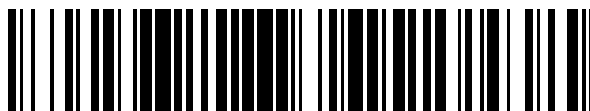


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 680**

51 Int. Cl.:
C07D 261/04 (2006.01)
C07D 413/12 (2006.01)
C07D 417/12 (2006.01)
A01N 43/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08838945 .7**
96 Fecha de presentación: **13.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2212304**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.08.2010**

54 Título: **Compuestos como insecticidas**

30 Prioridad:
17.10.2007 GB 0720319

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:
**JUNG, Pierre Joseph Marcel;
RENOLD, Peter;
GODFREY, Christopher Richard Ayles;
LUTZ, William;
MAIENFISCH, Peter y
ZAMBACH, Werner**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 377 680 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

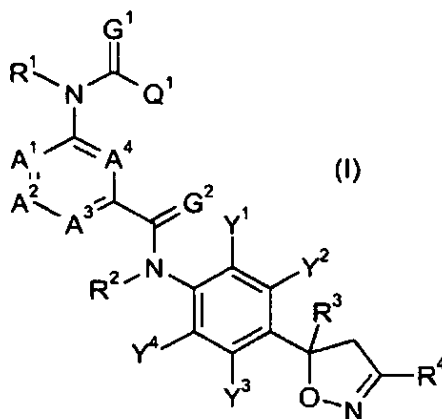
Compuestos como insecticidas.

La presente invención se refiere a ciertos derivados bisamida aromáticos, a procedimientos e intermediarios para prepararlos, a composiciones insecticidas, acaricidas, nematocidas o molusquicidas que los comprenden y a procedimientos de usarlas para combatir y controlar plagas de insectos, ácaros, nemátodos o moluscos.

Los derivados de bisamida aromáticos con propiedades insecticidas se revelan, por ejemplo, en los documentos EP1 538 138, EP 1.714.958, JP 2006/306771, WO 06/137376, WO 06/137395 y WO 07/017075.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que ciertos derivados bisamida aromáticos que están sustituidos con un sustituyente isoxazolinilo tienen propiedades insecticidas.

La presente invención proporciona por lo tanto un compuesto de fórmula (I)



en la que

A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son independientemente unos de otros C-R⁵, C-R⁶, con la condición de que al menos uno de A^1 , A^2 , A^3 y A^4 sea C-R⁵;

G^1 y G^2 son independientemente uno del otro oxígeno o azufre;

R^1 y R^2 son independientemente el uno del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alquilcarbonilo C₁-C₄;

R^3 es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquil C₁-C₄-, alcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, haloalcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, alquiltio C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, haloalquiltio C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, cicloalquilo C₃-C₈, halocicloalquilo C₃-C₈, fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁷, que pueden ser el mismo o diferentes, 2-naftilo o 2-naftilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁷, que pueden ser el mismo o diferentes, o heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁷, que pueden ser el mismo o diferentes;

R^4 es hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquil C₁-C₄-, alcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, haloalcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, alquiltio C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, haloalquiltio C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, alquilsulfinil C₁-C₄-alquil-C₁-C₄-, haloalquilsulfinil C₁-C₄-alquil-C₁-C₄-, alquilsulfonyl C₁-C₄-alquil-C₁-C₄-, haloalquilsulfonyl C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, cicloalquilo C₁-C₈, halocicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, haloalquiltio C₁-C₆, alquilsulfinilo C₁-C₆, haloalquilsulfinilo C₁-C₆, alquilsulfonyl C₁-C₆, haloalquilsulfonyl C₁-C₆, *N,N*-di(C₁-C₆)alquilamino, fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁸, que pueden ser el mismo o diferentes, o heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁸, que pueden ser el mismo o diferentes;

cada R⁵ es independientemente ciano, tiocianato, aminotiocarbonilo, *N*-alquil C_rC₄-aminotiocarbonilo o *N,N*-di-alquil-C_rC₄-aminotiocarbonilo;

cada R⁶ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄; Q¹ es arilo o arilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁹, que pueden ser el mismo o diferentes, o Q¹ es heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁹, que pueden ser el mismo o diferentes;

Y¹ e Y⁴ son independientemente unos de otros hidrógeno, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₃, haloalquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, haloalquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonyl C₁-C₃ o haloalquilsulfonyl C₁-C₃;

Y² e Y³ son independientemente unos de otros hidrógeno, halógeno o alquilo C₁-C₄; y

- 5 cada R⁷, R⁸ y R⁹ es independientemente ciano, nitro, hidroxilo, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, haloalqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, haloalquino C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, haloalquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, haloalquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, haloalquilsulfonilo C₁-C₃, alquilamino C₁-C₄, di-(alquilo C₁-C₄)amino, alquilcarbonilo C₁-C₄, alquilcarboniloxi C₁-C₄, alcoxycarbonilo C₁-C₄, alquilcarbonilamino C₁-C₄ o fenilo; o una sal o *N*-óxido del mismo.
- Los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes isómeros geométricos u ópticos o en diferentes formas tautómeras. Esta invención abarca todos los isómeros tales y todos los tautómeros tales y todas las mezclas de los mismos tales en todas las proporciones así como formas isotópicas tales como compuestos deuterados.
- 10 Cada resto alquilo bien sólo o bien como parte de un grupo más grande (como alcoxi, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo) es una cadena lineal o ramificada y es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo o *terc*-butilo. Los grupos alquilo son preferentemente grupos alquilo de C₁ a C₆, más preferentemente grupos alquilo C₁-C₄ y lo más preferentemente grupos alquilo C₁-C₃.
- 15 Restos de alqueno y alquino (bien sólo o bien como parte de un grupo más grande) pueden estar en forma de cadenas lineales o ramificadas, y los restos alqueno donde sea apropiado, pueden ser bien de configuración (E) o bien de configuración (Z). Los ejemplos son vinilo, alilo y propargilo. Los grupos alqueno y alquino son preferentemente grupos alqueno o alquino de C₂ a C₆ más preferentemente grupos alqueno o alquino C₂-C₄ y lo más preferentemente grupos alqueno o alquino C₂-C₃.
- Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo.
- 20 Los grupos haloalquilo (bien solos o bien como parte de un grupo más grande, tal como haloalcoxi o haloalquiltio) son grupos alquilo que están sustituidos con uno o más de los mismos o de diferentes átomos de halógeno y son, por ejemplo, trifluorometilo, clorodifluorometilo, 2,2,2-trifluoro-etilo o 2,2-difluoro-etilo. Los grupos perfluoroalquilo (bien sólo o bien como parte de un grupo más grande, tal como perfluoroalquiltio) son un tipo particular de grupo haloalquilo; son grupos alquilo que están completamente sustituidos con átomos de flúor y son, por ejemplo, trifluorometilo, pentafluoroetilo o heptafluoro-prop-2-ilo.
- 25 Los grupos haloalqueno y haloalquino (bien solos o bien como parte de un grupo más grande) son grupos alqueno y alquino, respectivamente, que están sustituidos con uno o más de los mismos o diferentes átomos de halógeno y son, por ejemplo, 2,2-difluorovinilo, 1,2-dicloro-2-fluorovinilo o 1-cloro-prop-2-in-1-il.
- 30 Los grupos cicloalquilo pueden estar en forma mono o bicíclica y pueden sustituirse opcionalmente por uno o más grupos metilo. Los grupos cicloalquilo preferentemente contienen 3 a 8 átomos de carbono, más preferentemente 3 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de grupos cicloalquilo monocíclicos son ciclopropilo, 1-metilo-ciclopropil-, 2-metilo-ciclopropil-, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.
- Los grupos halocicloalquilo son grupos cicloalquilo que están sustituidos con uno o más del mismo o diferentes átomos de halógeno u pueden opcionalmente estar sustituidos con uno o más grupos metilo. Ejemplos de grupos halocicloalquilo monocíclicos son 2,2-dicloro-ciclopropil-, 2,2-dicloro-1-metil-ciclopropil- y 2-cloro-4-fluoro-ciclohexil-.
- 35 En el contexto de la presente memoria descriptiva el término "arilo" se refiere a un sistema de anillo que puede ser mono-, bi- o tricíclico. Ejemplos de tales anillos incluyen fenilo, naftalenilo, antraceno, indenilo o fenantrenilo. Un grupo arilo preferido es fenilo.
- 40 El término "heteroarilo" se refiere a un sistema de anillo aromático que contiene al menos un heteroátomo y que consiste bien en un anillo individual o bien en dos o más anillos condensados. Preferentemente, los anillos individuales contendrán hasta tres heteroátomos y los sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos que se elegirán preferentemente de nitrógeno, oxígeno y azufre. Los ejemplos de tales grupos incluyen piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, furanilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo y tetrazolilo. Un grupo preferido es piridina. Ejemplos de grupos bicíclicos son benzotiofenilo, bencimidazolilo, benzotiadiazolilo, quinolinilo, cinnolinilo y quinoxalinilo.
- 45 El término "heterociclo" se define para incluir heteroarilo y además sus análogos insaturados o parcialmente insaturados tales como 4,5,6,7-tetrahidro-benzotiofenilo, 9H-fluorenilo, 3,4-dihidro-2H-benzo-1,4-dioxepinilo, 2,3-dihidro-benzofuranilo, piperidinilo, 1,3-dioxolanilo, 1,3-dioxanilo, 4,5-dihidro-isoxazolilo, tetrahidrofuranilo y morfolinilo.
- 50 Los valores preferidos de A¹, A², A³, A⁴, G¹, G², R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, Q¹, Y¹, Y², Y³ e Y⁴ son, en cualquier combinación, como se exponen a continuación.
- Preferentemente A¹ es C-R⁵ o C-R⁶.
- Preferentemente A² es C-R⁵ o C-R⁶.
- Preferentemente A³ es C-R⁵ o C-R⁶.

