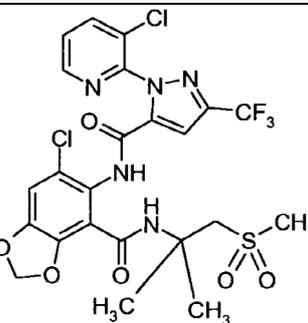
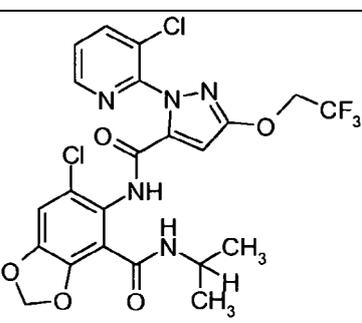
(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.37		163-165
P.38		160-162
P.39		192-193
P.40		184-185

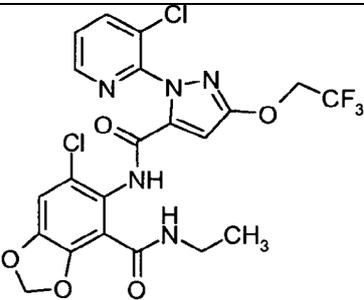
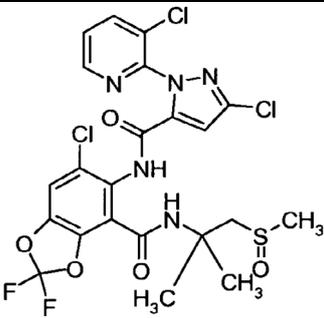
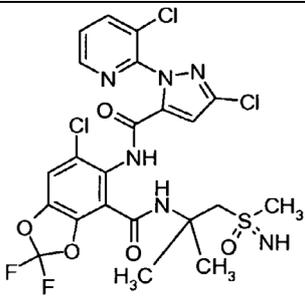
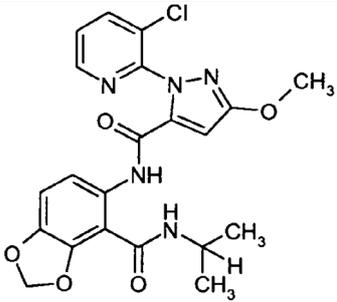
(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.41		209-211
P.42		158-160
P.43		197-199
P.44		183-184

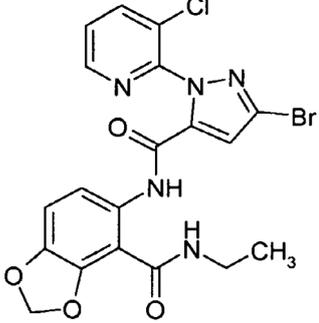
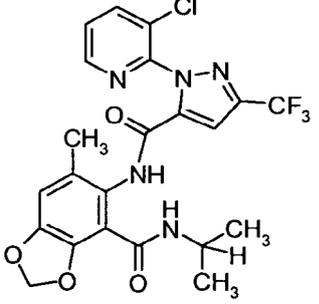
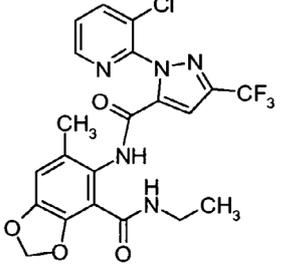
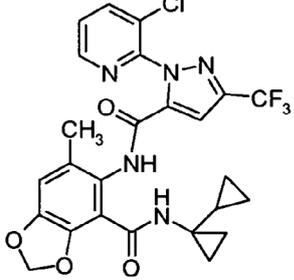
(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.45		173-174
P.46		147-148
P.47		88-90
P.48		201-203

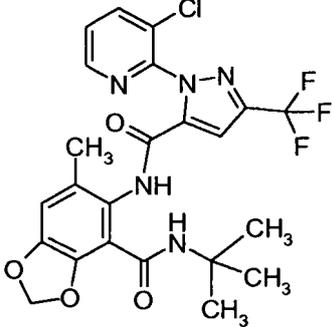
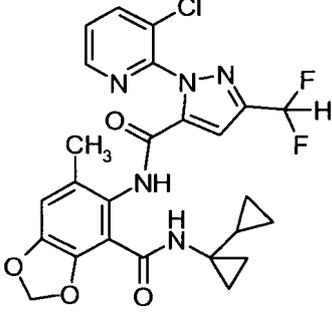
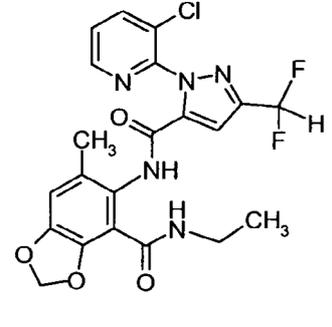
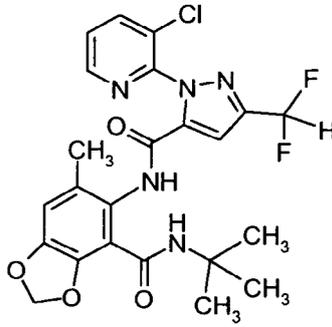
(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.49		205-207
P.50		240-242
P.51		188-190
P.52		216-217

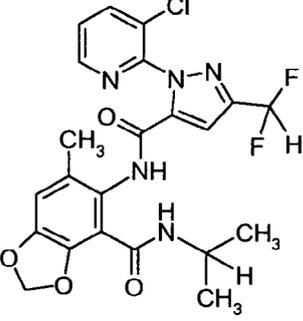
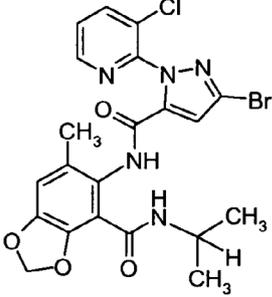
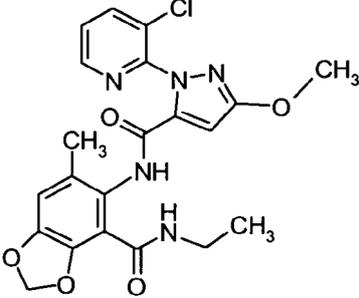
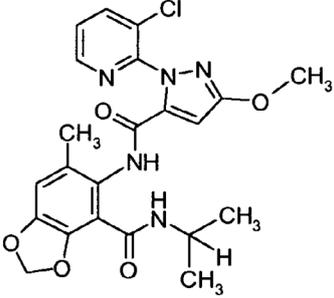
(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.53		178-179
P.54		133-135
P.55		225-227
P.56		215-217

(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.57		220-224
P.58		108-109
P.59		200-201
P.60		203-204

(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.61		119-120
P.62		135-137
P.63		72-74
P.64		95-97

(Continuación)

Compuesto n.º	Estructuras	Punto de fusión (°C)
P.65		104-106
P.66		236-237
P.67		203-204

Los compuestos según las siguientes tablas se pueden preparar de manera análoga. Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención y mostrar los compuestos de fórmula I preferidos.

Tabla A: Compuestos de fórmula Ib:

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.1	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	H
A.1.2	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.3	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.4	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.5	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.6	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	
A.1.7	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	
A.1.8	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	

(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.9	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	
A.1.10	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.11	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.12	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.13	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A.1.14	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.15	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.16	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.17	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.18	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.19	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.20	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.21	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.22	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.23	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.24	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.25	CH <sub>3</sub>	Br	H
A.1.26	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>
A.1.27	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.28	CH <sub>3</sub>	Br	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.29	CH <sub>3</sub>	Br	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.30	CH <sub>3</sub>	Br	
A.1.31	CH <sub>3</sub>	Br	

(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.32	CH <sub>3</sub>	Br	
A.1.33	CH <sub>3</sub>	Br	
A.1.34	CH <sub>3</sub>	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.35	CH <sub>3</sub>	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.36	CH <sub>3</sub>	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.37	CH <sub>3</sub>	Cl	H
A.1.38	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>
A.1.39	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.40	CH <sub>3</sub>	Cl	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.41	CH <sub>3</sub>	Cl	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.42	CH <sub>3</sub>	Cl	
A.1.43	CH <sub>3</sub>	Cl	
A.1.44	CH <sub>3</sub>	Cl	
A.1.45	CH <sub>3</sub>	Cl	
A.1.46	CH <sub>3</sub>	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.47	CH <sub>3</sub>	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.48	CH <sub>3</sub>	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.49	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> H	H
A.1.50	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>
A.1.51	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.52	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.53	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> H	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.54	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> H	

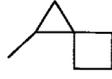
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.55	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> H	
A.1.56	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> H	
A.1.57	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> H	
A.1.58	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.59	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.60	CH <sub>3</sub>	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.61	CH <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	H
A.1.62	CH <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.63	CH <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.64	CH <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.65	CH <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.66	CH <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	
A.1.67	CH <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	
A.1.68	CH <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	
A.1.69	CH <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	
A.1.70	CH <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.71	CH <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.72	CH <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.73	Cl	CF <sub>3</sub>	H
A.1.74	Cl	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.75	Cl	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.76	Cl	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>

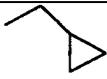
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.77	Cl	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.78	Cl	CF <sub>3</sub>	
A.1.79	Cl	CF <sub>3</sub>	
A.1.80	Cl	CF <sub>3</sub>	
A.1.81	Cl	CF <sub>3</sub>	
A.1.82	Cl	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.83	Cl	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.84	Cl	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.85	Cl	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A.1.86	Cl	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.87	Cl	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.88	Cl	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.89	Cl	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.90	Cl	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.91	Cl	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.92	Cl	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.93	Cl	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.94	Cl	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>

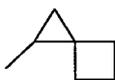
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.95	Cl	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.96	Cl	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.97	Cl	Br	H
A.1.98	Cl	Br	CH <sub>3</sub>
A.1.99	Cl	Br	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.100	Cl	Br	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.101	Cl	Br	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.102	Cl	Br	
A.1.103	Cl	Br	
A.1.104	Cl	Br	
A.1.105	Cl	Br	
A.1.106	Cl	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.107	Cl	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.108	Cl	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.109	Cl	Cl	H
A.1.110	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>
A.1.111	Cl	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.112	Cl	Cl	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.113	Cl	Cl	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.114	Cl	Cl	
A.1.115	Cl	Cl	

(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.116	Cl	Cl	
A.1.117	Cl	Cl	
A.1.118	Cl	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.119	Cl	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.120	Cl	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.121	Cl	CF <sub>2</sub> H	H
A.1.122	Cl	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>
A.1.123	Cl	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.124	Cl	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.125	Cl	CF <sub>2</sub> H	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.126	Cl	CF <sub>2</sub> H	
A.1.127	Cl	CF <sub>2</sub> H	
A.1.128	Cl	CF <sub>2</sub> H	
A.1.129	Cl	CF <sub>2</sub> H	
A.1.130	Cl	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.131	Cl	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.132	Cl	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.133	Cl	OCF <sub>3</sub>	H
A.1.134	Cl	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.135	Cl	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.136	Cl	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.137	Cl	OCF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.138	Cl	OCF <sub>3</sub>	

(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.139	Cl	OCF <sub>3</sub>	
A.1.140	Cl	OCF <sub>3</sub>	
A.1.141	Cl	OCF <sub>3</sub>	
A.1.142	Cl	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.143	Cl	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.144	Cl	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.145	Br	CF <sub>3</sub>	H
A.1.146	Br	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.147	Br	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.148	Br	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.149	Br	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.150	Br	CF <sub>3</sub>	
A.1.151	Br	CF <sub>3</sub>	
A.1.152	Br	CF <sub>3</sub>	
A.1.153	Br	CF <sub>3</sub>	
A.1.154	Br	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.155	Br	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.156	Br	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.157	Br	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A.1.158	Br	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.159	Br	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

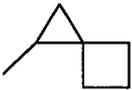
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.160	Br	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.161	Br	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.162	Br	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.163	Br	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.164	Br	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.165	Br	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.166	Br	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.167	Br	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.168	Br	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.169	Br	Br	H
A.1.170	Br	Br	CH <sub>3</sub>
A.1.171	Br	Br	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.172	Br	Br	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.173	Br	Br	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.174	Br	Br	
A.1.175	Br	Br	
A.1.176	Br	Br	
A.1.177	Br	Br	
A.1.178	Br	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.179	Br	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>

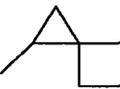
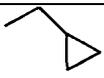
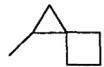
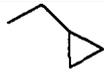
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.180	Br	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.181	Br	Cl	H
A.1.182	Br	Cl	CH <sub>3</sub>
A.1.183	Br	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.184	Br	Cl	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.185	Br	Cl	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.186	Br	Cl	
A.1.187	Br	Cl	
A.1.188	Br	Cl	
A.1.189	Br	Cl	
A.1.190	Br	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.191	Br	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.192	Br	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.193	Br	CF <sub>2</sub> H	H
A.1.194	Br	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>
A.1.195	Br	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.196	Br	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.197	Br	CF <sub>2</sub> H	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.198	Br	CF <sub>2</sub> H	
A.1.199	Br	CF <sub>2</sub> H	
A.1.200	Br	CF <sub>2</sub> H	

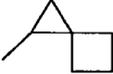
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.201	Br	CF <sub>2</sub> H	
A.1.202	Br	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.203	Br	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.204	Br	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.205	Br	OCF <sub>3</sub>	H
A.1.206	Br	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.207	Br	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.208	Br	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.209	Br	OCF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.210	Br	OCF <sub>3</sub>	
A.1.211	Br	OCF <sub>3</sub>	
A.1.212	Br	OCF <sub>3</sub>	
A.1.213	Br	OCF <sub>3</sub>	
A.1.214	Br	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.215	Br	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.216	Br	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.217	CN	CF <sub>3</sub>	H
A.1.218	CN	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.219	CN	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.220	CN	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.221	CN	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.222	CN	CF <sub>3</sub>	
A.1.223	CN	CF <sub>3</sub>	

(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.224	CN	CF <sub>3</sub>	
A.1.225	CN	CF <sub>3</sub>	
A.1.226	CN	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.227	CN	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.228	CN	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.229	CN	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A.1.230	CN	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.231	CN	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.232	CN	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.233	CN	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.234	CN	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.235	CN	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.236	CN	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.237	CN	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.238	CN	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.239	CN	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.240	CN	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.241	CN	Br	H
A.1.242	CN	Br	CH <sub>3</sub>
A.1.243	CN	Br	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.244	CN	Br	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.245	CN	Br	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.246	CN	Br	

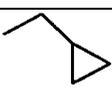
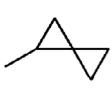
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.247	CN	Br	
A.1.248	CN	Br	
A.1.249	CN	Br	
A.1.250	CN	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.251	CN	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.2523	CN	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.253	CN	Cl	H
A.1.254	CN	Cl	CH <sub>3</sub>
A.1.255	CN	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.256	CN	Cl	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.257	CN	Cl	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.258	CN	Cl	
A.1.259	CN	Cl	
A.1.260	CN	Cl	
A.1.261	CN	Cl	
A.1.262	CN	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.263	CN	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.264	CN	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.265	CN	CF <sub>2</sub> H	H
A.1.266	CN	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>
A.1.267	CN	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

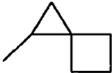
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.268	CN	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.269	CN	CF <sub>2</sub> H	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.270	CN	CF <sub>2</sub> H	
A.1.271	CN	CF <sub>2</sub> H	
A.1.272	CN	CF <sub>2</sub> H	
A.1.273	CN	CF <sub>2</sub> H	
A.1.274	CN	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.275	CN	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.276	CN	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.277	CN	OCF <sub>3</sub>	H
A.1.278	CN	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.279	CN	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.280	CN	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.281	CN	OCF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.282	CN	OCF <sub>3</sub>	
A.1.283	CN	OCF <sub>3</sub>	
A.1.284	CN	OCF <sub>3</sub>	
A.1.285	CN	OCF <sub>3</sub>	
A.1.286	CN	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.287	CN	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>

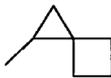
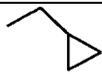
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.288	CN	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.289	I	CF <sub>3</sub>	H
A.1.290	I	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.291	I	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.292	I	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.293	I	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.294	I	CF <sub>3</sub>	
A.1.295	I	CF <sub>3</sub>	
A.1.296	I	CF <sub>3</sub>	
A.1.297	I	CF <sub>3</sub>	
A.1.298	I	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.299	I	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.300	I	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.301	I	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A.1.302	I	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.303	I	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.304	I	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.305	I	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.306	I	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.307	I	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.308	I	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	