Preferentemente A^4 es C-R⁵ o C-R⁶.

Preferentemente uno, dos o tres de A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son C-R⁵, más preferentemente uno o dos de A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son C-R⁵, lo más preferentemente uno de A^1 , A^2 , A^3 y A^4 es C-R⁵.

Preferentemente G^1 es oxígeno.

5 Preferentemente G^2 es oxígeno.

Preferentemente R^1 es hidrógeno, metilo, etilo o acetilo, más preferentemente hidrógeno, metilo o etilo, incluso más preferentemente hidrógeno o metilo, lo más preferentemente hidrógeno.

Preferentemente R^2 es hidrógeno, metilo, etilo o acetilo, más preferentemente hidrógeno, metilo o etilo, incluso más preferentemente hidrógeno o metilo, lo más preferentemente hidrógeno.

10 Preferentemente R^3 es alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R^7 , que pueden ser iguales o diferentes, más preferentemente R^3 es alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆, lo más preferentemente R^3 es trifluorometilo.

15 Preferentemente R^4 es alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R^8 , que pueden ser iguales o diferentes, o heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R^8 , que pueden ser el mismo o diferentes.

Más preferentemente R^4 es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃ o haloalcoxi C₁-C₃, que pueden ser el mismo o diferentes, o heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃ o haloalcoxi C₁-C₃, que pueden ser el mismo o diferentes.

20 Incluso más preferentemente R^4 es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃ o haloalcoxi C₁-C₃ que pueden ser el mismo o diferentes, o heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃ o haloalcoxi C₁-C₃, que pueden ser el mismo o diferentes. Ejemplos de tales grupos para R^4 son 4-bromo-fenilo, 4-cloro-fenilo, 4-ciano-fenilo, 3,4-dicloro-fenilo, 4-difluorometoxi-fenilo, 4-fluoro-fenilo, 4-

25 metilsulfonilo-fenilo, 4-metilsulfonil-fenilo, 4-metiltio-fenilo, 4-nitro-fenilo, fenilo, 4-trifluorometoxi-fenilo y 4-trifluorometil-fenilo.

Lo más preferentemente R^4 es fenilo o fenilo sustituido con un sustituyente seleccionado de halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄. Ejemplos de tales grupos preferidos para R^4 son 4-cloro-fenilo, 4-fluoro-fenilo y 4-trifluorometil-fenilo.

30 Preferentemente cada R^5 es independientemente ciano, tiocianato o aminotiocarbonilo, más preferentemente cada R^5 es independientemente ciano o tiocianato, lo más preferentemente cada R^5 es ciano.

35 Preferentemente cada R^6 es independientemente hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo o metoxi, más preferentemente hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, metilo o trifluorometilo, incluso más preferentemente hidrógeno, fluoro, metilo o trifluorometilo, e incluso más preferentemente hidrógeno o fluoro, lo más preferentemente hidrógeno.

Preferentemente cada R^7 es independientemente ciano, nitro, hidroxilo, bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo, metoxi, trifluorometoxi, metiltio, metilsulfonilo, metilsulfonilo o fenilo.

Preferentemente cada R^8 es independientemente ciano, nitro, hidroxilo, bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo, metoxi, trifluorometoxi, metiltio, metilsulfonilo, metilsulfonilo o fenilo.

40 Preferentemente cada R^9 es independientemente ciano, nitro, hidroxilo, bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo, metoxi, trifluorometoxi, metiltio, metilsulfonilo, metilsulfonilo o fenilo.

Preferentemente Q^1 es arilo o arilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R^9 , que pueden ser el mismo o diferentes, o Q^1 es heteroarilo o heteroarilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R^9 , que pueden ser iguales o diferentes.

45 Más preferentemente Q^1 es fenilo, piridilo, furanilo, tiofenilo, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo, o fenilo, piridilo, furanilo, tiofenilo, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo sustituido con uno a cuatro sustituyentes independientemente seleccionados de ciano, nitro, hidroxilo, bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo, metoxi, trifluorometoxi, metiltio, metilsulfonilo, metilsulfonilo o fenilo, incluso más preferentemente fenilo, piridilo, furanilo, tiofenilo, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo, o fenilo, piridilo, furanilo, tiofenilo, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo sustituidos con uno a tres sustituyentes independientemente seleccionados de ciano, nitro, hidroxilo, bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo, metoxi, metiltio, metilsulfonilo, metilsulfonilo o fenilo, todavía incluso más preferentemente fenilo o piridilo, o fenilo o piridilo sustituidos con uno a dos sustituyentes independientemente seleccionados de ciano, hidroxilo, cloro, fluoro, metilo,

trifluorometilo, metoxi-, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o fenilo, lo más preferentemente fenilo sustituido con uno o dos sustituyentes seleccionados a partir de cloro, fluoro o metilo.

Un grupo particularmente preferido de compuestos son compuestos de fórmula (I) en los que Q^1 es arilo o arilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R^9 , que pueden ser el mismo o diferentes.

- 5 Preferentemente Q^1 es fenilo o fenilo sustituido con uno a cuatro sustituyentes independientemente seleccionados de ciano, nitro, hidroxilo, bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo, metoxi, trifluorometoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o fenilo, más preferentemente fenilo o fenilo sustituido con uno a tres sustituyentes independientemente seleccionados de ciano, nitro, hidroxilo, bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o fenilo, incluso más preferentemente fenilo o fenilo sustituido con uno a dos sustituyentes independientemente seleccionados de ciano, hidroxilo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o fenilo.

Otro grupo preferido particularmente de compuestos son compuestos de fórmula (I) en los que Q^1 es heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R^9 , que pueden ser el mismo o diferentes. El grupo heterociclilo es preferentemente un grupo heteroarilo.

- 15 Preferentemente Q^1 es piridilo, furanilo, tiofenilo, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo, o piridilo, furanilo, tiofenilo, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo sustituido con uno a cuatro sustituyentes independientemente seleccionados de ciano, nitro, hidroxilo, bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo, metoxi, trifluorometoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o fenilo, más preferentemente piridilo, furanilo, tiofenilo, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo, o piridilo, furanilo, tiofenilo, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo sustituido con uno a tres sustituyentes independientemente seleccionado de ciano, nitro, hidroxilo, bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o fenilo, incluso más preferentemente piridilo o piridilo sustituido con uno a dos sustituyentes independientemente seleccionados de ciano, hidroxilo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o fenilo, lo más preferentemente piridilo sustituido con uno a dos sustituyentes independientemente seleccionados de cloro, fluoro o metilo.

- 20 Preferentemente Y^1 es ciano, halógeno, metilo, etilo, trifluorometilo o metoximetilo, más preferentemente ciano, bromo, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo o metoximetilo, incluso más preferentemente bromo, cloro, metilo, etilo o metoximetilo, todavía incluso más preferentemente bromo, metilo o etilo, incluso más preferentemente metilo o etilo, lo más preferentemente metilo.

Preferentemente Y^2 es hidrógeno, cloro, fluoro o metilo, lo más preferentemente hidrógeno.

Preferentemente Y^3 es hidrógeno, cloro, fluoro o metilo, lo más preferentemente hidrógeno.

- 30 Preferentemente Y^4 es ciano, halógeno, metilo, etilo o trifluorometilo, más preferentemente ciano, bromo, cloro, metilo, etilo, o trifluorometilo, incluso más preferentemente bromo, cloro, metilo o etilo, todavía incluso más preferentemente bromo, metilo o etilo, incluso más preferentemente metilo o etilo, lo más preferentemente metilo.

Una realización preferida son compuestos de fórmula (Ia) en los que A^1 es C-CN y A^2, A^3, A^4 son CH.

Otra realización preferida son compuestos de fórmula (Ib) en los que A^2 es C-CN y A^1, A^3 y A^4 son CH.

- 35 Una realización preferida adicionalmente son compuestos de fórmula (Ic) en los que A^3 es C-CN y A^1, A^2 y A^4 son CH.

Todavía otra realización preferida son compuestos de fórmula (Id) en los que A^4 es C-CN y A^1, A^2 y A^3 son CH.

Una realización preferida son compuestos de fórmula (I) en los que Q^2 es 4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenilo.

- 40 Otra realización preferida son compuestos de fórmula (I) en los que Q^2 es 4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2-etil-6-metil-fenilo.

Una realización preferida adicional son compuestos de fórmula (I) en los que Q^2 es 4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dietil-fenilo.

- 45 Todavía otra realización preferida son compuestos de fórmula (I) en los que Q^2 es 4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2-metoximetil-6-metil-fenilo.

Una realización preferida son compuestos de fórmula (I) en los que Q^2 es 4-[3-(4-fluoro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenilo.

Otra realización preferida son compuestos de fórmula (I) en los que Q^2 es 4-[3-(4-fluoro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2-etil-6-metil-fenilo.

Una realización preferida adicional son compuestos de fórmula (I) en los que Q² es 4-[3-(4-fluoro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dietil-fenilo.

Todavía otra realización preferida son compuestos de fórmula (I) en los que Q² es 4-[3-(4-fluoro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2-metoximetil-6-metil-fenilo.

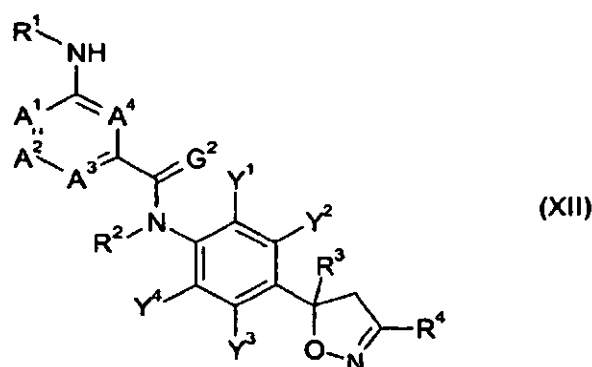
5 Una realización preferida son compuestos de fórmula (I) en los que Q² es 4-[3-(4-trifluorometil-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenilo.

Otra realización preferida son compuestos de fórmula (I) en los que Q² es 4-[3-(4-trifluorometil-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2-etil-6-metil-fenilo.

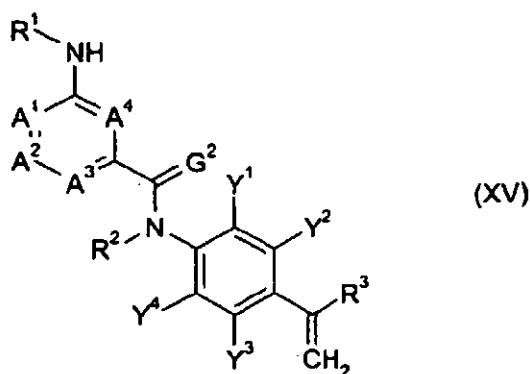
10 Una realización preferida adicional son compuestos de fórmula (I) en los que Q² es 4-[3-(4-trifluorometil-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dietil-fenilo.

Todavía otra realización preferida son compuestos de fórmula (I) en los que Q² es 4-[3-(4-trifluorometil-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2-metoximetil-6-metil-fenilo.

Ciertos intermedios son novedosos y como tales forman un aspecto adicional de la invención. Un grupo de intermedios novedosos son compuestos de fórmula (XII)



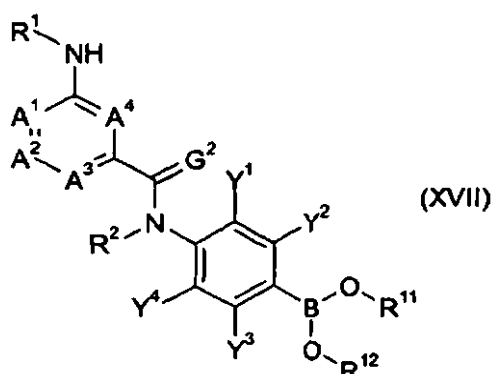
15 en la que A¹, A², A³, A⁴, G², R¹, R², R³, R⁴, Y¹, Y², Y³ e Y⁴ son según se definen en relación con la fórmula (I); o una sal o un N-óxido de los mismos. Las preferencias por A¹, A², A³, A⁴, G², R¹, R², R³, R⁴, Y¹, Y², Y³ e Y⁴ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Otro grupo de intermedios novedosos son compuestos de fórmula (XV)



20 en la que A¹, A², A³, A⁴, G², R¹, R², R³, Y¹, Y², Y³ e Y⁴ son según se definen en relación con la fórmula (I); o una sal o N-óxido de los mismos. Las preferencias para A¹, A², A³, A⁴, G², R¹, R², R³, Y¹, Y², Y³ e Y⁴ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de fórmula (I).

Otro grupo de intermedios novedosos son compuestos de fórmula (XVII)

25



en la que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , G^2 , R^1 , R^2 , Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4 son según se definen en relación con la fórmula (I) y R^{11} y R^{12} es independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_6 o haloalquilo C_1-C_6 , o

5 R^{11} y R^{12} junto con los dos átomos de oxígeno y el átomo de boro a través de los que están conectados forman un anillo heterocíclico de siete miembros, que pueden estar opcionalmente sustituidos con uno a ocho grupos alquilo C_1-C_4 o haloalquilo C_1-C_4 ; o una sal o N-óxido de los mismos. Las preferencias por A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , G^2 , R^1 , R^2 , Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4 son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Más preferentemente R^{11} y R^{12} son independientemente hidrógeno o alquilo C_1-C_6 , o conjuntamente con los dos átomos de oxígeno y el átomo de boro por los que se conectan forman un anillo heterocíclico de cinco a

10 siete miembros, que puede estar sustituido opcionalmente por uno a ocho grupos alquilo C_1-C_4 . Lo más preferentemente R^{11} y R^{12} son independientemente hidrógeno, metilo, etilo, iso-propilo, o conjuntamente con los dos átomos de oxígeno y el átomo de boro a través de los que se conectan forman un anillo heterocíclico de cinco miembros que está sustituido con cuatro grupos metilo.

Los compuestos en Tablas 1 a 12 a continuación ilustran los compuestos de la invención.

15

Tabla 1:

La Tabla 1 proporciona 40 compuestos de fórmula (Ia) en los que R^4 es 4-cloro-fenilo y Q^1 tiene los valores enumerados en la tabla a continuación.