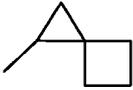
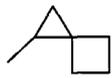
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.309	I	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.310	I	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.311	I	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.312	I	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.313	I	Br	H
A.1.314	I	Br	CH <sub>3</sub>
A.1.315	I	Br	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.316	I	Br	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.317	I	Br	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.318	I	Br	
A.1.319	I	Br	
A.1.320	I	Br	
A.1.321	I	Br	
A.1.322	I	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.323	I	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.324	I	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.325	I	Cl	H
A.1.326	I	Cl	CH <sub>3</sub>
A.1.327	I	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.328	I	Cl	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.329	I	Cl	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.330	I	Cl	
A.1.331	I	Cl	

(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.332	I	Cl	
A.1.333	I	Cl	
A.1.334	I	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.335	I	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.336	I	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.337	I	CF <sub>2</sub> H	H
A.1.338	I	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>
A.1.339	I	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.340	I	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.341	I	CF <sub>2</sub> H	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.342	I	CF <sub>2</sub> H	
A.1.343	I	CF <sub>2</sub> H	
A.1.344	I	CF <sub>2</sub> H	
A.1.345	I	CF <sub>2</sub> H	
A.1.346	I	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.347	I	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.348	I	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.349	I	OCF <sub>3</sub>	H
A.1.350	I	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.351	I	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.352	I	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.353	I	OCF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.354	I	OCF <sub>3</sub>	

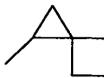
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.355	I	OCF <sub>3</sub>	
A.1.356	I	OCF <sub>3</sub>	
A.1.357	I	OCF <sub>3</sub>	
A.1.358	I	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.359	I	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.360	I	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.361	C=CH	CF <sub>3</sub>	H
A.1.362	C=CH	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.363	C=CH	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.364	C=CH	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.365	C=CH	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.366	C=CH	CF <sub>3</sub>	
A.1.367	C=CH	CF <sub>3</sub>	
A.1.368	C=CH	CF <sub>3</sub>	
A.1.369	C=CH	CF <sub>3</sub>	
A.1.370	C=CH	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.371	C=CH	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.372	C=CH	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.373	C=CH	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A.1.374	C=CH	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.375	C=CH	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

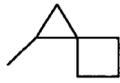
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.376	C=CH	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.377	C=CH	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.378	C=CH	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.379	C=CH	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.380	C=CH	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.381	C=CH	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.382	C=CH	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.383	C=CH	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.384	C=CH	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.385	C=CH	Br	H
A.1.386	C=CH	Br	CH <sub>3</sub>
A.1.387	C=CH	Br	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.388	C=CH	Br	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.389	C=CH	Br	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.390	C=CH	Br	
A.1.391	C=CH	Br	
A.1.392	C=CH	Br	
A.1.393	C=CH	Br	
A.1.394	C=CH	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.395	C=CH	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.396	C=CH	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.397	C=CH	Cl	H
A.1.398	C=CH	Cl	CH <sub>3</sub>
A.1.399	C=CH	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.400	C=CH	Cl	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.401	C=CH	Cl	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.402	C=CH	Cl	
A.1.403	C=CH	Cl	
A.1.404	C=CH	Cl	
A.1.405	C=CH	Cl	
A.1.406	C=CH	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.407	C=CH	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.408	C=CH	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.409	C=CH	CF <sub>2</sub> H	H
A.1.410	C=CH	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>
A.1.411	C=CH	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.412	C=CH	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.413	C=CH	CF <sub>2</sub> H	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.414	C=CH	CF <sub>2</sub> H	
A.1.415	C=CH	CF <sub>2</sub> H	
A.1.416	C=CH	CF <sub>2</sub> H	
A.1.417	C=CH	CF <sub>2</sub> H	

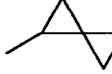
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.418	C=CH	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.419	C=CH	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.420	C=CH	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.421	C=CH	OCF <sub>3</sub>	H
A.1.422	C=CH	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.423	C=CH	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.424	C=CH	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.425	C=CH	OCF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.426	C=CH	OCF <sub>3</sub>	
A.1.427	C=CH	OCF <sub>3</sub>	
A.1.428	C=CH	OCF <sub>3</sub>	
A.1.429	C=CH	OCF <sub>3</sub>	
A.1.430	C=CH	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.431	C=CH	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.432	C=CH	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.433	C=CH	CF <sub>3</sub>	H
A.1.434	C=CH	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.435	C=CH	CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.436	C=CH	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.437	C=CH	CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.438	C=CH	CF <sub>3</sub>	
A.1.439	C=CH	CF <sub>3</sub>	

(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.440	C=CH	CF <sub>3</sub>	
A.1.441	C=CH	CF <sub>3</sub>	
A.1.442	C=CH	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.443	C=CH	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.444	C=CH	CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.445	H	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H
A.1.446	H	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.447	H	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.448	H	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.449	H	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.450	H	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.451	H	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.452	H	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.453	H	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	
A.1.454	H	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.455	H	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.456	H	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.457	H	Br	H
A.1.458	H	Br	CH <sub>3</sub>
A.1.459	H	Br	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.460	H	Br	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.461	H	Br	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.462	H	Br	

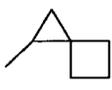
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.463	H	Br	
A.1.464	H	Br	
A.1.465	H	Br	
A.1.466	H	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.467	H	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.468	H	Br	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.469	H	Cl	H
A.1.470	H	Cl	CH <sub>3</sub>
A.1.471	H	Cl	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.472	H	Cl	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.473	H	Cl	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.474	H	Cl	
A.1.475	H	Cl	
A.1.476	H	Cl	
A.1.477	H	Cl	
A.1.478	H	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.479	H	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.480	H	Cl	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.481	H	CF <sub>2</sub> H	H
A.1.482	H	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub>
A.1.483	H	CF <sub>2</sub> H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.484	H	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>

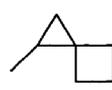
(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.485	H	CF <sub>2</sub> H	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.486	H	CF <sub>2</sub> H	
A.1.487	H	CF <sub>2</sub> H	
A.1.488	H	CF <sub>2</sub> H	
A.1.489	H	CF <sub>2</sub> H	
A.1.490	H	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.491	H	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.492	H	CF <sub>2</sub> H	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1493	H	OCF <sub>3</sub>	H
A.1.494	H	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.495	H	OCF <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.496	H	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.497	H	OCF <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.498	H	OCF <sub>3</sub>	
A.1.499	H	OCF <sub>3</sub>	
A.1.500	H	OCF <sub>3</sub>	
A.1.501	H	OCF <sub>3</sub>	
A.1.502	H	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.503	H	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.504	H	OCF <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.505	Cl	OCF <sub>3</sub>	H

(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.506	Cl	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.507	Cl	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.508	Cl	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.509	Cl	OCH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.510	Cl	OCH <sub>3</sub>	
A.1.511	Cl	OCH <sub>3</sub>	
A.1.512	Cl	OCH <sub>3</sub>	
A.1.513	Cl	OCH <sub>3</sub>	
A.1.514	Cl	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.515	Cl	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.516	Cl	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.517	Br	OCH <sub>3</sub>	H
A.1.518	Br	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.519	Br	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.520	Br	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.521	Br	OCH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.522	Br	OCH <sub>3</sub>	
A.1.523	Br	OCH <sub>3</sub>	
A.1.524	Br	OCH <sub>3</sub>	
A.1.525	Br	OCH <sub>3</sub>	

(Continuación)

Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.526	Br	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.527	Br	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.528	Br	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.529	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H
A.1.530	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.531	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.532	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.533	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.534	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
A.1.535	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
A.1.536	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
A.1.537	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	
A.1.538	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.539	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.540	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.541	H	OCH <sub>3</sub>	H
A.1.542	H	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.543	H	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.544	H	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.545	H	OCH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.546	H	OCH <sub>3</sub>	
A.1.547	H	OCH <sub>3</sub>	

(Continuación)

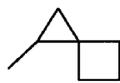
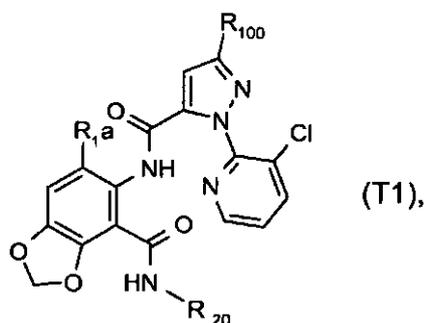
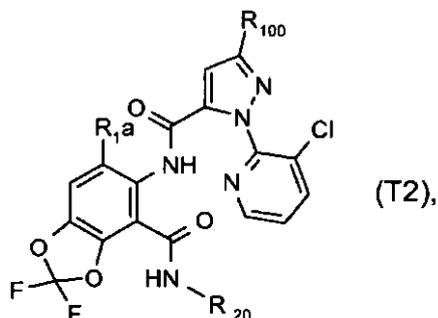
Fila	R <sub>1a</sub>	R <sub>100</sub>	R <sub>20</sub>
A.1.548	H	OCH <sub>3</sub>	
A.1.549	H	OCH <sub>3</sub>	
A.1.550	H	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.551	H	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.552	H	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.553	C≡CH	OCH <sub>3</sub>	H
A.1.554	C≡CH	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
A.1.555	C≡CH	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
A.1.556	C≡CH	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.557	C≡CH	OCH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>
A.1.558	C≡CH	OCH <sub>3</sub>	
A.1.559	C≡CH	OCH <sub>3</sub>	
A.1.560	C≡CH	OCH <sub>3</sub>	
A.1.561	C≡CH	OCH <sub>3</sub>	
A.1.562	C≡CH	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>
A.1.563	C≡CH	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O)CH <sub>3</sub>
A.1.564	C≡CH	OCH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S(O) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

Tabla 1: esta tabla revela los 564 compuestos de T1.1.1 a T1.1.611 de la fórmula



5 en la que, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables  $R_{1a}$ ,  $R_{20}$  y  $R_{100}$  tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 564 líneas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A. Por ejemplo, el compuesto específico T1.1.23 es el compuesto de fórmula T1, en la que cada una de las variables  $R_{1a}$ ,  $R_{20}$  y  $R_{100}$  tiene el significado específico dado en la fila A.1.23 de la Tabla A. Según el mismo sistema, se especifican de manera análoga también el resto de los 564 compuestos específicos revelados en la Tabla 1, como todos los compuestos específicos revelados en la Tabla 2.

Tabla 2: esta tabla revela los 564 compuestos de T2.1.1 a T2.1.564 de la fórmula



10 en la que, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables  $R_{1a}$ ,  $R_{20}$  y  $R_{100}$  tiene el significado específico que se da en la correspondiente fila, seleccionado apropiadamente entre las 564 líneas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

Ejemplos de formulaciones (% = porcentaje en peso)

15	<u>Ejemplo F1: concentrados para emulsión</u>	a)	b)	c)
	Ingrediente activo	25%	40%	50%
	Dodecylbenzenosulfonato de calcio	5%	8%	6%
	Polietilenglicoléter de aceite de ricino (36 mol de OE)	5%	-	-
	Tributilfenoxipolietilenglicoléter (30 mol de OE)	-	12%	4%
20	Ciclohexanona	-	15%	20%
	Mezcla de xilenos	65%	25%	20%

Se pueden preparar emulsiones de cualquier concentración deseada a partir de dichos concentrados mediante dilución en agua.

25	<u>Ejemplo F2: Soluciones</u>	a)	b)	c)	d)
	Ingrediente activo	80%	10%	5%	95%
	Etilenglicolmonometiléter	20%	-	-	-
	Polietilenglicol PM 400	-	70%	-	-

## ES 2 377 588 T3

N-metilpirrolid-2-ona	-	20%	-	-
Aceite de coco epoxidado	-	-	1%	5%
Éter de petróleo (intervalo de ebullición 160-190°C)	-	-	94%	-

Las soluciones son adecuadas para su uso en forma de microgotas.

5	<u>Ejemplo F3: Gránulos</u>	a)	b)	c)	d)
	Ingrediente activo	5%	10%	8%	21%
	Caolín	94%	-	79%	54%
	Sílice muy dispersado	1%	-	13%	7%
	Atapulgita	-	90%	-	18%

10 Se disuelve el ingrediente activo en diclorometano, se pulveriza la solución sobre el/los vehículo/s y, posteriormente, se evapora el disolvente al vacío.

	<u>Ejemplo F4: Partículas</u>	a)	b)
	Ingrediente activo	2%	5%
	Sílice muy dispersado	1%	5%
15	Talco	97%	-
	Caolín	-	90%

Se obtienen partículas listas para su uso mezclando bien los vehículos y el ingrediente activo.

	<u>Ejemplo F5: Polvos humectantes</u>	a)	b)	c)
	Ingrediente activo	25%	50%	75%
20	Lignosulfonato de sodio	5%	5%	-
	Laurilsulfato de sodio	3%	-	5%
	Diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	6%	10%
	Octilfenoxipolietilenglicoléter (7-8 moles de OE)	-	2%	-
	Sílice muy dispersado	5%	10%	10%
25	Caolín	62%	27%	-

Se mezcla el ingrediente activo con aditivos y se tritura la mezcla minuciosamente en un molino adecuado. Esto da polvos humectantes que se pueden diluir con agua, dando suspensiones de cualquier concentración deseada.

	<u>Ejemplo F6: Gránulos de extrusora</u>			
	Ingrediente activo			10%
30	Lignosulfonato de sodio			2%
	Carboximetilcelulosa			1%
	Caolín			87%

Se mezcla el ingrediente activo con los aditivos y se tritura la mezcla, se humedece con agua, se extrusiona, se granula y se seca en una corriente de aire.

35	<u>Ejemplo F7: Gránulos revestidos</u>			
	Ingrediente activo			3%
	Polietilenglicol (PM 200)			3%
	Caolín			94%

En una mezcladora, se aplica uniformemente el ingrediente activo finamente triturado sobre el caolín que ha sido humedecido con el polietilenglicol. Esto da gránulos revestidos de partículas libres.

Ejemplo F8: Concentrado para suspensión

	Ingrediente activo	40%
5	Etilenglicol	10%
	Nonilfenoxipolietilenglicoléter (15 moles de OE)	6%
	Lignosulfonato de sodio	10%
	Cartoximetilcelulosa	1%
	Solución acuosa de formaldehído al 37%	0,2%
10	Aceite de silicona (emulsión acuosa al 75%)	0,8%
	Agua	32%

Se mezcla bien el ingrediente activo finamente triturado con los aditivos. Se pueden preparar suspensiones de cualquier concentración deseada a partir del concentrado de suspensión resultante mediante dilución con agua.

La actividad de las composiciones según la invención se puede ampliar considerablemente y adaptarse a las circunstancias imperantes mediante la adición de ingredientes insecticida, acaricida y/o fungicidamente activos. Las mezclas de los compuestos de fórmula I con otros ingredientes insecticida, acaricida y/o fungicidamente activos también puede tener otras ventajas sorprendentes que también se pueden describir, en un sentido más amplio, como actividad sinérgica. Por ejemplo, una mejor tolerancia por parte de las plantas, una menor fitotoxicidad, la posibilidad de controlar insectos en sus diferentes fases de desarrollo o un mejor comportamiento durante su producción, por ejemplo, durante la trituración o la mezcla, durante su almacenamiento o durante su uso.

Las adiciones adecuadas a los ingredientes activos de la presente memoria son, por ejemplo, representativas de las siguientes clases de ingredientes activos: compuestos organofosforados, derivados de nitrofenol, tioureas, hormonas juveniles, formamidinas, derivados de benzofenona, ureas, derivados de pirrol, carbamatos, piretroides, hidrocarburos clorados, acilureas, derivados de piridil-metilenamino, macrolidas, neonicotinoides y preparaciones de Bacillus thuringiensis.