<p style="text-align: right;">(Ia)</p>	
Números de compuestos	Q^1
1.01	5-bromo-furan-2-ilo
1.02	2-bromo-fenilo
1.03	5-bromo-pirid-3-ilo
1.04	2-cloro-4-fluoro-fenilo
1.05	3-cloro-2-fluoro-fenilo,
1.06	5-cloro-2-fluoro-fenilo
1.07	3-cloro-2-metil-fenilo
1.08	2-cloro-4-nitro-fenilo
1.09	2-cloro-5-nitro-fenilo

(continuación)

1.10	2-cloro-fenilo
1.11	3-cloro-fenilo
1.12	2-cloro-pirid-3-ilo
1.13	2-cloro-pirid-4-ilo
1.14	6-cloro-pirid-3-ilo
1.15	5-cloro-tiofen-2-ilo
1.16	3-cloro-5-trifluorometil-pirid-2-ilo
1.17	4-ciano-2-fluoro-fenilo
1.18	4-ciano-fenilo
1.19	2,5-dicloro-fenilo
1.20	2,3-difluoro-fenilo
1.21	1,3-dimetil-1 <i>H</i> -pirazol-5-ilo
1.22	2-fluoro-fenilo
1.23	4-fluoro-fenilo
1.24	2-fluoro-pirid-3-ilo
1.25	2-fluoro-3-trifluorometil-fenilo
1.26	2-fluoro-5-trifluorometil-fenilo
1.27	4-fluoro-3-trifluorometil-fenilo
1.28	furan-2-ilo
1.29	2-metoxi-fenilo
1.30	2-metil-fenilo
1.31	3-metil-pirid-2-ilo
1.32	4-metil-1,2,3-tiadiazol-5-ilo
1.33	4-nitro-fenilo
1.34	fenilo
1.35	1,2,3-tiadiazol-4-ilo
1.36	tiofen-2-ilo
1.37	2-trifluorometoxi-fenilo
1.38	4-trifluorometoxi-fenilo
1.39	2-trifluorometil-fenilo
1.40	4-trifluorometil-fenilo

Tabla 2:

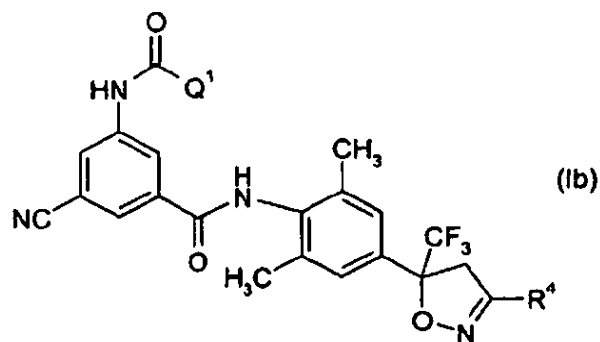
5 La Tabla 2 proporciona 40 compuestos de fórmula (Ia) en la que R⁴ es 4-fluoro-fenilo y Q¹ tiene los valores enumerados en la Tabla 1.

Tabla 3:

La Tabla 3 proporciona 40 compuestos de fórmula (Ia) en la que R⁴ es 4-trifluorometil-fenilo y Q¹ tiene los valores enumerados en la Tabla 1.

Tabla 4:

10 La Tabla 4 proporciona 40 compuestos de fórmula (Ib) en la que R⁴ es 4-cloro-fenilo y Q¹ tiene los valores enumerados en la Tabla 1.

Tabla 5:

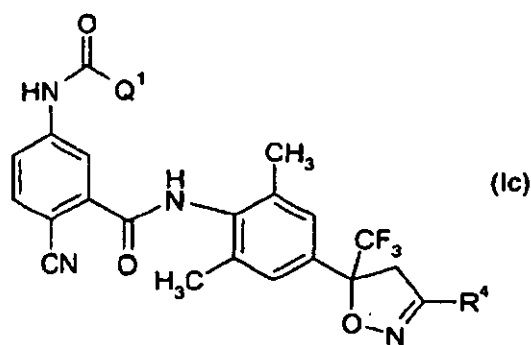
5 La Tabla 5 proporciona 40 compuestos de fórmula (Ib) en los que R⁴ es 4-fluoro-fenilo y Q¹ tiene los valores enumerados en la Tabla 1.

Tabla 6:

La Tabla 6 proporciona 40 compuestos de fórmula (Ib) en los que R⁴ es 4-trifluorometil-fenilo y Q¹ tiene los valores enumerados en la Tabla 1.

Tabla 7:

10 La Tabla 7 proporciona compuestos de fórmula (Ic) en los que R⁴ es 4-cloro-fenilo y Q¹ tiene los valores enumerados en la Tabla 1.

Tabla 8:

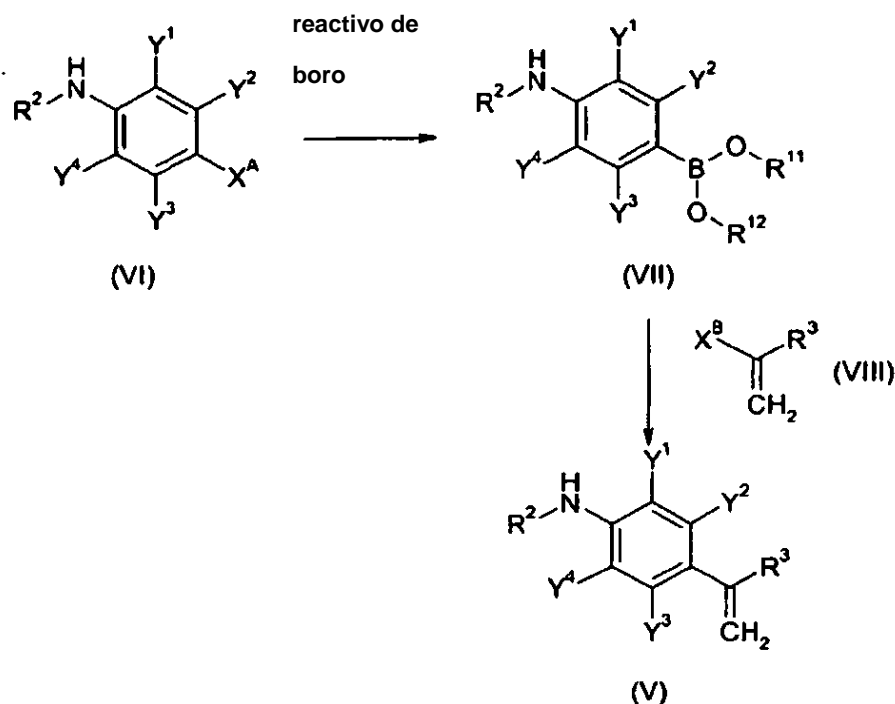
15 La Tabla 8 proporciona 40 compuestos de fórmula (Ic) en los que R⁴ es 4-fluoro-fenilo y Q¹ tiene los valores enumerados en la Tabla 1.

Tabla 9:

La Tabla 9 proporciona 40 compuestos de fórmula (Ic) en los que R⁴ es 4-trifluorometil-fenilo y Q¹ tiene los valores enumerados en la Tabla 1.

Tabla 10:

20 La Tabla 10 proporciona 40 compuestos de fórmula (Ic) en los que R⁴ es 4-cloro-fenilo y Q¹ tiene los valores enumerados en la Tabla 1.

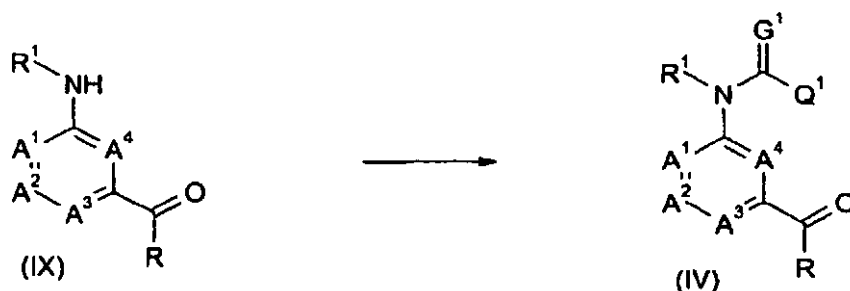


El éster bórico de fórmula (VII) se hace reaccionar después con un haluro de vinilo de fórmula (VIII) en presencia de un sistema de catalizador/ligando adecuado, a menudo un complejo de paladio (II), en presencia de una base en una atmósfera inerte. Tales procedimientos se conocen, por ejemplo, a partir del documento WO 02/08221. Las aminas de fórmula (VI) están comercialmente disponibles o pueden fabricarse por procedimientos conocidos por una persona experta en la técnica. Los haluros de vinilo de fórmula (VIII) están comercialmente disponibles o pueden fabricarse por procedimientos conocidos por una persona experta en la técnica.

5

6) Los compuestos de fórmula (IV), en los que G¹ es oxígeno y R es alcoxi C₁-C₆, se pueden fabricar a partir de una amina de fórmula (IX), en la que R es alcoxi C₁-C₆, por acilación con un ácido carboxílico de fórmula Q¹-COOH o un haluro de ácido de fórmula Q¹-COHal, en la que Hal es Br, Cl o F, en condiciones estándar según se describe en 2).

10

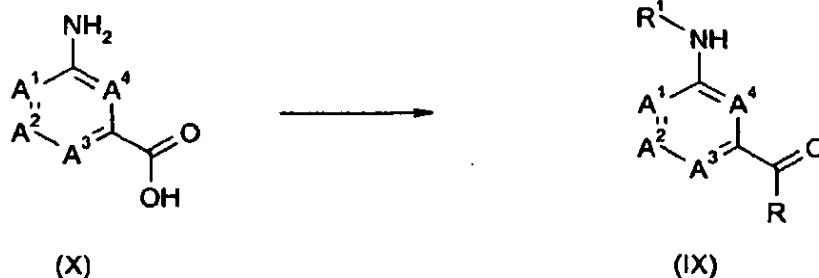


7) Para aminas de fórmula (IX), los ésteres (en los que R es alcoxi C₁-C₆) se pueden hidrolizar a los ácidos (en los que R es OH) por tratamiento con un hidróxido alcalino, tal como hidróxido de sodio, en un disolvente, tal como etanol según se describe en 4). Los ácidos (en los que R es OH) se pueden convertir a los cloruros de ácidos (en los que R es Cl) por tratamiento con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo según se describe en 3).

15

8) Las aminas de fórmula (IX), en las que R es alcoxi C₁-C₆, pueden fabricarse a partir de una amina de fórmula (X) por tratamiento secuencial con un alcohol R-OH en condiciones ácidas y después formación del enlace N-R¹. Se conoce por una persona experta en la técnica que hay muchos procedimientos reportados para la formación de este enlace dependiendo de la naturaleza del sustituyente R¹.

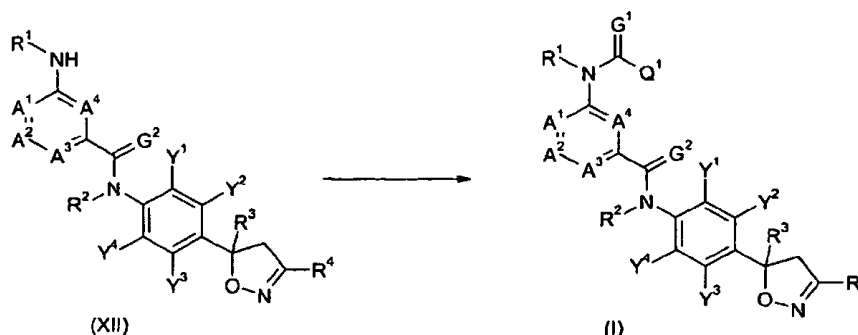
20



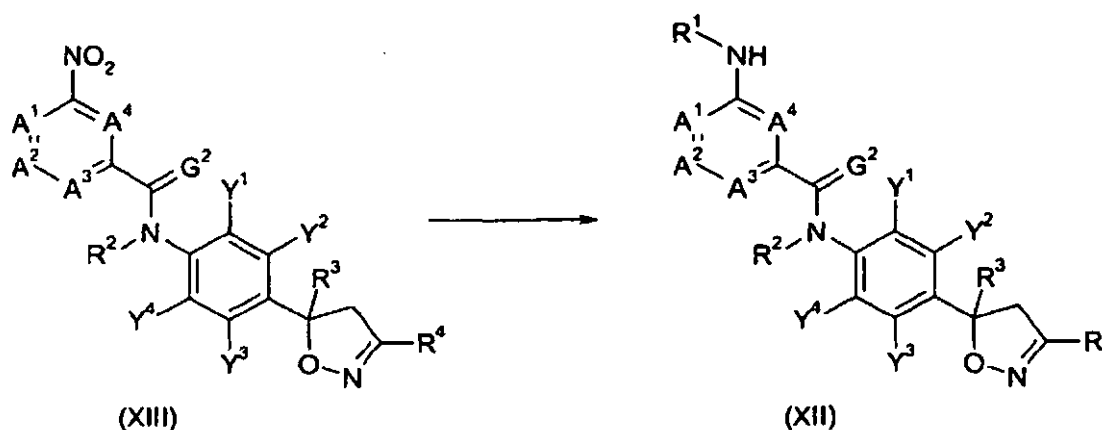
Por ejemplo, la aminación reductora puede lograrse por tratamiento de la amina con un aldehído o cetona y un agente reductor tal como cianoborohidruro de sodio. Alternativamente, la alquilación puede lograrse tratándo la amina con un agente alquilante tal como un haluro de alquilo, opcionalmente en presencia de una base.

5 Alternativamente, la arilación puede lograrse por tratamiento de la amina con un haluro de arilo o sulfonato de arilo en presencia de un sistema de catalizador/ligando adecuado, a menudo un complejo de paladio (0). Los compuestos de fórmula (X) están comercialmente disponibles o pueden fabricarse por procedimientos conocidos por una persona experta en la técnica.

9) Alternativamente, los compuestos de fórmula (I), en los que G^1 y G^2 son oxígeno, pueden fabricarse a partir de una amina de fórmula (XII), en la que G^2 es oxígeno, por acilación con un ácido carboxílico de fórmula Q^1 -COOH o un haluro de ácido de fórmula Q^1 -COHal, en el que Hal es Br, Cl o F, en condiciones estándar según se describe en 2).

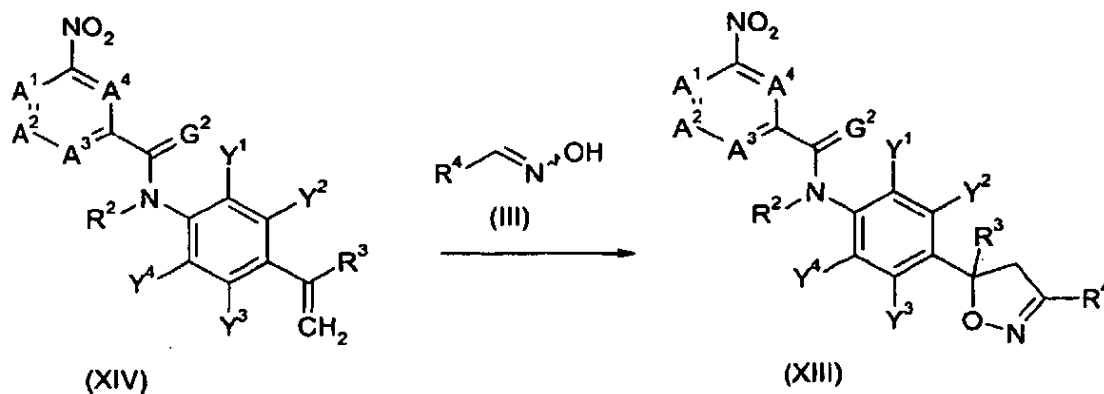


10) Las aminas de fórmula (XII), en la que G^2 es oxígeno y R^1 es hidrógeno, pueden fabricarse por la reducción de un compuesto de nitró de fórmula (XIII), en la que G^2 es oxígeno.

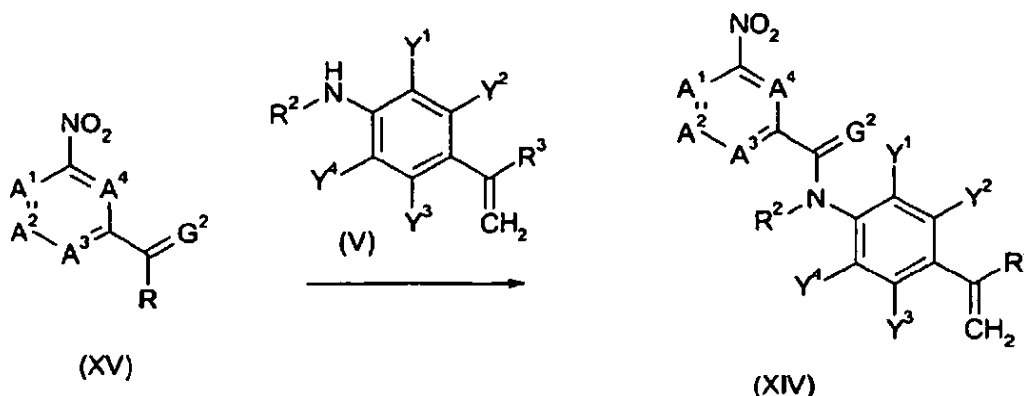


Hay numerosos procedimientos para lograr una transformación tal comunicada en la bibliografía tales como tratamiento con cloruro de estaño en condiciones ácidas, o hidrogenación catalizada por un metal noble tal como paladio en carbono.