Se prefieren las siguientes mezclas de los compuestos de fórmula I con los ingredientes activos, (la abreviatura "TX" significa "un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de fórmulas T1 a T2 descritos en las Tablas 1 a 2 de la presente invención"©)

un adyuvante seleccionado del grupo de sustancias que consiste en aceites de petróleo (nombre alternativo) (628) + TX;

un acaricida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 1,1-bis(4-clorofenil)-2-etoxietanol (nombre IUPAC) (910) + TX, 2,4-diclorofenil-bencenosulfonato (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1059) + TX, 2-fluoro-N-metil-N-1-naftilacetamida (nombre IUPAC) (1295) + TX, 4-clorofenil-fenilsulfona (nombre IUPAC) (981) + TX, abamectina (1) + TX, acequinocil (3) + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, amiditió (870) + TX, amidoflumet [CCN] + TX, amidotioato (872) + TX, amitón (875) + TX, hidrógeno oxalato de amitón (875) + TX, amitraz (24) + TX, aramite (881) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, AVI 382 (código del compuesto) + TX, AZ 60541 (código del compuesto) + TX, etil-azinfós (44) + TX, metil-azinfós(45) + TX, azobenceno (nombre IUPAC) (888) + TX, azociclotina (46) + TX, azotoate (889) + TX, benomil (62) + TX, benoxafós (nombre alternativo) [CCN] + TX, benzoximato (71) + TX, benzoato de bencilo (nombre IUPAC) [CCN] + TX, bifenazato (74) + TX, bifentrina (76) + TX, binapacril (907) + TX, brofenvalerato (nombre alternativo) + TX, bromociclo (918) + TX, bromofós (920) + TX, etil-bromofós(921) + TX, bromopropilato (94) + TX, buprofezina (99) + TX, butocarboxima (103) + TX, butoxicarboxima (104) + TX, butilpiridabeno (nombre alternativo) + TX, polisulfuro de calcio (nombre IUPAC) (111) + TX, camfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbaril (115) + TX, carbofurano (118) + TX, carbofenotión (947) + TX, CGA 439 (código de desarrollo) (125) + TX, quinometionato (126) + TX, clorbensida (959) + TX, clordimeform (964) + TX, clorhidrato de clordimeform (964) + TX, clorfenapir (130) + TX, clorfenetol (968) + TX, clorfensón (970) + TX, clorfensulfuro (971) + TX, clorfenvinfós (131) + TX, clorobenzilato (975) + TX, cloromebuform (977) + TX, clorometiurna (978) + TX, cloropropilato (983) + TX, clorpirifós (145) + TX, metil-clorpirifós (146) + TX, clortiofós (994) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerinas (696) + TX, clofentezina (158) + TX, closantel (nombre alternativo) [CCN] + TX, coumafós (174) + TX, crotamitón (nombre alternativo) [CCN] + TX, crotaxifós (1010) + TX, cufraneb (1013) + TX, ciantoato (1020) + TX, ciflumetofén (n.º de reg. CAS: 400882-07-7) + TX, cihalotrina (196) + TX, cihexatina (199) + TX, cipermetrina (201) + TX, DCPM (1032) + TX, DDT (219) + TX, demefión (1037) + TX, demefión-O (1037) + TX, demefión-S (1037) + TX, demetón (1038) + TX, metil-demeton(224) + TX, O-demeton (1038) + TX, O-metil-demeton (224) + TX, S-demeton (1038) + TX, S-metil-demeton (224) + TX, S-metilsulfona-demeton (1039) + TX, diafentiurón (226) + TX, dialifós (1042) + TX,

diazinón (227) + TX, diclofluanida (230) + TX, diclorvós (236) + TX, diclifós (nombre alternativo) + TX, dicofol (242) + TX, dicrotofós (243) + TX, dienoclor (1071) + TX, dimefox (1081) + TX, dimetoato (262) + TX, dinactina (nombre alternativo) (653) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinobutona (269) + TX, dinocap (270) + TX, dinocap-4 [CCN] + TX, dinocap-6 [CCN] + TX, dinocón (1090) + TX, dinopentón (1092) + TX, dinosulfón (1097) + TX, 5 dinoterbón (1098) + TX, dioxación (1102) + TX, difenil sulfona (nombre IUPAC) (1103) + TX, disulfiram (nombre alternativo) [CCN] + TX, disulfotón (278) + TX, DNOC (282) + TX, dofenapina (1113) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, endosulfán (294) + TX, endotión (1121) + TX, EPN (297) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, etión (309) + TX, metil-etoato (1134) + TX, etoxazol (320) + TX, etrimfós (1142) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenazaquin (328) + TX, óxido de fenbutatín (330) + TX, fenotiocarb (337) + TX, fenpropatrín (342) + TX, fepirad (nombre alternativo) + TX, fenpiroximato (345) + TX, fensón (1157) + TX, fentrifanil (1161) + TX, 10 fenvalerato (349) + TX, fipronil (354) + TX, fluacripirim (360) + TX, fluazurón (1166) + TX, flubenzimina (1167) + TX, fluciclozurón (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetil (1169) + TX, flufenoxurón (370) + TX, flumetrina (372) + TX, fluorbensida (1174) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + TX, formetanato (405) + TX, clorhidrato de formetanato (405) + TX, formotión (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, gamma-HCH (430) + TX, 15 gliodin (1205) + TX, halfenprox (424) + TX, heptenofós (432) + TX, ciclopropanocarboxilato de hexadecilo (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1216) + TX, hexitiazox (441) + TX, yodometano (nombre IUPAC) (542) + TX, isocarbofós (nombre alternativo) (473) + TX, O-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre IUPAC) (473) + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, jodfenfós (1248) + TX, lindano (430) + TX, lufenurón (490) + TX, malatión (492) + TX, malonoben (1254) + TX, mecarbam (502) + TX, 20 mefosolán (1261) + TX, mesulfeno (nombre alternativo) [CCN] + TX, metacrifós (1266) + TX, metamidofós (527) + TX, metidatión (529) + TX, metiocarb (530) + TX, metomil (531) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, metolcarb (550) + TX, mevinfós (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, milbemiácina oxima (nombre alternativo) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, monocrotofós (561) + TX, morfotión (1300) + TX, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, naled (567) + TX, NC-184 (código del compuesto) + TX, NC-512 (código del compuesto) + TX, nifluridida (1309) + TX, nikkomicinas (nombre alternativo) [CCN] + TX, nitrilcarb (1313) + TX, complejo de nitrilcarb y cloruro de cinc (1:1) (1313) + TX, NNI-0101 (código del compuesto) + TX, NNI-0250 (código del compuesto) + TX, ometoato (594) + TX, oxamil (602) + TX, oxideprofós (1324) + TX, oxidisulfotón (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, paratión (615) + TX, 25 permetrina (626) + TX, aceites de petróleo (nombre alternativo) (628) + TX, fenkaptón (1330) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosalona (637) + TX, fosfolano (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosfamidón (639) + TX, foxim (642) + TX, metil-pirimifós(652) + TX, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + TX, polinactinas (nombre alternativo) (653) + TX, proclonol (1350) + TX, profenofós (662) + TX, promacil (1354) + TX, propargita (671) + TX, propetamfós (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidatión (1360) + TX, protoato (1362) + TX, piretrina I (696) + TX, 30 piretrina II (696) + TX, piretrinas (696) + TX, piridabén (699) + TX, piridafentión (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, quinalfós (711) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + TX, RA-17 (código de desarrollo) (1383) + TX, rotenona (722) + TX, schradán (1389) + TX, sebufós (nombre alternativo) + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, SI-0009 (código del compuesto) + TX, sofamida (1402) + TX, espiroclorfenol (738) + TX, espiromesifeno (739) + TX, SSI-121 (código de desarrollo) (1404) + TX, sulfiram (nombre alternativo) [CCN] + TX, sulfloramida (750) + TX, sulfotep (753) + TX, azufre (754) + TX, SZI-121 (código de desarrollo) (757) + TX, tau-fluvalinato (398) + TX, tebufenpirad (763) + TX, TEPP (1417) + TX, terbam (nombre alternativo) + TX, 40 tetraclorvinfós (777) + TX, tetradifón (786) + TX, tetranactina (nombre alternativo) (653) + TX, tetrasul (1425) + TX, tiafenox (nombre alternativo) + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometón (801) + TX, tioquinox (1436) + TX, turingiensina (nombre alternativo) [CCN] + TX, triamifós (1441) + TX, triarateno (1443) + TX, triazofós (820) + TX, triazurón (nombre alternativo) + TX, triclofón (824) + TX, trifenofós (1455) + TX, trinactina (nombre alternativo) (653) + TX, vamidotión (847) + TX, vaniliprol [CCN] y YI-5302 (código del compuesto) + TX;

45 un algicida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en betoxazina [CCN] + TX, dioctanoato de cobre (nombre IUPAC) (170) + TX, sulfato de cobre (172) + TX, cibutrina [CCN] + TX, diclone (1052) + TX, diclorofeno (232) + TX, endotal (295) + TX, fentina (347) + TX, limo hidratado [CCN] + TX, nabam (566) + TX, quinoclamina (714) + TX, quinonamida (1379) + TX, simazina (730) + TX, acetato de trifenilestaño (nombre IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestaño (nombre IUPAC) (347) + TX;

50 un antelmíntico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en abamectina (1) + TX, crufomato (1011) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, milbemicina oxima (nombre alternativo) [CCN] + TX, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, piperazina [CCN] + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, espinosad (737) y tiofanato (1435) + TX;

55 un avicida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en cloralosa (127) + TX, endrín (1122) + TX, fentión (346) + TX, piridin-4-amina (nombre IUPAC) (23) y estricnina (745) + TX; un bactericida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 1-hidroxil-1H-piridin-2-tiona (nombre IUPAC) (1222) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)benzenosulfonamida (nombre IUPAC) (748) + TX, sulfato de 8-hidroxiquinoleína (446) + TX, bronopol (97) + TX, dioctanoato de cobre (nombre IUPAC) (170) + TX, hidróxido de cobre (nombre IUPAC) (169) + TX, 60 cresol [CCN] + TX, diclorofeno (232) + TX, dipiritiona (1105) + TX, dodicina (1112) + TX, fenaminosulf (1144) + TX, formaldehído (404) + TX, hidrargafeno (nombre alternativo) [CCN] + TX, kasugamicina (483) + TX, clorhidrato de kasugamicina hidratado (483) + TX, bis(dimetiltiocarbamato) níquel (nombre IUPAC) (1308) + TX, nitrapirina (580) + TX, octilina (590) + TX, ácido oxolínico (606) + TX, oxitetraciclina (611) + TX, sulfato de potasio hidroxiquinoleína (446) + TX, probenazol (658) + TX, estreptomina (744) + TX, sesquilsulfato de estreptomina (744) + TX, teclotalam (766) + TX y tiomersal (nombre alternativo) [CCN] + TX;

65

- un agente biológico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en GV de *Adoxophyes orana* (nombre alternativo) (12) + TX, *Agrobacterium radiobacter* (nombre alternativo) (13) + TX, *Amblyseius* spp. (nombre alternativo) (19) + TX, NPV de *Anagrapha falcifera* (nombre alternativo) (28) + TX, *Anagrus atomus* (nombre alternativo) (29) + TX, *Aphelinus abdominalis* (nombre alternativo) (33) + TX, *Aphidius colemani* (nombre alternativo) (34) + TX, *Aphidoletes aphidimyza* (nombre alternativo) (35) + TX, NPV de *Autographa californica* (nombre alternativo) (38) + TX, *Bacillus firmus* (nombre alternativo) (48) + TX, *Bacillus sphaericus* Neide (nombre científico) (49) + TX, *Bacillus thuringiensis* Berliner (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *japonensis* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *tenebrionis* (nombre científico) (51) + TX, *Beauveria bassiana* (nombre alternativo) (53) + TX, *Beauveria brongniartii* (nombre alternativo) (54) + TX, *Chrysoperla carnea* (nombre alternativo) (151) + TX, *Cryptolaemus montrouzieri* (nombre alternativo) (178) + TX, GV *Cydia pomonella* (nombre alternativo) (191) + TX, *Dacnusa sibirica* (nombre alternativo) (212) + TX, *Diglyphus isaea* (nombre alternativo) (254) + TX, *Encarsia formosa* (nombre científico) (293) + TX, *Eretmocerus eremicus* (nombre alternativo) (300) + TX, NPV de *Helicoverpa zea* (nombre alternativo) (431) + TX, *Heterorhabditis bacteriophora* y *H. megidis* (nombre alternativo) (433) + TX, *Hippodamia convergens* (nombre alternativo) (442) + TX, *Leptomastix dactylopii* (nombre alternativo) (488) + TX, *Macrolophus caliginosus* (nombre alternativo) (491) + TX, NVP de *Mamestra brassicae* (nombre alternativo) (494) + TX, *Metaphycus helvolus* (nombre alternativo) (522) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *acidum* (nombre científico) (523) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae* (nombre científico) (523) + TX, NPV de *Neodiprion sertifer* y NPV de *N. lecontei* (nombre alternativo) (575) + TX, *Orius* spp. (nombre alternativo) (596) + TX, *Paecilomyces fumosoroseus* (nombre alternativo) (613) + TX, *Phytoseiulus persimilis* (nombre alternativo) (644) + TX, virus multicápside de la polihedrosis nuclear de *Spodoptera exigua* (nombre científico) (741) + TX, *Steinernema bibionis* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema carpocapsae* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema feltiae* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema glaseri* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema riobrave* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema riobravense* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema scapterisci* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema* spp. (nombre alternativo) (742) + TX, *Trichogramma* spp. (nombre alternativo) (826) + TX, *Typhlodromus occidentalis* (nombre alternativo) (844) y *Verticillium lecanii* (nombre alternativo) (848) + TX;
- un esterilizante de suelos seleccionado del grupo de sustancias que consiste en yodometano (nombre IUPAC) (542) y bromuro de metilo (537) + TX;
- un quimioesterilizante seleccionado del grupo de sustancias que consiste en afolato [CCN] + TX, bisazir (nombre alternativo) [CCN] + TX, busulfam (nombre alternativo) [CCN] + TX, diflubenzurona (250) + TX, dimatif (nombre alternativo) [CCN] + TX, hemel [CCN] + TX, hempa [CCN] + TX, metepa [CCN] + TX, metiotepa [CCN] + TX, afolato de metilo [CCN] + TX, morzid [CCN] + TX, penflurón (nombre alternativo) [CCN] + TX, tepa [CCN] + TX, tiohempa (nombre alternativo) [CCN] + TX, tiotepa (nombre alternativo) [CCN] + TX, tretamina (nombre alternativo) [CCN] y uredepa (nombre alternativo) [CCN] + TX,
- una feromona de insecto seleccionada del grupo de sustancias que consiste en acetato de (E)-dec-5-en-1-ilo con (E)-dec-5-en-1-ol (nombre IUPAC) (222) + TX, acetato de (E)-tridec-4-en-1-ilo (nombre IUPAC) (829) + TX, (E)-6-metilhept-2-en-4-ol (nombre IUPAC) (541) + TX, acetato de (E,Z)-tetradeca-4,10-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (779) + TX, acetato de (Z)-dodec-7-en-1-ilo (nombre IUPAC) (285) + TX, (Z)-hexadec-11-enal (nombre IUPAC) (436) + TX, acetato de (Z)-hexadec-11-en-1-ilo (nombre IUPAC) (437) + TX, acetato de (Z)-hexadec-13-en-11-in-1-ilo (nombre IUPAC) (438) + TX, (Z)-icos-13-en-10-ona (nombre IUPAC) (448) + TX, (Z)-tetradec-7-en-1-al (nombre IUPAC) (782) + TX, (Z)-tetradec-9-en-1-ol (nombre IUPAC) (783) + TX, acetato de (Z)-tetradec-9-en-1-ilo (nombre IUPAC) (784) + TX, acetato de (7E,9Z)-dodeca-7,9-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (283) + TX, acetato de (9Z,11E)-tetradeca-9,11-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (780) + TX, acetato de (9Z,12E)-tetradeca-9,12-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (781) + TX, 14-metiloctadec-1-eno (nombre IUPAC) (545) + TX, 4-metilnonan-5-ol con 4-metilnonan-5-ona (nombre IUPAC) (544) + TX, alfa-multistriatina (nombre alternativo) [CCN] + TX, brevicomina (nombre alternativo) [CCN] + TX, codlure (nombre alternativo) [CCN] + TX, codlemone (nombre alternativo) (167) + TX, cuelure (nombre alternativo) (179) + TX, disparlure (277) + TX, acetato de dodec-8-en-1-ilo (nombre IUPAC) (286) + TX, acetato de dodec-9-en-1-ilo (nombre IUPAC) (287) + TX, acetato de dodeca-8-10-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (284) + TX, dominicalure (nombre alternativo) [CCN] + TX, 4-metiloctanoato de etilo (nombre IUPAC) (317) + TX, eugenol (nombre alternativo) [CCN] + TX, frontalina (nombre alternativo) [CCN] + TX, gossiplure (nombre alternativo) (420) + TX, grandlure (421) + TX, grandlure I (nombre alternativo) (421) + TX, grandlure II (nombre alternativo) (421) + TX, grandlure III (nombre alternativo) (421) + TX, grandlure IV (nombre alternativo) (421) + TX, hexalure [CCN] + TX, ipsdienol (nombre alternativo) [CCN] + TX, ipsenol (nombre alternativo) [CCN] + TX, japonilure (nombre alternativo) (481) + TX, lineatín (nombre alternativo) [CCN] + TX, litlure (nombre alternativo) [CCN] + TX, looplure (nombre alternativo) [CCN] + TX, medlure [CCN] + TX, ácido megatomoico (nombre alternativo) [CCN] + TX, metil eugenol (nombre alternativo) (540) + TX, muscalure (563) + TX, acetato de octadeca-2,13-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (588) + TX, acetato de octadeca-3,13-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (589) + TX, orfuralure (nombre alternativo) [CCN] + TX, orictalure (nombre alternativo) (317) + TX, ostramona (nombre alternativo) [CCN] + TX, siglure [CCN] + TX, sordidina (nombre alternativo) (736) + TX, sulcatol (nombre alternativo) [CCN] + TX, acetato de tetradec-11-en-1-ilo (nombre IUPAC) (785) + TX, trimedlure (839) + TX, trimedlure A (nombre alternativo) (839) + TX, trimedlure B<sub>1</sub> (nombre alternativo) (839) + TX, trimedlure B<sub>2</sub> (nombre alternativo) (839) + TX, trimedlure C (nombre alternativo) (839) y trunc-call (nombre alternativo) [CCN] + TX;
- un repelente de insectos seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 2-(octiltio)-etanol (nombre IUPAC) (591) + TX, butopironoxil (933) + TX, butoxi(polipropilenglicol) (936) + TX, adipato de dibutilo (nombre IUPAC) (1046) + TX, ftalato de dibutilo (1047) + TX, succinato de dibutilo (nombre IUPAC) (1048) + TX, dietiltoluamida [CCN] + TX,

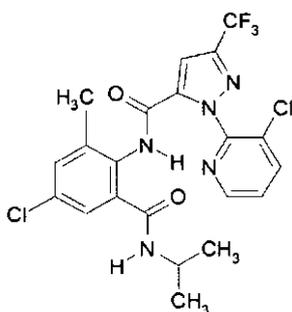
carbato de dimetilo [CCN] + TX, ftalato de dimetilo [CCN] + TX, etil-hexanediol (1137) + TX, hexamida [CCN] + TX, metoquin-butilo (1276) + TX, metilneodecanamida [CCN] + TX, oxamato [CCN] y picaridina [CCN] + TX;

un insecticida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 1-dicloro-1-nitroetano (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1058) + TX, 1,1-dicloro-2,2-bis(4-etilfenil)etano (nombre IUPAC) (1056), + TX, 1,2-dicloropropano (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (nombre IUPAC) (1063) + TX, 1-bromo-2-cloroetano (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (916) + TX, actato de 2,2,2-tricloro-1-(3,4-diclorofenil)etilo (nombre IUPAC) (1451) + TX, metilfosfato de 2,2-diclorovinil-2-etilsulfinitilo (nombre IUPAC) (1066) + TX, dimetilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenilo (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1109) + TX, tiocianato de 2-(2-butoxi)etilo (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (935) + TX, metilcarbamato de 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)fenilo (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1084) + TX, 2-(4-cloro-3,5-xililo)etanol (nombre IUPAC) (986) + TX, dietilfosfato de 2-clorovinilo (nombre IUPAC) (984) + TX, 2-imidazolidona (nombre IUPAC) (1225) + TX, 2-isovalerilindan-1,3-diona (nombre IUPAC) (1246) + TX, metilcarbamato de 2-metil(prop-2-inil)aminofenilo (nombre IUPAC) (1284) + TX, laurato de 2-tiocianatoetilo (nombre IUPAC) (1433) + TX, 3-bromo-1-cloroprop-1-eno (nombre IUPAC) (917) + TX, dimetilcarbamato de 3-metil-1-fenilpirazol-5-ilo (nombre IUPAC) (1283) + TX, metilcarbamato de 4-metil(prop-2-inil)amino-3,5-xililo (nombre IUPAC) (1285) + TX, metilcarbamato de 5,5-dimetil-3-oxociclohex-1-enilo (nombre IUPAC) (1085) + TX, abamectina (1) + TX, acefato (2) + TX, acetamiprida (4) + TX, acetión (nombre alternativo) [CCN] + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, acrilonitrilo (nombre IUPAC) (861) + TX, alanicarb (15) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, aldrín (864) + TX, aletrín (17) + TX, alosamidín (nombre alternativo) [CCN] + TX, alixicarb (866) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, alfa-ecdisona (nombre alternativo) [CCN] + TX, fosfuro de aluminio (640) + TX, amiditió (870) + TX, amidotioato (872) + TX, aminocarb (873) + TX, amitón (875) + TX, hidrógeno oxalato de amitón (875) + TX, amitraz (24) + TX, anabasina (877) + TX, atidatió (883) + TX, AVI 382 (código del compuesto) + TX, AZ 60541 (código del compuesto) + TX, azadiractina (nombre alternativo) (41) + TX, azametifós (42) + TX, etil-azinfós (44) + TX, metil-azinfós (45) + TX, azotoato (889) + TX, endotoxinas delta de *Bacillus thuringiensis* (nombre alternativo) (52) + TX, hexafluorosilicato de bario (nombre alternativo) [CCN] + TX, polisulfuro de bario (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (892) + TX, bartrina [CCN] + TX, Bayer 22/190 (código de desarrollo) (893) + TX, Bayer 22408 (código de desarrollo) (894) + TX, bendiocarb (58) + TX, benfuracarb (60) + TX, bensultap (66) + TX, beta-ciflutrina (194) + TX, beta-cipermetrina (203) + TX, bifentrina (76) + TX, bioaletrina (78) + TX, isómero S de ciclopentenil bioaletrina (nombre alternativo) (79) + TX, bioetanometrina [CCN] + TX, biopermetrina (908) + TX, bioresmetrina (80) + TX, bis(2-cloroetil)éter (nombre IUPAC) (909) + TX, bistriflurona (83) + TX, bórax (86) + TX, brofenvalerato (nombre alternativo) + TX, bromfenvinfós (914) + TX, bromocicleno (918) + TX, bromo-DDT (nombre alternativo) [CCN] + TX, bromofós (920) + TX, etil-bromofós (921) + TX, bufencarb (924) + TX, buprofezina (99) + TX, butacarb (926) + TX, butatiófós (927) + TX, butocarboxima (103) + TX, butonato (932) + TX, butoxicarboxima (104) + TX, butilpiridabeno (nombre alternativo) + TX, cadusafós (109) + TX, arsenito de calcio [CCN] + TX, cianuro de calcio (444) + TX, polisulfuro de calcio (nombre IUPAC) (111) + TX, camfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbaril (115) + TX, carbofurano (118) + TX, disulfuro de carbono (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (945) + TX, tetracloruro de carbono (nombre IUPAC) (946) + TX, carbofenotión (947) + TX, carbosulfán (119) + TX, cartap (123) + TX, clorhidrato de cartap (123) + TX, cevadina (nombre alternativo) (725) + TX, clorbicicleno (960) + TX, clordano (128) + TX, clordecona (963) + TX, clordimeform (964) + TX, clorhidrato de clordimeform (964) + TX, cloretoxifós (129) + TX, clorfenapir (130) + TX, clorfenvinfós (131) + TX, clorfluzurona (132) + TX, clormefós (136) + TX, cloroformo [CCN] + TX, cloropicrina (141) + TX, clorfoxima (989) + TX, clorprazofós (990) + TX, clorpirifós (145) + TX, metil-clorpirifós (146) + TX, clortiofós (994) + TX, cromafenoazida (150) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerinas (696) + TX, cis-resmetrina (nombre alternativo) + TX, cismetrina (80) + TX, cloctrina (nombre alternativo) + TX, cloetocarb (999) + TX, clobantel (nombre alternativo) [CCN] + TX, clotianidina (165) + TX, acetoarsenito de cobre [CCN] + TX, arsenito de cobre [CCN] + TX, oleato de cobre [CCN] + TX, coumafós (174) + TX, coumitoato (1006) + TX, crotamitón (nombre alternativo) [CCN] + TX, crotoxifós (1010) + TX, crufomato (1011) + TX, criolita (nombre alternativo) (177) + TX, CS 708 (código de desarrollo) (1012) + TX, cianofenós (1019) + TX, cianofós (184) + TX, ciantoato (1020) + TX, cicletrina [CCN] + TX, ciclotrina (188) + TX, ciflutrina (193) + TX, cihalotrina (196) + TX, cipermetrina (201) + TX, cifenotrina (206) + TX, ciromazina (209) + TX, citioato (nombre alternativo) [CCN] + TX, d-limoneno (nombre alternativo) [CCN] + TX, d-tetrametrina (nombre alternativo) (788) + TX, DAEP (1031) + TX, dazomet (216) + TX, DDT (219) + TX, decarbofurano (1034) + TX, deltametrina (223) + TX, demefión (1037) + TX, demefión-O (1037) + TX, demefión-S (1037) + TX, demetón (1038) + TX, metil-demetón (224) + TX, O-demetón (1038) + TX, O-metil-demetón (224) + TX, S-demetón (1038) + TX, S-metil-demetón (224) + TX, S-metilsulfona-demetón (1039) + TX, diafentiurón (226) + TX, dialifós (1042) + TX, diamidafós (1044) + TX, diazinón (227) + TX, dicaptón (1050) + TX, diclofentió (1051) + TX, diclorvós (236) + TX, diclifós (nombre alternativo) + TX, dicresilo (nombre alternativo) [CCN] + TX, dicrotofós (243) + TX, diciclanilo (244) + TX, dieldrín (1070) + TX, dietilfosfato de 5-metilpirazol-3-ilo (nombre IUPAC) (1076) + TX, diflubenzurona (250) + TX, dilor (nombre alternativo) [CCN] + TX, dimeflutrina [CCN] + TX, dimefox (1081) + TX, dimetán (1085) + TX, dimetoato (262) + TX, dimetrina (1083) + TX, dimetilvinfós (265) + TX, dimetilano (1086) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinoprop (1093) + TX, dinosam (1094) + TX, dinoseb (1095) + TX, dinotefurano (271) + TX, diofenolano (1099) + TX, dioxabenzofós (1100) + TX, dioxacarb (1101) + TX, dioxatió (1102) + TX, disulfotón (278) + TX, diticrofós (1108) + TX, DNOC (282) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, DSP (1115) + TX, ecdisterona (nombre alternativo) [CCN] + TX, EI 1642 (código de desarrollo) (1118) + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, EMPC (1120) + TX, empentrina (292) + TX, endosulfán (294) + TX, endotió (1121) + TX, endrín (1122) + TX, EPBP (1123) + TX, EPN (297) + TX, epofenonano (1124) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, esfenvalerato (302) + TX, etafós (nombre alternativo) [CCN] + TX, etiofencarb (308) + TX, etió (309) + TX, etiprol (310) + TX, metil-etoato (1134) + TX, etoprofós (312) + TX, formiato de etilo (nombre IUPAC) [CCN] + TX, etil-DDD