11) Los compuestos de fórmula (XIII), en los que G^2 es oxígeno, pueden fabricarse por tratamiento de un compuesto de fórmula (XIV), en el que G^2 es oxígeno, con una hidroxil-oxima de fórmula (III) en un procedimiento de dos etapas según se describe en 1).



12) Compuestos de fórmula (XIV), en los que G² es oxígeno, pueden fabricarse por tratamiento de un compuesto de fórmula (XV), en el que G² es oxígeno y R es OH, alcoxi C₁-C₆ o Cl, F o Br con una amina de fórmula (V) en condiciones estándar según se describe en 2).



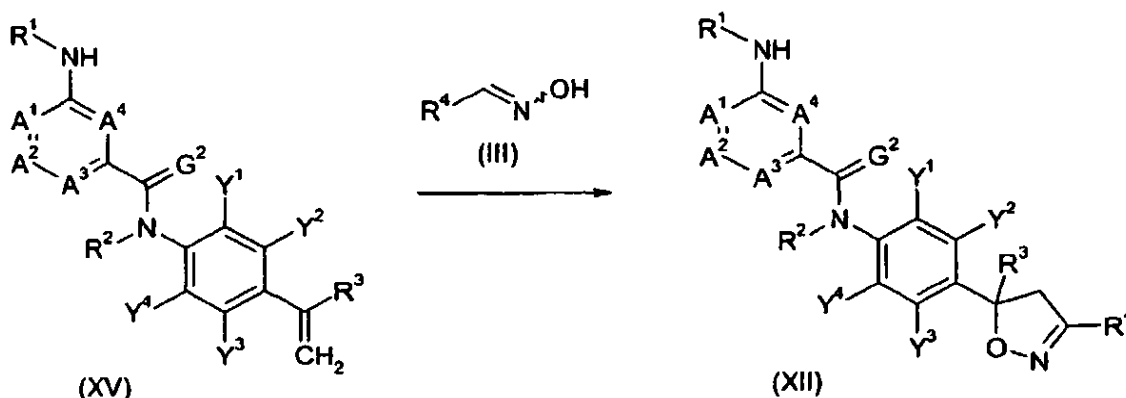
5

Los compuestos de fórmula (XV) están comercialmente disponibles o pueden hacerse por procedimientos conocidos por una persona experta en la técnica.

13) Para compuestos de fórmula (XV), los ésteres (en los que R es alcoxi C₁-C₆) pueden hidrolizarse a los ácidos (en los que R es OH) por tratamiento con un hidróxido alcalino, tal como hidróxido de sodio, en un disolvente, tal como etanol según se describe en 4). Los ácidos (en los que R es OH) se pueden convertir a los cloruros de ácidos (en los que R es Cl) por tratamiento con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo según se describe en 3).

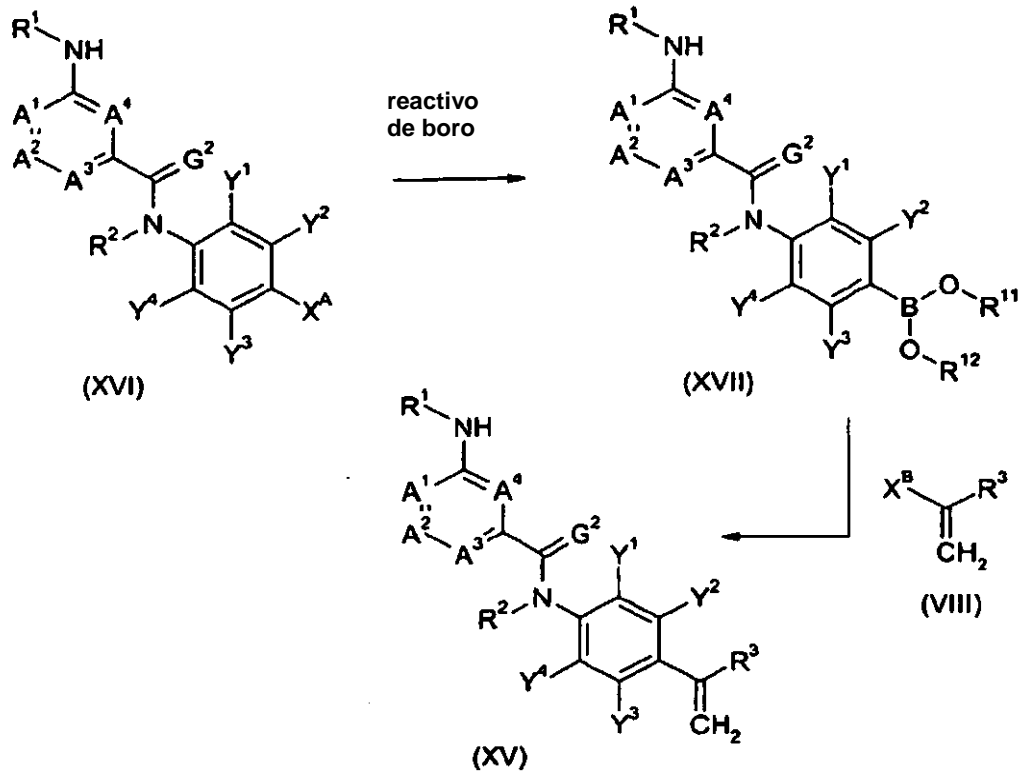
10

14) Alternativamente, los compuestos de fórmula (XII), en la que G² es oxígeno, pueden fabricarse por tratamiento de una compuesto de fórmula (XV), en la que G² es oxígeno, con una hidroxil-oxima de fórmula (III) en un procedimiento de dos etapas según se describe en 1).

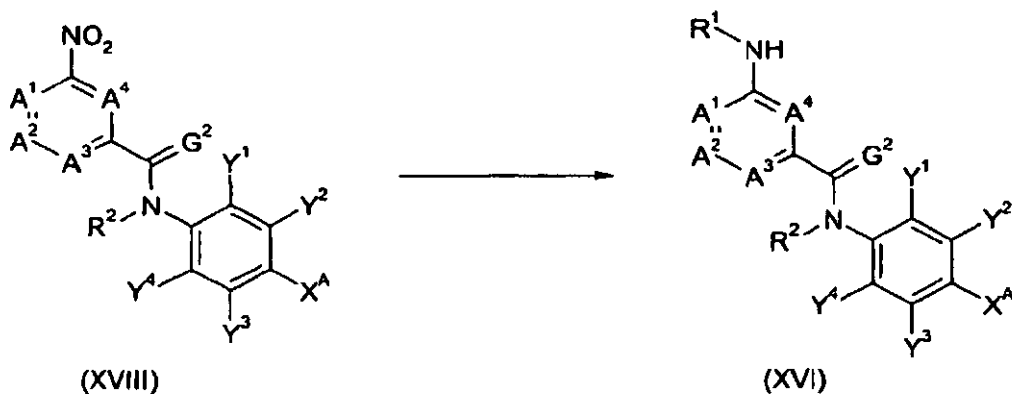


15

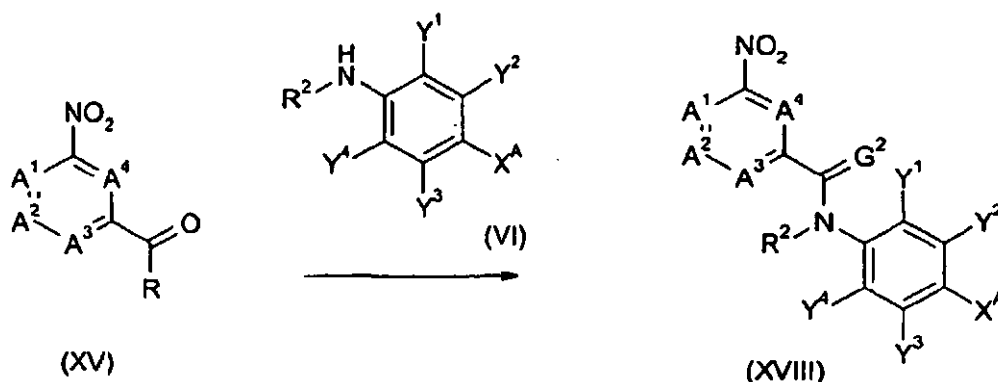
15) Las aminas de fórmula (XV), en la que G^2 es oxígeno, pueden fabricarse por tratamiento de una amina de fórmula (XVI), en la que G^2 es oxígeno y X^A es un grupo saliente tal como un halógeno, preferentemente bromo, en un procedimiento de dos etapas según se describe en 5).