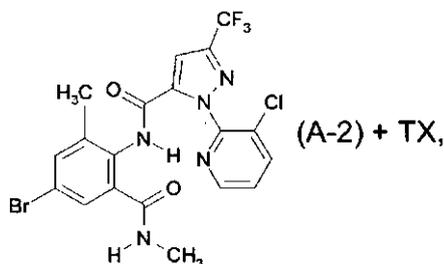
(nombre alternativo) (1056) + TX, dibromuro de etileno (316) + TX, bicloruro de etileno (nombre químico) (1136) + TX, óxido de etileno [CCN] + TX, etofenprox (319) + TX, etrimfós (1142) + TX, EXD (1143) + TX, famfur (323) + TX, fenamifós (326) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenclorfós (1148) + TX, fenetacarb (1149) + TX, fenflutrín (1150) + TX, fenitrotión (335) + TX, fenobucarb (336) + TX, fenoxacrim (1153) + TX, fenoxicarb (340) + TX, fenpiritrina (1155) + TX, fenpropatrín (342) + TX, fenpirad (nombre alternativo) + TX, fensulfotión (1158) + TX, fentiión (346) + TX, fentiión-etilo [CCN] + TX, fenvalerato (349) + TX, fipronil (354) + TX, flonicamid (358) + TX, flubendiamida (n.º de reg. CAS.: 272451-65-7) + TX, flucofurón (1168) + TX, flucicloxurón (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetil (1169) + TX, flufenerim [CCN] + TX, flufenoxurón (370) + TX, flufenprox (1171) + TX, flumetrina (372) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + TX, fonofós (1191) + TX, formetanato (405) + TX, clorhidrato de formetanato (405) + TX, formotión (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, fosmetilán (1194) + TX, fospirato (1195) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietán (1196) + TX, furatiocarb (412) + TX, furetrina (1200) + TX, gamma-cihalotrina (197) + TX, gamma-HCH (430) + TX, guazatina (422) + TX, acetatos de guazatina (422) + TX, GY-81 (código de desarrollo) (423) + TX, halfenprox (424) + TX, halofenozida (425) + TX, HCH (430) + TX, HEOD (1070) + TX, heptaclor (1211) + TX, heptenofós (432) + TX, heterofós [CCN] + TX, hexaflumurón (439) + TX, HHDN (864) + TX, hidrametilnona (443) + TX, cianuro de hidrógeno (444) + TX, hidropreno (445) + TX, hiquincarb (1223) + TX, imidacloprid (458) + TX, imiprotrina (460) + TX, indoxacarb (465) + TX, yodometano (nombre IUPAC) (542) + TX, IPSP (1229) + TX, isazofós (1231) + TX, isobenzano (1232) + TX, isocarbofós (nombre alternativo) (473) + TX, isodrín (1235) + TX, isofenfós (1236) + TX, isolano (1237) + TX, isoproc carb (472) + TX, O-(metoxi-aminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre IUPAC) (473) + TX, isoprotilano (474) + TX, isotioato (1244) + TX, isoxatión (480) + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, jodfenfós (1248) + TX, hormona juvenil I (nombre alternativo) [CCN] + TX, hormona juvenil II (nombre alternativo) [CCN] + TX, hormona juvenil III (nombre alternativo) [CCN] + TX, keleván (1249) + TX, kinopreno (484) + TX, lambda-chalotrín (198) + TX, arsenito de plomo [CCN] + TX, lepimectina (CCN) + TX, leptofós (1250) + TX, lindano (430) + TX, lirimfós (1251) + TX, lufenurón (490) + TX, litidatión (1253) + TX, metilcarbamato de m-cumenilo (nombre IUPAC) (1014) + TX, fosfuro de magnesio (nombre IUPAC) (640) + TX, malatión (492) + TX, malonoben (1254) + TX, mazidox (1255) + TX, mecarbam (502) + TX, mecarfón (1258) + TX, menazón (1260) + TX, mefosfolán (1261) + TX, cloruro mercurioso (513) + TX, mesulfenfós (1263) + TX, metaflumizona (CCN) + TX, metam (519) + TX, metam-potasio (nombre alternativo) (519) + TX, metam-sodio (519) + TX, metacrifós (1266) + TX, metamidofós (527) + TX, fluoruro de metanesulfonilo (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1268) + TX, metidatión (529) + TX, metiocarb (530) + TX, metocrotofós (1273) + TX, metomil (531) + TX, metopreno (532) + TX, metoquin-butilo (1276) + TX, metotrín (nombre alternativo) (533) + TX, metoxicloro (534) + TX, metoxifenoazida (535) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, isotiocianato de metilo (543) + TX, metilcloroformo (nombre alternativo) [CCN] + TX, cloruro de metileno [CCN] + TX, metoflutrín [CCN] + TX, metolcarb (550) + TX, metoxadiazona (1288) + TX, mevinfós (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, milbemicina oxima (nombre alternativo) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, mirex (1294) + TX, monocrotofós (561) + TX, morfotión (1300) + TX, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, naftalofós (nombre alternativo) [CCN] + TX, naled (567) + TX, naftaleno (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1303) + TX, NC-170 (código de desarrollo) (1306) + TX, NC-184 (código del compuesto) + TX, nicotina (578) + TX, sulfato de nicotina (578) + TX, nifluridida (1309) + TX, nitenpiram (579) + TX, nitiazina (1311) + TX, nitrilacarb (1313) + TX, complejo de nitrilacarb-cloruro de cinc (1:1) (1313) + TX, NNI-0101 (código del compuesto) + TX, NNI-0250 (código del compuesto) + TX, nor nicotina (nombre tradicional) (1319) + TX, novalurón (585) + TX, noviflumurón (586) + TX, O-etil-etilfosfonotioato de 2-5-dicloro-4-yodofenil (nombre IUPAC) (1057) + TX, O,O-dietil-fosforotioato de O-4-metil-2-oxo-2H-cromen-7-ilo (nombre IUPAC) (1074) + TX, O,O-dietil-fosforotioato de O-6-metil-2-propilpirimidin-4-ilo (nombre IUPAC) (1075) + TX, ditiopirofosfato de O,O,O',O'-tetrapropilo (nombre IUPAC) (1424) + TX, ácido oleico (nombre IUPAC) (593) + TX, ometoato (594) + TX, oxamil (602) + TX, oxidemetón-metilo (609) + TX, oxideprofós (1324) + TX, oxidisulfotón (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, paradiclorobenceno [CCN] + TX, paratión (615) + TX, metil-paratión(616) + TX, penflurón (nombre alternativo) [CCN] + TX, pentaclorofenol (623) + TX, laurato de pentaclorofenilo (nombre IUPAC) (623) + TX, permetrina (626) + TX, aceites de petróleo (nombre alternativo) (628) + TX, F 60-38 (código de desarrollo) (1328) + TX, fenkaptón (1330) + TX, fenotrín (630) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosalona (637) + TX, fosfolano (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosnicloro (1339) + TX, fosfamidón (639) + TX, fosfina (nombre IUPAC) (640) + TX, foxim (642) + TX, metil-foxim (1340) + TX, pirimetafós (1344) + TX, pirimicarb (651) + TX, etil-pirimifós (1345) + TX, metil-pirimifós (652) + TX, isómeros de policlorodiciopentadieno (nombre IUPAC) (1346) + TX, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + TX, arsenito de potasio[CCN] + TX, tiocianato de potasio [CCN] + TX, pralletrina (655) + TX, precoceno I (nombre alternativo) [CCN] + TX, precoceno II (nombre alternativo) [CCN] + TX, precoceno III (nombre alternativo) [CCN] + TX, primidofós (1349) + TX, profenofós (662) + TX, proflutrina [CCN] + TX, promacil (1354) + TX, promecarb (1355) + TX, propafós (1356) + TX, propetamfós (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidatión (1360) + TX, protiofós (686) + TX, protoato (1362) + TX, protrifenbuto [CCN] + TX, pimetrozina (688) + TX, piraclofós (689) + TX, pirazofós (693) + TX, piresmetrina (1367) + TX, piretrina I (696) + TX, piretrina II (696) + TX, piretrinas (696) + TX, piridabén (699) + TX, piridalilo (700) + TX, piridafentión (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, piriproxifeno (708) + TX, quassia (nombre alternativo) [CCN] + TX, quinalfós (711) + TX, metil-quinalfós (1376) + TX, quinotión (1380) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + TX, rafoxanida (nombre alternativo) [CCN] + TX, resmetrín (719) + TX, rotenona (722) + TX, RU 15525 (código de desarrollo) (723) + TX, RU 25475 (código de desarrollo) (1386) + TX, riania (nombre alternativo) (1387) + TX, rianodina (nombre tradicional) (1387) + TX, sabadilla (nombre alternativo) (725) + TX, schradán (1389) + TX, sebufós (nombre alternativo) + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, SI-0009 (código del compuesto) + TX, SI-0205 (código del compuesto) + TX, SI-0404 (código del compuesto) + TX, SI-0405 (código del compuesto) + TX, silafluofeno (728) + TX, SN 72129 (código de desarrollo) (1397) + TX, arsenito de sodio [CCN] + TX, cianuro de sodio (444) + TX, fluoruro de sodio (nombre IUPAC/Chemical

- Abstracts) (1399) + TX, hexafluorosilicato de sodio (1400) + TX, pentaclorofenóxido de sodio (623) + TX, seleniato de sodio (nombre IUPAC) (1401) + TX, tiocianato de sodio [CCN] + TX, sofamida (1402) + TX, espinosad (737) + TX, espiromesifeno (739) + TX, espirotermat (CCN) + TX, sulcofurón (746) + TX, sulcofurón-sodio (746) + TX, sulfuramida (750) + TX, sulfotep (753) + TX, fluoruro de sulfuro (756) + TX, sulprofós (1408) + TX, aceites de alquitrán (nombre alternativo) (758) + TX, tau-fluvalinato (398) + TX, tazimcarb (1412) + TX, TDE (1414) + TX, tebufenozida (762) + TX, tebufenpirad (763) + TX, tebupirimfós (764) + TX, teflubenzurón (768) + TX, teflutrín (769) + TX, temefós (770) + TX, TEPP (1417) + TX, teralletrín (1418) + TX, terbam (nombre alternativo) + TX, terbufós (773) + TX, tetracloroetano [CCN] + TX, tetraclorvinfós (777) + TX, tetrametrina (787) + TX, teta-cipermetrina (204) + TX, tiacloprid (791) + TX, tiafenox (nombre alternativo) + TX, tiametoxam (792) + TX, ticrofós (1428) + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiociclam (798) + TX, hidrógeno oxalato de tiociclam (798) + TX, tiodicarb (799) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometón (801) + TX, tionazina (1434) + TX, tiosultap (803) + TX, tiosultap-sodio (803) + TX, turingiensina (nombre alternativo) [CCN] + TX, tolfenpirad (809) + TX, tralometrina (812) + TX, transflutrina (813) + TX, transpermetrina (1440) + TX, triamifós (1441) + TX, triazamato (818) + TX, triazofós (820) + TX, triazurón (nombre alternativo) + TX, triclorfón (824) + TX, triclorometafós-3 (nombre alternativo) [CCN] + TX, tricloronot (1452) + TX, trifenofós (1455) + TX, triflururón (835) + TX, trimetacarb (840) + TX, tripreno (1459) + TX, vamidotión (847) + TX, vaniliprol [CCN] + TX, veratrídina (nombre alternativo) (725) + TX, veratrina (nombre alternativo) (725) + TX, XMC (853) + TX, xililcarb (854) + TX, II-5302 (código del compuesto) + TX, zeta-cipermetrina (205) + TX, zetametrina (nombre alternativo) + TX, fosfuro de cinc (640) + TX, zolaprofós (1469) y ZXI 8901 (código de desarrollo) (858) + TX;
- un moluscucida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en óxido de bis(tributilestaño) (nombre IUPAC) (913) + TX, bromoacetamida [CCN] + TX, arsenito de calcio [CCN] + TX, cloetocarb (999) + TX, acetoarsenito de cobre [CCN] + TX, sulfato de cobre (172) + TX, fentina (347) + TX, fosfato férrico (nombre IUPAC) (352) + TX, metaldehído (518) + TX, metiocarb (530) + TX, niclosamida (576) + TX, niclosamida-olamina (576) + TX, pentaclorofenol (623) + TX, pentaclorofenóxido de sodio (623) + TX, tazimcarb (1412) + TX, tiodicarb (799) + TX, óxido de tributilestaño (913) + TX, trifenmorf (1454) + TX, trimetacarb (840) + TX, acetato de trifenilestaño (nombre IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestaño (nombre IUPAC) (347) + TX;
- un nematocida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en AKD-3088 (código del compuesto) + TX, 1,2-dibromo-3-cloropropano (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1045) + TX, 1,2-dicloropropano (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (nombre IUPAC) (1063) + TX, 1,3-dicloropropeno (233) + TX, 1,1-dióxido de 3,4-diclorotetrahidrotiofeno (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1065) + TX, 3-(4-clorofenil)-5-metilrodanina (nombre IUPAC) (980) + TX, ácido 5-metil-6-tioxo-1,3,5-tiadiazinan-3-il-acético (nombre IUPAC) (1286) + TX, 6-isopentenilaminopurina (nombre alternativo) (210) + TX, abamectina (1) + TX, acetoprol [CCN] + TX, alanicarb (15) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, AZ 60541 (código del compuesto) + TX, benclotiaz [CCN] + TX, benomil (62) + TX, butilpiridabeno (nombre alternativo) + TX, cadusafós (109) + TX, carbofurano (118) + TX, disulfuro de carbono (945) + TX, carbosulfán (119) + TX, cloropicrina (141) + TX, clorpirifós (145) + TX, cloetocarb (999) + TX, citoquininas (nombre alternativo) (210) + TX, dazomet (216) + TX, DBCP (1045) + TX, DCIP (218) + TX, diamidafós (1044) + TX, diclofentión (1051) + TX, diclifós (nombre alternativo) + TX, dimetoato (262) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, etopofós (312) + TX, dibromuro de etileno (316) + TX, fenamifós (326) + TX, fenpirad (nombre alternativo) + TX, fensulfotión (1158) + TX, fostiazato (408) + TX, fosietán (1196) + TX, furfural (nombre alternativo) [CCN] + TX, GI-81 (código de desarrollo) (423) + TX, heterofós [CCN] + TX, yodometano (nombre IUPAC) (542) + TX, isamidofós (1230) + TX, isazofós (1231) + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, kinetina (nombre alternativo) (210) + TX, mecarfón (1258) + TX, metam (519) + TX, metam-potasio (nombre alternativo) (519) + TX, metam-sodio (519) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, isotiocianato de metilo (543) + TX, milbemicina oxima (nombre alternativo) [CCN] + TX, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, composición de *Mirotecium verrucaria* (nombre alternativo) (565) + TX, NC-184 (código del compuesto) + TX, oxamil (602) + TX, forato (636) + TX, fosfamidón (639) + TX, fosfocarb [CCN] + TX, sebufós (nombre alternativo) + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, espinosad (737) + TX, terbam (nombre alternativo) + TX, terbufós (773) + TX, tetraclorotiofeno (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1422) + TX, tiafenox (nombre alternativo) + TX, tionazina (1434) + TX, triazofós (820) + TX, triazurón (nombre alternativo) + TX, xilenoles [CCN] + TX, II-5302 (código del compuesto) y zeatina (nombre alternativo) (210) + TX;
- un inhibidor de la nitrificación seleccionado del grupo de sustancias que consiste en etilxantato de potasio [CCN] y nitrapirina (580) + TX;
- un activador vegetal seleccionado del grupo de sustancias que consiste en acibenzolar (6) + TX, acibenzolar-S-metilo (6) + TX, probenazol (658) y extracto de *Reynoutria sachalinensis* (nombre alternativo) (720) + TX;
- un roenticida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 2-isovalerilindan-1,3-diona (nombre IUPAC) (1246) + TX, 4-(quinoxalin-2-iloamin)benzenosulfonamida (nombre IUPAC) (748) + TX, alfa-clorhidrina [CCN] + TX, fosfuro de aluminio (640) + TX, antu (880) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, carbonato de bario (891) + TX, bistiosemi (912) + TX, brodifacoum (89) + TX, bromadiolona (91) + TX, brometalina (92) + TX, cianuro de calcio (444) + TX, cloralosa (127) + TX, clorofacinona (140) + TX, colecalciferol (nombre alternativo) (850) + TX, coumaclor (1004) + TX, coumafuril (1005) + TX, coumatotralil (175) + TX, crimidina (1009) + TX, difenacoum (246) + TX, difetialona (249) + TX, difacinona (273) + TX, ergocalciferol (301) + TX, flocoumafén (357) + TX, fluoroacetamida (379) + TX, flupropadina (1183) + TX, clorhidrato de flupropadina (1183) + TX, gamma-HCH (430) + TX, HCH (430) + TX, cianuro de hidrógeno (444) + TX, yodometano (nombre IUPAC) (542) + TX, lindano (430) + TX, fosfuro de magnesio (nombre IUPAC) (640) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, norbormida (1318) + TX, fosacetim (1336) + TX, fosfina (nombre IUPAC) (640) + TX, fósforo [CCN] + TX, pindona (1341) + TX, arsenito de potasio [CCN] + TX, pirinurón (1371) + TX, esciliosida

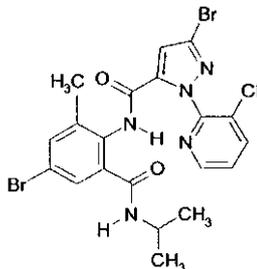
- (1390) + TX, arsenito de sodio [CCN] + TX, cianuro de sodio (444) + TX, fluoroacetato de sodio (735) + TX, estricnina (745) + TX, sulfato de talio [CCN] + TX, warfarina (851) y fosforo de cinc (640) + TX;
- 5 un sinergista seleccionado del grupo de sustancias que consiste en piperonilato de 2-(2-butoxi)etilo (nombre IUPAC) (934) + TX, 5-(1,3-benzodioxol-5-il)-3-hexilciclohex-2-enona (nombre IUPAC) (903) + TX, farnesol con nerolidol (nombre alternativo) (324) + TX, MB-599 (código de desarrollo) (498) + TX, MGK 264 (código de desarrollo) (296) + TX, butóxido de piperonilo (649) + TX, piprotal (1343) + TX, isómero de propilo (1358) + TX, S421 (código de desarrollo) (724) + TX, sesamex (1393) + TX, sesasmolina (1394) y sulfóxido (1406) + TX;
- 10 un repelente de animales seleccionado del grupo de sustancias que consiste en antraquinona (32) + TX, cloralosa (127) + TX, naftenato de cobre [CCN] + TX, oxiclورو de cobre (171) + TX, diazinón (227) + TX, dicitopentadieno (nombre químico) (1069) + TX, guazatina (422) + TX, acetatos de guazatina (422) + TX, metiocarb (530) + TX, piridin-4-amina (nombre IUPAC) (23) + TX, tiram (804) + TX, trimetacarb (840) + TX, naftenato de cinc [CCN] y ziram (856) + TX,
- 15 un virucida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en imanina (nombre alternativo) [CCN] y ribavirina (nombre alternativo) [CCN] + TX,
- un protector de heridas seleccionado del grupo de sustancias que consiste en óxido mercúrico (512) + TX, octilinona (590) y tiofanato-metilo (802) + TX,
- un insecticida seleccionado del grupo que consiste en el compuesto de la fórmula A-1



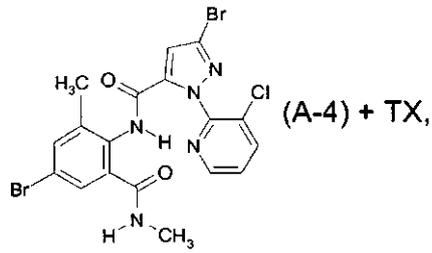
- 20 (A-1) + TX, la fórmula A-2



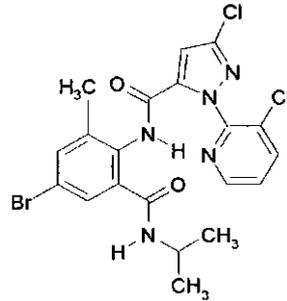
la fórmula A-3



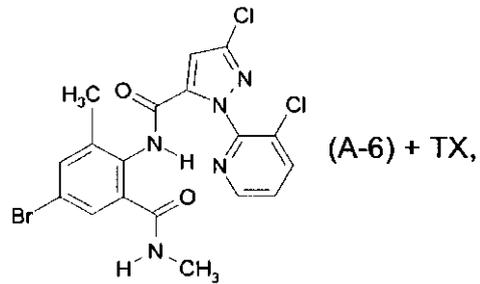
(A-3) + TX, la fórmula A-4



la fórmula A-5

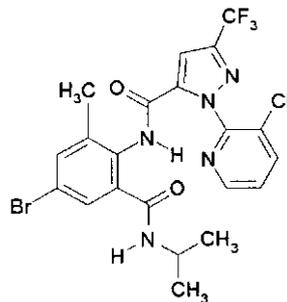


(A-5) + TX, la fórmula A-6

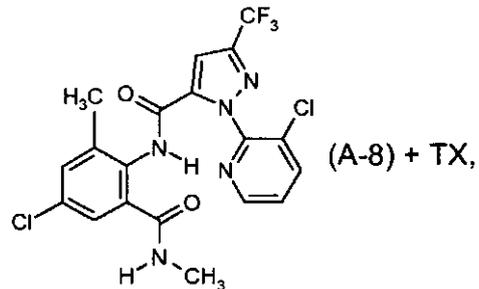


5

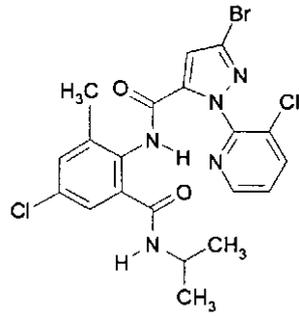
la fórmula A-7



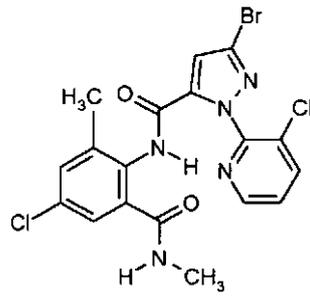
(A-7) + TX, la fórmula A-8



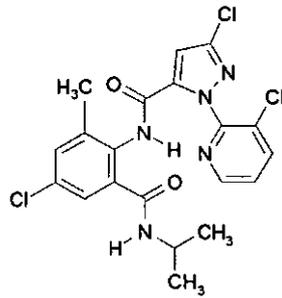
10 la fórmula A-9



(A-9) + TX, la fórmula A-10

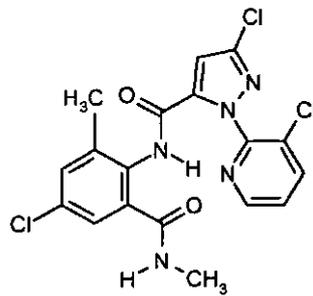


(A-10) + TX, la fórmula A-11

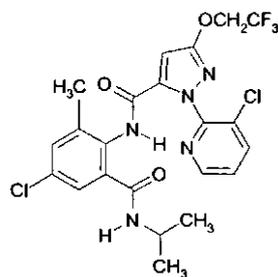


5

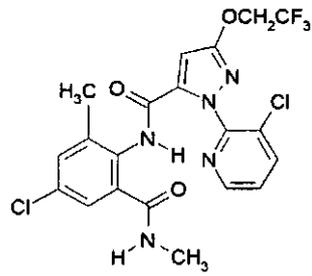
(A-11) + TX, la fórmula A-12



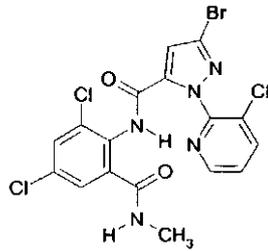
(A-12) + TX, la fórmula A-13



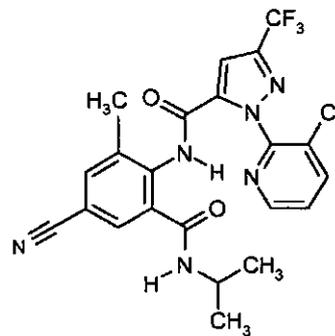
(A-13) + TX, la fórmula A-14



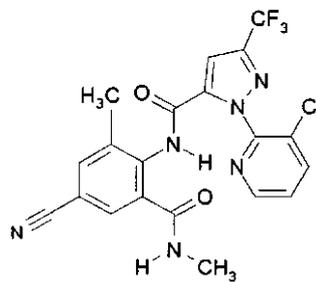
(A-14) + TX, la fórmula A-15



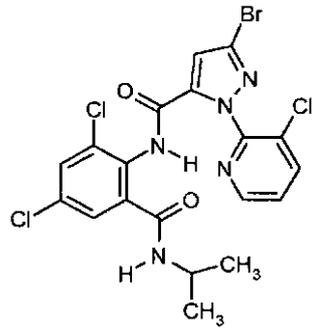
5 (A-15) + TX, la fórmula A-16



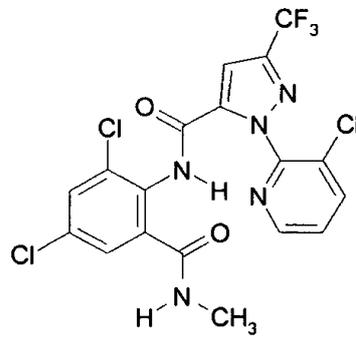
(A-16) + TX, la fórmula A-17



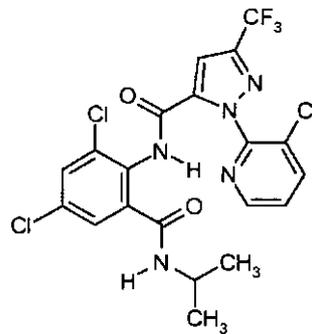
10 (A-17) + TX, la fórmula A-18



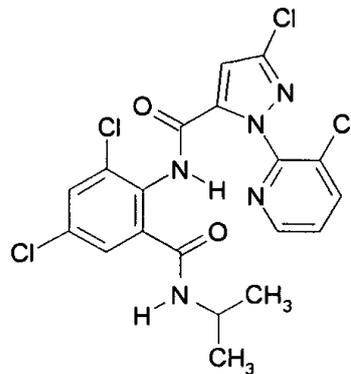
(A-18) + TX, la fórmula A-19



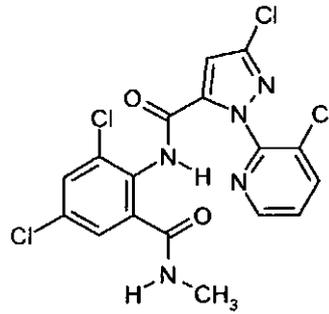
5 (A-19) + TX, la fórmula A-20



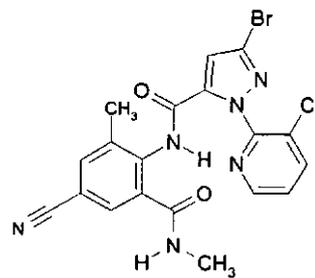
(A-20) + TX, la fórmula A-21



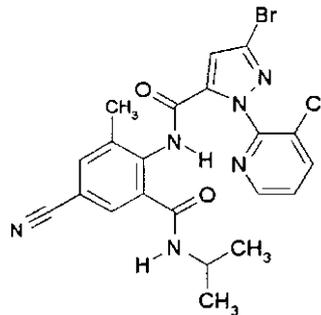
(A-21) + TX, la fórmula A-22



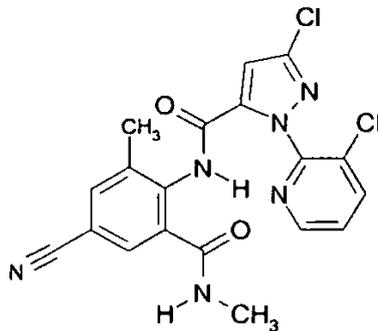
(A-22) + TX, la fórmula A-23



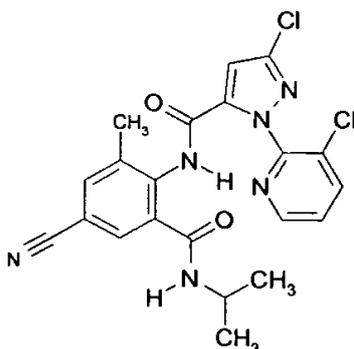
5 (A-23) + TX, la fórmula A-24



(A-24) + TX, la fórmula A-25

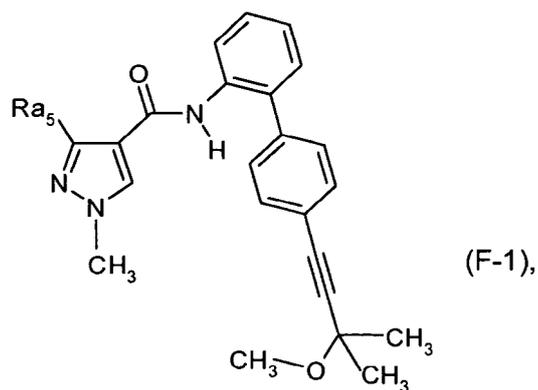


10 (A-25) + TX, la fórmula A-26

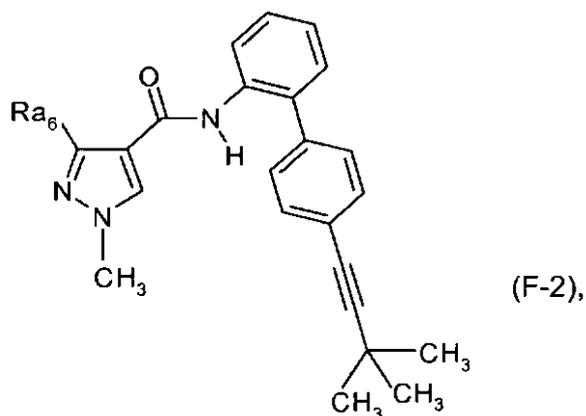


(A-26) + TX,

- y compuestos biológicamente activos seleccionados del grupo que consiste en Azaconazol [60207-31-0] + TX, Bitertanol [70585-36-3] + TX, Bromuconazol [116255-48-2] + TX, Ciproconazol [94361-06-5] + TX, Difenoconazol [119446-68-3] + TX, Diniconazol [83657-24-3] + TX, Epoxiconazol [106325-08-0] + TX, Fenbuconazol [114369-43-6] + TX, Fluquinconazol [136426-54-5] + TX, Flusilazol [85509-19-9] + TX, Flutriafol [76674-21-0] + TX, Hexaconazol [79983-71-4] + TX, Imazalil [35554-44-0] + TX, Imibenconazol [86598-92-7] + TX, Ipconazol [125225-28-7] + TX, Metconazol [125116-23-6] + TX, Miclobutanil [88671-89-0] + TX, Pefurazoato [101903-30-4] + TX, Penconazol [66246-88-6] + TX, Protioconazol [178928-70-6] + TX, Pirifenox [88283-41-4] + TX, Procloraz [67747-09-5] + TX, Propiconazol [60207-90-1] + TX, Simeconazol [149508-90-7] + TX, Tebuconazol [107534-96-3] + TX, Tetraconazol [112281-77-3] + TX, Triadimefón [43121-43-3] + TX, Triadimenol [55219-65-3] + TX, Triflumizol [99387-89-0] + TX, Triticonazol [131983-72-7] + TX, Ancimidol [12771-68-5] + TX, Fenarimol [60168-88-9] + TX, Nuarimol [63284-71-9] + TX, Bupirimato [41483-43-6] + TX, Dimetirimol [5221-53-4] + TX, Etirimol [23947-60-6] + TX, Dodemorfol [1593-77-7] + TX, Fenpropidina [67306-00-7] + TX, Fenpropimorfol [67564-91-4] + TX, Espiroxamina [118134-30-8] + TX, Tridemorfol [81412-43-3] + TX, Ciprodinil [121552-61-2] + TX, Mepanipirim [110235-47-7] + TX, Pirimetanil [53112-28-0] + TX, Fenpiclonil [74738-17-3] + TX, Fludioxonil [131341-86-1] + TX, Benalaxil [71626-11-4] + TX, Furalaxil [57646-30-7] + TX, Metalaxil [57837-19-1] + TX, R-Metalaxil [70630-17-0] + TX, Ofurace [58810-48-3] + TX, Oxadixil [77732-09-3] + TX, Benomil [17804-35-2] + TX, Carbendazim [10605-21-7] + TX, Debacarb [62732-91-6] + TX, Fuberidazol [3878-19-1] + TX, Tiabendazol [148-79-8] + TX, Clozolinato [84332-86-5] + TX, Diclozolina [24201-58-9] + TX, Iprodiona [36734-19-7] + TX, Miclozolina [54864-61-8] + TX, Procimidona [32809-16-8] + TX, Vinclozolina [50471-44-8] + TX, Boscalid [188425-85-6] + TX, Carboxin [5234-68-4] + TX, Fenfuram [24691-80-3] + TX, Flutolanil [66332-96-5] + TX, Mepronil [55814-41-0] + TX, Oxicarboxín [5259-88-1] + TX, Pentiopirad [183675-82-3] + TX, Tifluzamida [130000-40-7] + TX, Guazatina [108173-90-6] + TX, Dodina [2439-10-3] [112-65-2] (Base libre) + TX, Iminoctadina [13516-27-3] + TX, Azoxistrobín [131860-33-8] + TX, Dimoxistrobín [149961-52-4] + TX, enestroburín {Proc. BCPC, Int. Congr., Glasgow, 2003, 1, 93} + TX, Fluoxastrobín [361377-29-9] + TX, Kresoxim-metil [143390-89-0] + TX, Metominostrobin [133408-50-1] + TX, Trifloxistrobín [141517-21-7] + TX, Orisastrobín [248593-16-0] + TX, Picoxistrobín [117428-22-5] + TX, Piraclostrobín [175013-18-0] + TX, Ferbam [14484-64-1] + TX, Mancozeb [8018-01-7] + TX, Maneb [12427-38-2] + TX, Metiram [9006-42-2] + TX, Propineb [12071-83-9] + TX, Tiram [137-26-8] + TX, Zineb [12122-67-7] + TX, Ziram [137-30-4] + TX, Captafol [2425-06-1] + TX, Captano [133-06-2] + TX, Diclofluanid [1085-98-9] + TX, Fluoroimida [41205-21-4] + TX, Folpet [133-07-3] + TX, Tolidifluanida [731-27-1] + TX, Mezcla de Burdeos [8011-63-0] + TX, hidróxido de cobre [20427-59-2] + TX, oxiclورو de cobre [1332-40-7] + TX, sulfato de cobre [7758-98-7] + TX, óxido de cobre [1317-39-1] + TX, Mancopper [53988-93-5] + TX, Oxina-cobre [10380-28-6] + TX, Dinocap [131-72-6] + TX, Nitrotal-isopropil [10552-74-6] + TX, Edifenfós [17109-49-8] + TX, Iprobenfós [26087-47-8] + TX, Isoprotiolano [50512-35-1] + TX, Fosdifén [36519-00-3] + TX, Pirazofós [13457-18-6] + TX, metil-tolclofós [57018-04-9] + TX, Acibenzolar-S-metil [135158-54-2] + TX, Anilazina [101-05-3] + TX, Bentiavalicarb [413615-35-7] + TX, Blastidina-S [2079-00-7] + TX, Quinometionato [2439-01-2] + TX, Cloroneb [2675-77-6] + TX, Clorotalonil [1897-45-6] + TX, Ciflufenamid [180409-60-3] + TX, Cimoxanil [57966-95-7] + TX, Diclone [117-80-6] + TX, Diclocimet [139920-32-4] + TX, Diclomezina [62865-36-5] + TX, Diclorán [99-30-9] + TX, Diethofencarb [87130-20-9] + TX, Dimetomorfol [110488-70-5] + TX, SYP-L190 (Flumorfol) [211867-47-9] + TX, Ditianona [3347-22-6] + TX, Etaboxam [162650-77-3] + TX, Etridiazol [2593-15-9] + TX, Famoxadona [131807-57-3] + TX, Fenamidona [161326-34-7] + TX, Fenoxanil [115852-48-7] + TX, Fentino [668-34-8] + TX, Ferimzona [89269-64-7] + TX, Fluazinam [79622-59-6] + TX, Fluopicolida [239110-15-7] + TX, Flusulfamida [106917-52-6] + TX, Fenhexamid [126833-17-8] + TX, Fosetil-aluminio [39148-24-8] + TX, Himexazol [10004-44-1] + TX, Iprovalicarb [140923-17-7] + TX, IKF-916 (Ciazofamid) [120116-88-3] + TX, Kasugamicina [6980-18-3] + TX, Metasulfocarb [66952-49-6] + TX, Metrafenona [220899-03-6] + TX, Pencicurón [66063-05-6] + TX, Ftaluro [27355-22-2] + TX, Polioxinas [11113-80-7] + TX, Probenazol [27605-76-1] + TX, Propamocarb [25606-41-1] + TX, Proquinazid [189278-12-4] + TX, Piroquilón [57369-32-1] + TX, Quinoxifeno [124495-18-7] + TX, Quintozeno [82-68-8] + TX, Schwefel [7704-34-9] + TX, Tiadinil [223580-51-6] + TX, Triazoxida [72459-58-6] + TX, Triciclazol [41814-78-2] + TX, Triforina [26644-46-2] + TX, Validamicina [37248-47-8] + TX, Zoxamida (RH7281) [156052-68-5] + TX, Mandipropamid [374726-62-2] + TX, el compuesto de fórmula F-1