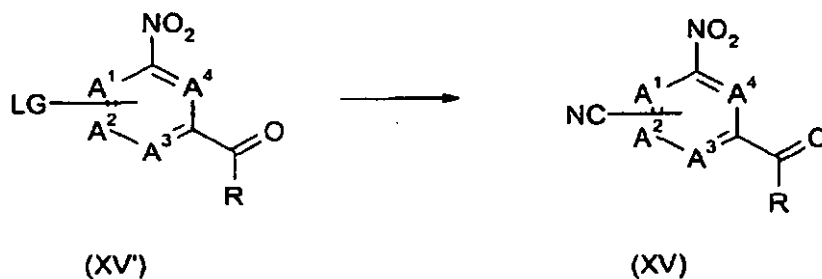
5 16) Las aminas de fórmula (XVI), en la que G^2 es oxígeno y R^1 es hidrógeno, pueden fabricarse por la reducción de un compuesto de nitró de fórmula (XVIII), en la que G^2 es oxígeno, según se describe en 10).



10 17) Los compuestos de nitró de fórmula (XVIII), en los que G^2 es oxígeno, pueden fabricarse por tratamiento de un compuesto de fórmula (XV), en el que R es OH, alcoxi C_1-C_6 o Br, Cl o F con una amina de fórmula (VI) en condiciones estándar según se describe en 2).



- 18) Los compuestos de fórmula (I), en los que G^1 y G^2 son azufre, pueden fabricarse a partir de un compuesto de fórmula (I), en el que G^1 y G^2 son oxígeno, por tratamiento con un reactivo de transferencia de tio, tal como reactivo de Lawesson o pentasulfuro de fósforo.
- 5 19) Los compuestos de fórmula (I), en los que G^1 es oxígeno y G^2 es azufre, pueden fabricarse a partir de un compuesto de fórmula (XII), en el que G^2 es oxígeno, por tratamiento con un reactivo de transferencia de tio, tal como un reactivo de Lawesson o pentasulfuro de fósforo, antes de acilación con un ácido carboxílico de fórmula Q^1 -COOH o un haluro de ácido de fórmula Q^1 -COHal, en el que Hal es Cl, F o Br.
- 10 20) Los compuestos de fórmula (XV) en los que R^5 es ciano, pueden fabricarse a partir de un compuesto de fórmula (XV') en el que LG es halógeno, tal como flúor o cloro, por reacción con una sal de cianuro, tal como cianuro de potasio, en presencia de una base, tal como carbonato de potasio.



- El desplazamiento de un halógeno con cianuro se puede llevar a cabo también en intermedios de fórmula (XIII). Asimismo compuestos de fórmula (XV) y (XIII) en los que R^5 es tiocianato, pueden fabricarse a partir de un compuesto de fórmula (XV') o (XIII') en el que LG es halógeno, tal como yodo, flúor o cloro, por reacción con una sal de tiocianato, tal como tiocianato de potasio o tiocianato de cobre según se describe por ejemplo en el documento Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, (2), 8102; 1989 o en el documento Synthetic Communications, 10 (8), 633-6; 1980.
- 15 21) Compuestos de fórmula (XV) en los que R^5 es ciano, pueden fabricarse a partir de un compuesto de fórmula (XV') en el que LG es una amina, por reacción con una sal de cianuro, tal como cianuro de cobre, por reacción de diazotización. El desplazamiento de una amina con cianuro se puede llevar a cabo también en intermedios de fórmula (XIII).
- 20 22) Los compuestos de fórmula (I), en los que G^1 y G^2 son oxígeno y R^5 es aminotiocarbonilo, pueden fabricarse, por ejemplo, por tratamiento de un compuesto de fórmula (I) en el que R^5 es ciano con P_4S_{10} o H_2S según se describe, por ejemplo, en los documentos Journal of Fluorine Chemistry (2006), 127 (1), 63-67 y Synthesis (2006), (2), 224-226 o en el documento Synthetic Communications (2003), 33 (24), 4279-4284. Alternativamente, los compuestos de fórmula (I), en los que G^1 y G^2 son oxígenos y R^5 es aminotiocarbonilo pueden fabricarse, por ejemplo, por tratamiento de un compuesto de fórmula (I), en el que R^5 es ciano por reacción con sulfuro de hidrógeno de sodio y cloruro de magnesio según se describe, por ejemplo, en el documento Synthetic Communications (2005), 35 (5), 761-764.
- 30 23) Los compuestos de fórmula (I), en los que G^1 y G^2 son oxígeno y R^5 es N-alquil C_1 - C_4 -aminotiocarbonilo pueden fabricarse, por ejemplo, por tratamiento de un compuesto de fórmula (I), en el que G^1 y G^2 son oxígeno y R^5 es aminotiocarbonilo por reacción con una N-alquil C_1 - C_4 -amina, como se describe, por ejemplo, en los documentos US 5.049.69 o Journal of Sulfur Chemistry (2006), 27 (3), 203-212.

24) Los compuestos de fórmula (I), en los que G¹ y G² son oxígeno y R⁵ es *N,N*-di-alkil C₁-C₄-aminotiocarbonilo se pueden fabricar, por ejemplo, por tratamiento de un compuesto de fórmula (I), en los que G¹ y G² son oxígeno y R⁵ es ciano por reacción con una *N,N*-di-alkil C₁-C₄-amina en presencia de azufre, preferentemente con irradiación de microondas, según se describe, por ejemplo, en el documento Synthetic Communications (2003), 33 (24), 4279-4284. Alternativamente, los compuestos de fórmula (I), en la que G¹ y G² son oxígeno y R⁵ es *N,N*-di-alkil C₁-C₄-aminotiocarbonilo se pueden fabricar, por ejemplo, por tratamiento de un compuesto de fórmula (I), en la que G¹ y G² son oxígeno y R⁵ es ciano por reacción con un *N,N*-di-alkil C₁-C₄-ditiocarbamato según se describe, por ejemplo, en el documento Bulletin of the Chemical Society of Japan (1967), 40 (9), 2209.

Los compuestos de fórmula (I) pueden usarse para combatir y controlar infestaciones de plagas de insectos tales como lepidópteros, dípteros, hemípteros, tisanópteros, ortópteros, dictiópteros, coleópteros, sifonápteros, himenópteros e isópteros y también otras plagas de invertebrados, por ejemplo, plagas de ácaros, nemátodos y moluscos. Insectos, ácaros, nemátodos y moluscos se refieren colectivamente de ahora en adelante como plagas. Las plagas que pueden combatirse y controlarse por el uso de compuestos de la invención incluyen aquellas plagas asociadas con agricultura (término que incluye el cultivo de cosechas para productos de comida y de fibras), horticultura y cría de animales, animales de compañía, silvicultura y el almacenamiento de productos de origen vegetal (tales como fruta, grano y madera); aquellas plagas asociadas con el daño de estructuras fabricadas por el hombre y la transmisión de enfermedades de hombre y animales; y además plagas que causan molestias (tales como moscas).