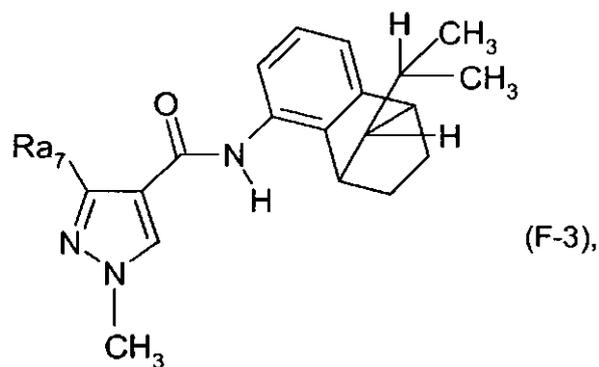


en la que  $R_{a5}$  es trifluorometilo o difluorometilo (WO 2004/058723) + TX, el compuesto de fórmula F-2

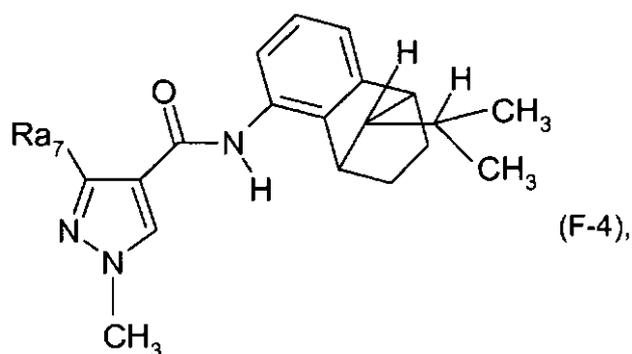


5

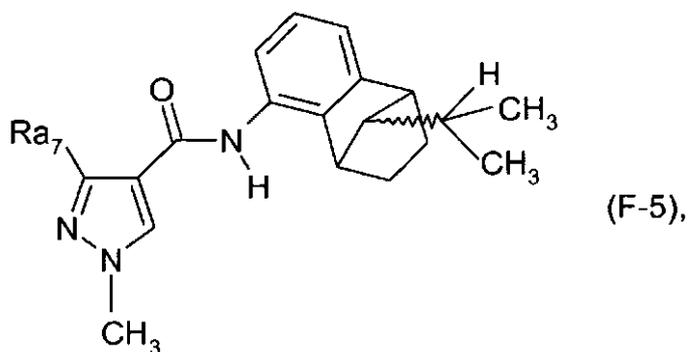
en la que  $R_{a6}$  es trifluorometilo o difluorometilo (WO2004/058723) + TX, el compuesto racémico de fórmula F-3 (sin)



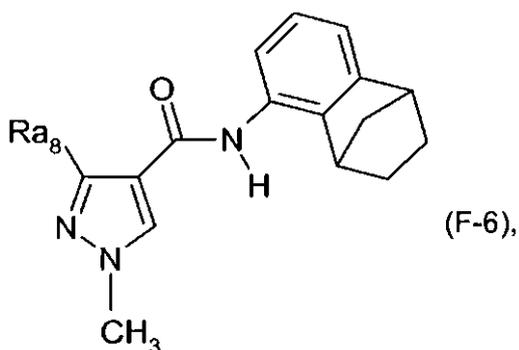
en la que  $R_{a7}$  es trifluorometilo o difluorometilo (WO2004/035589) + TX, la mezcla racémica de fórmula F-4 (anti)



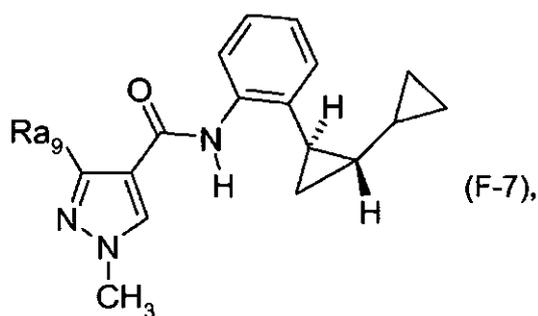
en la que Ra<sub>7</sub> es trifluorometilo o difluorometilo (WO 2004/035589) + TX, el compuesto de fórmula F-5



5 que es una mezcla epimérica de los compuestos racémicos de las fórmulas F-3 (sin) y F-4 (anti), en la que la proporción entre compuestos racémicos de fórmula F-3 (sin) y compuestos racémicos de fórmula F-4 (anti) es de 1000:1 a 1:1000, y en la que Ra<sub>7</sub> es trifluorometilo o difluorometilo (WO2004/035589) + TX, el compuesto de fórmula F-6

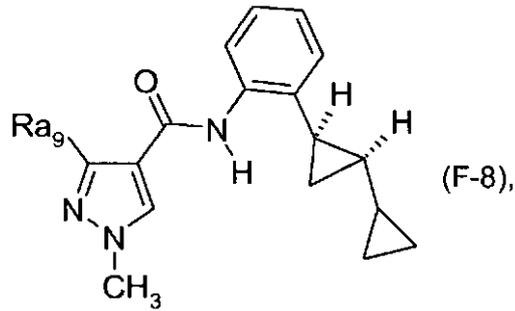


en la que Ra<sub>8</sub> es trifluorometilo o difluorometilo (WO2004/035589) + TX, el compuesto racémico de fórmula F-7 (trans)

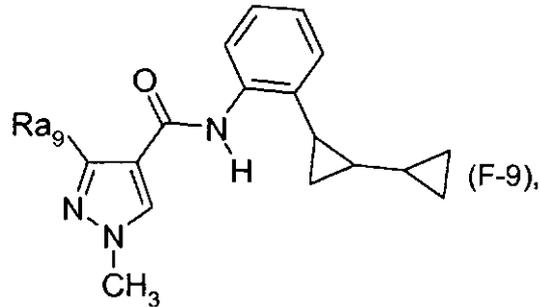


10

en la que Ra<sub>9</sub> es trifluorometilo o difluorometilo (WO03/074491) + TX, el compuesto racémico de fórmula F-8 (cis)

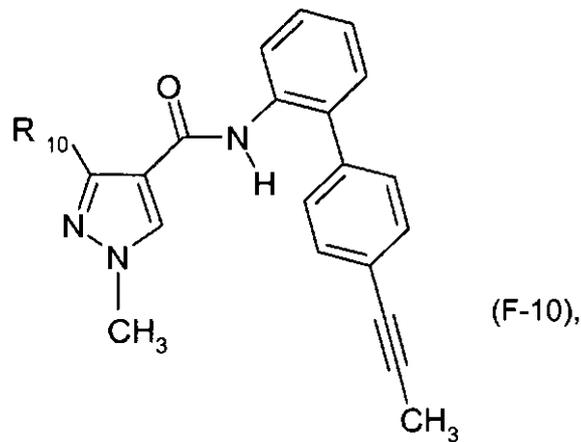


en la que  $R_{a9}$  es trifluorometilo o difluorometilo (WO 03/074491) + TX, el compuesto de fórmula F-9

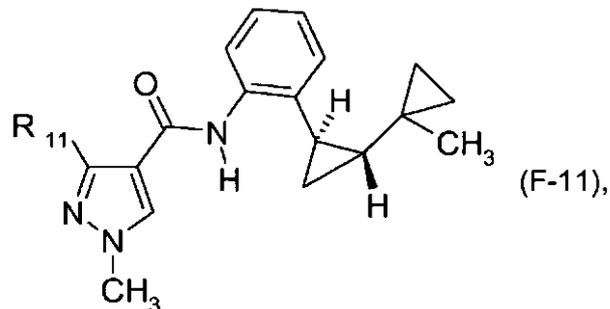


5 que es una mezcla de los compuestos racémicos de fórmulas F-7 (trans) y F-8 (cis), en la que la proporción entre el compuesto racémico de fórmula F-7 (trans) y el compuesto racémico de fórmula F-8 (cis) es de 2:1 a 100:1; y en la que  $R_{a9}$  es trifluorometilo o difluorometilo (WO03/074491) + TX,

el compuesto de fórmula F-10

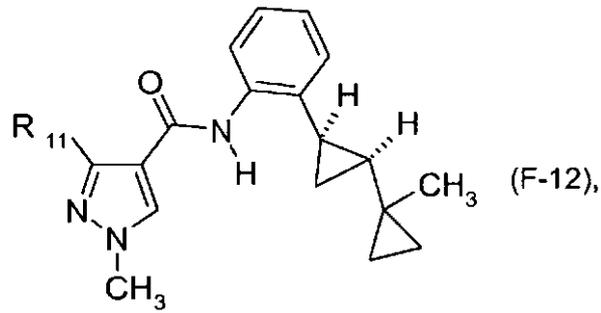


en la que  $R_{10}$  es trifluorometilo o difluorometilo (WO2004/058723) + TX, el compuesto racémico de fórmula F-11 (trans)

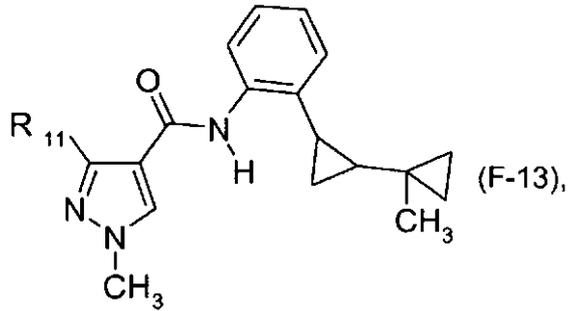


10

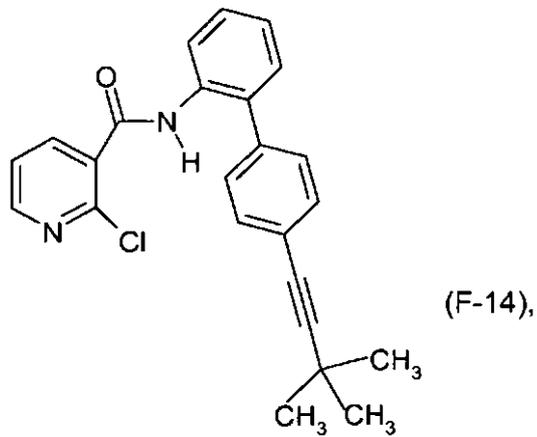
en la que  $R_{11}$  es trifluorometilo o difluorometilo (WO03/074491) + TX, el compuesto racémico de fórmula F-12 (cis)



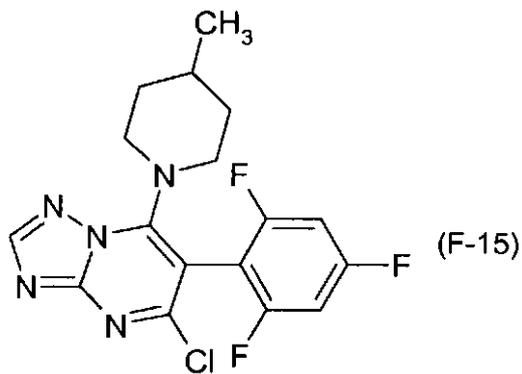
en la que R<sub>11</sub> es trifluorometilo o difluorometilo (WO 2003/074491) + TX, el compuesto de fórmula F-13



5 que es una mezclas racémicas de fórmula F-11 (trans) y F-12 (cis), y en la que R<sub>11</sub> es trifluorometilo o difluorometilo (WO 03/074491) + TX, el compuesto de fórmula F-14



(WO2004/058723) +TX, y el compuesto de fórmula F-15



[214706-53-3],

10 + TX.

Las referencias entre corchetes detrás de los ingredientes activos, p.ej., [3878-19-1] se refieren al número de registro del Chemical Abstracts Service. Los compuestos de las fórmulas A-1 a A-26 se describen en el documento WO 03/015518 o en el documento WO 04/067528. Los productos de mezcla anteriormente descritos son conocidos. Cuando los ingredientes activos están incluidos en "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual - A World Compendium; XIII; Editor: C. D. S. Tomlin; The British Crop Protection Council], en la presente memoria, se describen con el número de entrada del compuesto en concreto entre paréntesis; por ejemplo, el compuesto "abamectina" se describe con el número de entrada (1). Cuando anteriormente en la presente memoria, se añade "[CNN]" a un determinado compuesto, es que el compuesto en cuestión está incluido en el "Compendio de nombres comunes de pesticidas", que se encuentra en Internet [A. Wood; Compendium of Pesticide Common Names, Copyright© 1995-2004]; por ejemplo, el compuesto "acetoprol" se describe en la dirección de Internet <http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.html>.

La mayoría de los ingredientes activos descritos anteriormente se denominan en la presente memoria por el denominado "nombre común", el "nombre común ISO" relevante u otro "nombre común" que se use en cada caso. Si la denominación no es un "nombre común", el tipo de denominación usado en su lugar para el compuesto en particular se ofrece entre paréntesis; en ese caso, se usa el nombre IUPAC, el nombre IUPAC/Chemical Abstracts, un "nombre químico", un "nombre tradicional", un "nombre del compuesto" o un "código de desarrollo" o, si no se emplea ninguna de estas denominaciones ni un "nombre común", se emplea un "nombre alternativo". "N.º de reg. CAS" significa Número de registro del Chemical Abstracts Service.

La mezcla de ingredientes activos de los compuestos de fórmula I seleccionados en las tablas T1 a T2 con los ingredientes activos descritos anteriormente comprende un compuesto seleccionado de las tablas T1 a T2 y un ingrediente activo según lo descrito anteriormente, preferentemente, en una proporción de mezcla de 100:1 a 1:6000, especialmente, de 50:1 a 1:50, más especialmente, en una proporción de 20:1 a 1:20; incluso más especialmente de 10:1 a 1:10; muy especialmente, de 5:1 a 1:5, dándose una especial preferencia a la proporción de 2:1 a 1:2, y siendo asimismo preferida una proporción de 4:1 a 2:1; sobre todo en una proporción de 1:1 ó 5:1 ó 5:2 ó 5:3 ó 5:4 ó 4:1 ó 4:2 ó 4:3 ó 3:1 ó 3:2 ó 2:1 ó 1:5 ó 2:5 ó 3:5 ó 4:5 ó 1:4 ó 2:4 ó 3:4 ó 1:3 ó 2:3 ó 1:2 ó 1:600 ó 1:300 ó 1:150 ó 1:35 ó 2:35, ó 4:35 ó 1:75 ó 2:75 ó 4:75 ó 1:6000 ó 1:3000 ó 1:1500 ó 1:350 ó 2:350 ó 4:350 ó 1:750 ó 2:750 ó 4:750. Se entiende que esas proporciones de mezcla incluyen, por un lado, proporciones en peso y también, por otro lado, proporciones molares.

Las mezclas que comprenden un compuesto de fórmula I seleccionado de las Tablas T1 a T2, y uno o más ingredientes activos, según lo descrito anteriormente, se pueden aplicar, por ejemplo, en una sola forma lista para mezclarse, en una mezcla para pulverizado combinada compuesta de formulaciones separadas de los ingredientes activos individuales, tal como una mezcla en tanque, y en un uso combinado de los ingredientes activos individuales cuando aplicados consecutivamente, i.e., uno después de otro en un periodo razonablemente corto, tal como en unas cuantas horas o días. El orden de aplicación de los compuestos de fórmula I seleccionados de las Tablas T1 a T2 y los ingredientes activos según lo descrito anteriormente no es esencial para la práctica de la presente invención.

Las composiciones también pueden comprender más adyuvantes sólidos o líquidos, tales como estabilizadores, por ejemplo, aceites vegetales epoxidados o no epoxidados (por ejemplo, aceite de coco epoxidado, aceite de semilla de colza o aceite de soja), antiespumantes, por ejemplo, aceite de silicona, conservantes, reguladores de la viscosidad, aglutinantes y/o espesantes u otros ingredientes activos para conseguir efectos específicos, por ejemplo, bactericidas, fungicidas, nematocidas, activadores vegetales, molusquicidas o herbicidas.

Las composiciones según la invención se preparan de una manera conocida en sí, en ausencia de adyuvantes, por ejemplo, mediante trituración, cribado y/o compresión de un ingrediente activo sólido y en presencia de al menos un adyuvante, por ejemplo, mezclando bien y/o triturando el ingrediente activo con el adyuvante (adyuvantes). Estos procedimientos para la preparación de las composiciones y el uso de los compuestos I para la preparación de estas composiciones también son objeto de la invención.

Los procedimientos de aplicación de las composiciones, es decir, los procedimientos de control de las plagas de los tipos anteriormente mencionados, tales como pulverizado, atomización, empolvado, cepillado, abonado, esparcido o vertido, que se seleccionarán en función de los objetivos deseados en las circunstancias imperantes, y el uso de las composiciones para controlar las plagas de los tipos anteriormente mencionados son otros objetos de la invención. Las proporciones más comunes de concentración están entre 0,1 y 1.000 ppm, preferentemente, entre 0,1 y 500 ppm, del ingrediente activo. La tasa de aplicación por hectárea es generalmente de 1 a 2.000 g de ingrediente activo por hectárea, en particular, de 10 a 1.000 g/ha, preferentemente, de 10 a 600 g/ha.

Un procedimiento preferido de aplicación en el campo de la protección de cultivos es la aplicación en el follaje de las plantas (aplicación foliar), siendo posible elegir la frecuencia y la tasa de aplicación conforme al peligro de invasión por la plaga en cuestión. Alternativamente, el ingrediente activo puede llegar a las plantas a través del sistema radicular (acción sistémica), empapando el locus de las plantas con una composición líquida o mediante la incorporación del ingrediente activo en forma sólida en el locus de las plantas, por ejemplo, en el suelo, por ejemplo, en forma de gránulos (aplicación en el suelo). En el caso de los arrozales, dichos gránulos se pueden introducir en el arrozal inundado.

Las composiciones según la invención también son adecuadas para la protección del material de reproducción de la planta, por ejemplo, semillas tales como frutos, tubérculos o granos, o plantas de vivero, contra las plagas de los tipos anteriormente mencionados. El material de reproducción se puede tratar con las composiciones antes de ser plantado, por ejemplo, es posible tratar una semilla antes de sembrarla. Alternativamente, es posible aplicar las composiciones a las semillas (cubiertas), bien empapando las semillas en una composición líquida o aplicando una capa de una composición sólida. También es posible aplicar las composiciones cuando se planta el material de reproducción en el sitio de la aplicación, por ejemplo, en el surco de siembra durante una siembra en líneas. Estos procedimientos de tratamiento del material de reproducción vegetal y el material de reproducción vegetal así tratado también son objeto de la invención.

5 Ejemplos biológicos (% = porcentaje en peso, a no ser que se especifique lo contrario)

Ejemplo B1: actividad contra *Spodoptera littoralis* (gusano de la hoja del algodón)

(larvicida, actividad de alimentación/contacto residual, preventiva)

15 Se colocan discos de hoja de algodón sobre agar en una placa de microvaloración de 24 pocillos y se pulverizan las soluciones de prueba. Tras secar, se infectan los discos de hoja con 5 larvas L<sub>1</sub>. Se comprueba la mortalidad, el efecto repelente, los hábitos de alimentación y la regulación del crecimiento de las muestras 3 días después del tratamiento. En esta prueba, los compuestos enumerados en la Tabla P anterior muestran una buena actividad. En particular, los compuestos P.1, P.2, P.3, P.4, P.5, P.6, P.7, P.8, P.9, P.10, P.11, P.12, P.13, P.14, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.20, P.21, P.22, P.23, P.24, P.25, P.26, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.32, P.33, P.34, P.35, P.36, P.37, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.46, P.48, P.49, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.60, P.61, P.62, P.63 y P.65 muestran una actividad superior al 80% a una concentración de 400 ppm.

20

Ejemplo B2: actividad contra *Heliiothis virescens* (cogollero del tabaco):

(ovo-larvicida, actividad de alimentación/contacto, curativa)

25 Se colocan huevos (0-24 h de vida) en una placa de microvaloración de 24 pocillos a una dieta artificial y se tratan con soluciones de prueba aplicadas con una pipeta. Tras un período de incubación de 4 días, se comprueba la mortalidad de los huevos, la mortalidad de las larvas y la regulación del crecimiento de las muestras. En esta prueba, los compuestos enumerados en la Tabla P anterior muestran una buena actividad. En particular, los compuestos P.1, P.2, P.3, P.4, P.5, P.6, P.7, P.8, P.9, P.10, P.11, P.12, P.13, P.14, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.20, P.21, P.22, P.23, P.24, P.25, P.26, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.32, P.33, P.34, P.35, P.36, P.37, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.46, P.48, P.49, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.60, P.61, P.62, P.63 y P.64 muestran una actividad de más del 80% a una concentración de 400 ppm.

30

Ejemplo B3: *Plutella xylostella* (polilla de la col):

(larvicida, actividad de alimentación/contacto residual, preventiva)

35 Se trata la placa de microvaloración de 24 pocillos sometida a una dieta artificial con las soluciones de prueba aplicadas con una pipeta. Tras secar, se infectan las placas de microvaloración con larvas L2 (10-15 por pocillo). Tras un período de incubación de 5 días, se comprueba la mortalidad de las larvas, la capacidad para inhibir el apetito y la regulación del crecimiento de las muestras. En esta prueba, los compuestos enumerados en la Tabla P anterior muestran una buena actividad. En particular, los compuestos P.1, P.2, P.3, P.4, P.5, P.6, P.7, P.8, P.9, P.10, P.11, P.12, P.13, P.14, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.20, P.21, P.22, P.23, P.24, P.25, P.26, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.32, P.33, P.34, P.35, P.36, P.37, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.46, P.48, P.49, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.60, P.61, P.62, P.63, P.64 y P.65 muestran una actividad de más del 80% a una concentración de 400 ppm.

40

Ejemplo B4: *Diabrotica balteata* (gusano de la raíz del maíz):

(larvicida, actividad de alimentación/contacto residual, preventiva)

45 Se trata la placa de microvaloración de 24 pocillos sometida a una dieta artificial con las soluciones de prueba aplicadas con una pipeta. Tras secar, se infectan las placas de microvaloración con larvas L2 (6-10 por pocillo). Tras un período de incubación de 5 días, se comprueba la mortalidad de las larvas, la capacidad para inhibir el apetito y la regulación del crecimiento de las muestras. En esta prueba, los compuestos enumerados en la Tabla P anterior muestran una buena actividad. En particular, los compuestos P.1, P.2, P.3, P.4, P.6, P.8, P.10, P.11, P.13, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.20, P.21, P.22, P.23, P.24, P.25, P.26, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.32, P.36, P.37, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.46, P.48, P.54, P.55, P.56, P.57, P.60, P.61, P.62 y P.65 muestran una actividad de más del 80% a una concentración de 400 ppm.

50

Ejemplo B5: actividad contra *Myzus persicae* (pulgón verde del melocotonero)

(población mixta, actividad de alimentación/contacto residual, preventiva)

5 Se colocan discos de hoja de girasol sobre agar en una placa de microvaloración de 24 pocillos y se pulverizan las soluciones de prueba. Tras secar, se infectan los discos de hoja con una población de pulgones de diversas edades. Tras un periodo de incubación de 6 días, se comprueba la mortalidad y los efectos especiales (p.ej., fitotoxicidad) de las muestras. En esta prueba, los compuestos enumerados en la Tabla P anterior muestran una buena actividad. En particular, los compuestos P.5, P.12, P.14, P.15, P.16, P.18, P.19, P.20, P.21, P.22, P.23, P.24, P.26, P.27, P.30, P.31 y P.58 muestran una actividad de más del 80% a una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B6: actividad contra *Myzus persicae* (pulgón verde del melocotonero)

(población mixta, actividad sistémica/de alimentación, curativa)

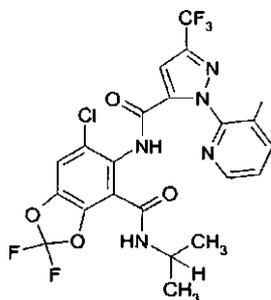
10 Se colocan raíces de plantas de semillero de guisante, infectadas con una población de pulgones de diversas edades, directamente en las soluciones de prueba. 6 días después de la introducción, se comprueba la mortalidad y los efectos especiales producidos en la planta de las muestras. En esta prueba, los compuestos enumerados en la Tabla P anterior muestran una buena actividad. En particular, los compuestos P.14, P.15, P.16, P.18, P.19, P.20, P.22, P.23, P.24, P.26, P.27, P.29, P.30, P.31, P.61, P.63 y P.64 muestran una actividad de más del 80% a una concentración de 400 ppm.

15 Ejemplo B7: actividad contra *Thrips tabaci* (trips de la cebolla)

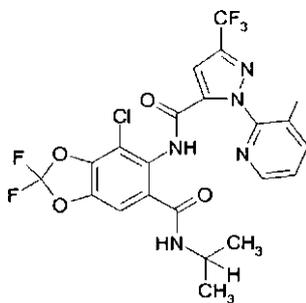
(población mixta, actividad de alimentación/contacto residual, preventiva)

20 Se colocan discos de hoja de girasol sobre agar en una placa de microvaloración de 24 pocillos y se pulverizan las soluciones de prueba. Tras secar, se infectan los discos de hoja con una población de trips de diversas edades. Tras un periodo de incubación de 6 días, se comprueba la mortalidad y los efectos especiales (p.ej., fitotoxicidad) de las muestras. En esta prueba, los compuestos enumerados en la Tabla P anterior muestran una buena actividad. En particular, los compuestos P.16, P.17 y P.20 muestran una actividad de más del 80% a una concentración de 400 ppm.

25 Ejemplo B8 a B9: comparación de la actividad insecticida de los compuestos según la invención con el compuesto estructuralmente más cercanamente comparable del estado de la técnica (compuesto n.º T91.3 descrito en la página 71 del documento WO2005/085234)



Compuesto n.º P.13 según la invención)



(Compuesto n.º T91.3 según el estado de la técnica)

30 Ejemplo B8: *Plutella xylostella* (polilla de la col):

(larvicida, actividad de alimentación/contacto residual, preventiva)

35 Se trata la placa de microvaloración de 24 pocillos sometida a una dieta artificial con las soluciones de prueba aplicadas con una pipeta. Tras secar, se infectan las placas de microvaloración con larvas L2 (10-15 por pocillo). Tras un periodo de incubación de 5 días, se comprueba la mortalidad de las larvas, la capacidad para inhibir el apetito y la regulación del crecimiento de las muestras.

En la Tabla B8, se muestran los resultados:

Tabla B8: actividad contra *Plutella xylostella* (polilla de la col):

Compuesto:	Concentración (ppm)	Tasa de mortalidad (%) tras 5 días
Comp. T91.3 (estado de la técnica)	200	100
Comp. T91.3 (estado de la técnica)	50	80
Comp. T91.3 (estado de la técnica)	12,5	0
Comp. P.13 (invención)	200	100
Comp. P.13 (invención)	50	100
Comp. P.13 (invención)	12,5	100

- 5 La tabla B8 muestra que el compuesto n.º P.13 según la invención ejerce una acción insecticida sustancialmente mayor sobre *Plutella xylostella* que el compuesto del estado de la técnica. Especialmente, a bajas tasas de aplicación (12,5; 3,1 y 0,8 ppm), el compuesto según la invención es muy superior al compuesto del estado de la técnica. Este mayor efecto no era de esperar en base a la similitud estructural de estos compuestos.

Ejemplo B9: actividad contra *Spodoptera littoralis* (gusano de la hoja del algodón)

(larvicida, actividad de alimentación/contacto residual, preventiva)

- 10 Se colocan discos de hoja de algodón sobre agar en una placa de microvaloración de 24 pocillos y se pulverizan las soluciones de prueba. Tras secar, se infectan los discos de hoja con 5 larvas L<sub>1</sub>. Se comprueba la mortalidad, el efecto repelente, los hábitos de alimentación y la regulación del crecimiento de las muestras 3 días después del tratamiento.

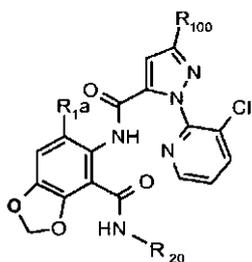
Ejemplo B9: actividad contra *Spodoptera littoralis* (gusano de la hoja del algodón)

Compuesto:	Concentración (ppm)	Tasa de mortalidad (%) tras 5 días
Comp. T91.3 (estado de la técnica)	200	100 (crecimiento)
Comp. T91.3 (estado de la técnica)	50	0
Comp. T91.3 (estado de la técnica)	12,5	0
Comp. P.13 (invención)	200	100
Comp. P.13 (invención)	50	100
Comp. P.13 (invención)	12,5	100

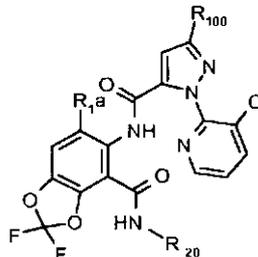
5 La tabla B9 muestra que el compuesto n.º P.13 según la invención ejerce una acción insecticida sustancialmente mejor sobre *Spodoptera littoralis* que el compuesto del estado de la técnica. Especialmente, a bajas tasas de aplicación (12,5; 3,1 y 0,8 ppm), el compuesto según la invención es muy superior al compuesto del estado de la técnica. Este mayor efecto no era de esperar en base a la similitud estructural de estos compuestos.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula I representado por los compuestos de fórmula IB y IC



(IB)

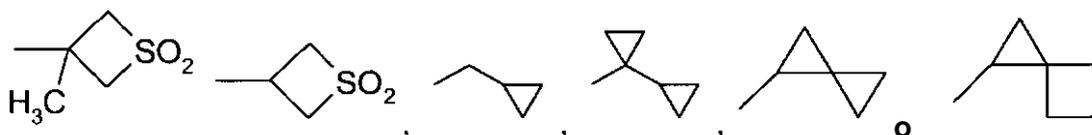


(IC),

en las que:

5  $R_{1a}$  es hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_4$ ), alquinilo ( $C_2-C_4$ ), halógeno o ciano;

$R_{20}$  es hidrógeno, alquilo ( $C_1-C_6$ ), alquiltio ( $C_1-C_6$ )-alquilo ( $C_1-C_6$ ), alquilsulfinil ( $C_1-C_6$ )-alquilo ( $C_1-C_6$ ), alquilsulfinil ( $C_1-C_6$ )-alquilo ( $C_1-C_6$ ), tietan-3-ilo, tietan-3-ilo sustituido con alquilo ( $C_1-C_4$ ).



10 y

$R_{100}$  es halógeno, alquilo ( $C_1-C_6$ ), haloalquilo ( $C_1-C_6$ ), alcoxilo ( $C_1-C_6$ ) o haloalcoxilo ( $C_1-C_6$ ); y sales/isómeros/enantiómeros/tautómeros de esos compuestos.

15 2. Una composición plaguicida que comprende al menos un compuesto según la reivindicación 1 de fórmula I o, cuando sea apropiado, un tautómero del mismo, en cada caso en forma libre o en forma de sal agroquímicamente utilizable, como ingrediente activo y al menos un adyuvante.

3. Una composición según la reivindicación 2 para controlar insectos o representantes del orden Acarina.

4. Un procedimiento para controlar plagas que comprende aplicar una composición según la reivindicación 3 a las plagas o a su entorno.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4 para controlar insectos o representantes del orden Acarina.

20 6. Un procedimiento según la reivindicación 4 para la protección de material de propagación vegetal contra el ataque de plagas, que comprende tratar el material de propagación o la zona en la que se planta el material de propagación.