Ejemplos de especies de plagas que se pueden controlar por los compuestos de fórmula (I) incluyen: *Myzus persicae* (áfido), *Aphisgossypii* (áfido), *Aphisfabae* (áfido), *Lygus*spp. (cápsidos), *Dysdercus*spp. (cápsidos), *Nilaparvatalugens* (delfácido), *Nephotettix incticeps* (chicharra), *Nezara* spp. (chinchas hediondas), *Euschistus* spp. (chinchas hediondas), *Leptocorisa* spp. (chinchas hediondas), *Frankliniella occidentals* (trip), *Thrips* spp. (trips), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la patata de Colorado), *Anthonomusgrandis* (picudo del algodón), *Aonidiella* spp. (cochinillas), *Trialeurodes*spp. (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Ostrinia nubilalis* (taladro del maíz), *Spodoptera littoralis* (rosquilla negra), *Heliothis virescens* (gusano bellotero), *Helicoverpa armigera* (gusano cogollero), *Helicoverpa zea* (gusano elotero), *Sylepta derogata* (rizador de la hoja), *Pieris brassicae* (mariposa de la col), *Plutella xylostella* (polilla de las coles), *Agrotis* spp. (gusano cortador), *Chilo suppressalis* (barrenador del arroz), *Locusta migratoria* (langosta), *Chortiocetes terminifera* (langosta), *Diabrotica* spp. (gusanos de la raíz), *Panonychus ulmi*(ácaro rojo de los frutales), *Panonychus citri*(ácaro rojo de los cítricos), *Tetranychus urticae* (arañuela roja), *Tetranychus cinnabarinus* (araña roja carmín), *Phyllocoptruta oleivora* (ácaro del moho), *Polyphagotarsonemus latus* (ácaro blanco), *Brevipalpus* spp. (ácaros planos), *Boophilus microplus* (garrapata común de los bovinos), *Dermacentor variabilis* (garrapata del perro americana), *Ctenocephalides felis* (pulga del gato), *Liriomyza* spp. (minador), *Musca domestica* (mosca doméstica), *Aedes aegypti* (mosquito de la fiebre amarilla), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Culex* spp. (mosquitos), *Lucillia* spp. (moscardas), *Blattella germanica* (cucaracha), *Periplaneta americana* (cucaracha), *Blatta orientalis* (cucaracha), termitas de los mastotermítidos (por ejemplo *Mastotermes* spp.), los kalotermítidos (por ejemplo *Neotermes* spp.), los rinotermítidos (por ejemplo *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus*, y *R. santonensis*) y los termítidos (por ejemplo *Globitermes sulfureus*), *Solenopsis geminata* (hormiga de fuego tropical), *Monomorium pharaonis* (hormiga faraón), *Damalinia* spp. y *Linognathus* spp. (piojos mordedores y piojos chupadores), *Meloidogyne* spp. (heterodera radicales), *Globodera* spp. y *Heterodera* spp. (nemátodos del quiste), *Pratylenchus* spp. (nemátodos de las necrosis radicales), *Rhodopholus* spp. (nemátodo barrenador de los bananos), *Tylenchulus* spp. (nemátodos de los cítricos), *Haemonchus contortus* (lombriz grande del cuajo), *Caenorhabditis elegans* (anguilula), *Trichostrongylus* spp. (nemátodos gastrointestinales) y *Deroceras reticulatum* (babosa).

La invención proporciona por lo tanto un procedimiento para combatir y controlar insectos, ácaros, nemátodos o moluscos que comprenden aplicar una cantidad efectiva como insecticida, como acaricida, como nematicida o como molusquicida de un compuesto de fórmula (I), o una composición que contiene un compuesto de fórmula (I), para una plaga, un lugar de plaga, preferentemente una planta, o una planta susceptible a ataque por una plaga. Los compuestos de fórmula (I) se usan preferentemente contra insectos, ácaros o nemátodos.

El término "planta" como se usa en el presente documento incluye plántulas, arbustos y árboles.

Los cultivos se entenderán como que también incluyen aquellos cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas o a clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS-, GS-, EPSPS-, PPO- y HPPD-) por procedimientos convencionales de cultivo o por ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante a imidazolinonas, por ejemplo imazamox, por procedimientos convencionales de cultivo es la colza de verano Clearfield® (canola). Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas por procedimientos de ingeniería genética incluyen por ejemplo variedades de maíz resistentes a glifosato comercialmente disponibles con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

Los cultivos se entienden también como que son aquellos que se han vuelto resistentes a insectos dañinos por procedimientos de ingeniería genética, por ejemplo maíz Bt (resistente a taladro del maíz europeo), algodón Bt (resistente a picudo del algodón) y también patatas Bt (resistentes a escarabajo de Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). Ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican para una resistencia a insecticidas y que expresan una o más toxinas son

KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®.

5 Los cultivos de plantas o el material de semillas de los mismos pueden ser también resistentes a herbicidas y, al mismo tiempo, resistentes a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticida mientras que al mismo tiempo es tolerante a glifosato.

Los cultivos se entenderán también como que son aquellos procedimientos convencionales de ingeniería genética y que contienen los así llamados rasgos de rendimiento (por ejemplo estabilidad de almacenamiento mejorada, valor nutricional más alto y aroma mejorado).

10 Con el fin de aplicar un compuesto de fórmula (I) como un insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida a una plaga, un lugar de plaga, o a una planta susceptible de ataque por una plaga, un compuesto de fórmula (I) está formulado usualmente en una composición que incluye, además del compuesto de fórmula (I), un diluyente o vehículo inerte adecuado y opcionalmente, un agente activo de superficie (SFA). Los SFA son productos químicos que son capaces de modificar las propiedades de una interfase (por ejemplo, interfases líquido/sólido, líquido/aire o líquido/líquido) bajando la tensión interfacial y conduciendo por lo tanto a cambios en otras propiedades (por ejemplo dispersión, emulsificación y humectación). Se prefiere que todas las composiciones (tanto sólidas como líquidas) comprendan, en peso, 0,0001 al 95 %, más preferentemente 1 al 85 %, por ejemplo 5 al 60 %, de un compuesto de fórmula (I). La composición se usa generalmente para el control de plagas de tal forma que un compuesto de fórmula (I) se aplica a una tasa desde 0,1 g hasta 10 kg por hectárea, preferentemente desde 1 g hasta 6 kg por hectárea, más preferentemente desde 1 g hasta 1 kg por hectárea.

20 Cuando se usa en un recubrimiento de semillas, un compuesto de fórmula (I) se usa a una tasa desde 0,0001 g hasta 10 g (por ejemplo 0,001 g o 0,05 g), preferentemente desde 0,005 g a 10 g, más preferentemente desde 0,005 g hasta 4 g, por kilogramo de semillas.

25 En otro aspecto la presente invención proporciona una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida que comprende una cantidad efectiva como insecticida, como acaricida, como nematocida o como molusquicida de un compuesto de fórmula (I) y un vehículo o diluyente adecuado para ello. La composición es preferentemente una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida.

30 Las composiciones se pueden elegir a partir de un número de tipos de la formulación, incluyendo polvos espolvoreables (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (OL), líquidos de volúmenes ultrabajos (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto de agua en aceite (EW) como de aceite en agua (EO)), micro-emulsiones (ME), concentrados en suspensión (SC), aerosoles, formulaciones de formación de niebla/humeantes, suspensiones de cápsulas (CS) y formulaciones de tratamiento de semillas. El tipo de formulación elegida en cualquier caso dependerá del propósito particular previsto y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de fórmula (I).

40 Los polvos espolvoreables (DP) se pueden preparar mezclando un compuesto de fórmula (I) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo arcillas naturales, caolín, pirofillita, bentonita, alúmina, montmorillonita, kieselguhr, creta, tierra de diatomeas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y de magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros vehículos sólidos orgánicos e inorgánicos) y moliendo mecánicamente la mezcla hasta un polvo fino.

45 Los polvos solubles (SP) se pueden preparar mezclando un compuesto de fórmula (I) con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tales como un polisacárido) y opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes para mejorar dispersibilidad/solubilidad. La mezcla se molió después hasta un polvo fino. Composiciones similares se pueden granular para formar gránulos solubles en agua (SG).

50 Se pueden preparar polvos humectables (WP) mezclando un compuesto de fórmula (I) con uno o más diluyentes o vehículos sólidos, uno o más agentes humectantes y preferentemente uno o más agentes dispersantes y opcionalmente, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. La mezcla se molió después hasta un polvo fino. Composiciones similares se pueden granular también para formar gránulos dispersables (WG).

55 Los gránulos (GR) se pueden formar bien granulando una mezcla de un compuesto de fórmula (I) y uno o más diluyentes o vehículos sólidos pulverizados, o bien a partir de gránulos de blanco pre-formados absorbiendo un compuesto de fórmula (I) (o una solución del mismo, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de Fuller, kieselguhr, tierras de diatomeas o mazorcas de maíz molidas) o adsorbiendo un compuesto de fórmula (I) (o una solución del mismo, en un agente adecuado) en un material de núcleo duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos de mineral, sulfatos o fosfatos) y secando si es necesario. Agentes que se usan comúnmente para ayudar a absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como

disolventes de petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes adherentes (tales como acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). Uno o más aditivos distintos pueden estar también incluidos en gránulos (por ejemplo un agente emulsionante, un agente humectante o un agente dispersante).

- 5 Se pueden preparar concentrados dispersables (DC) disolviendo un compuesto de fórmula (I) en agua o un disolvente orgánico, tal como una cetona, alcohol o éter de glicol. Estas soluciones pueden contener un agente activo de superficie (por ejemplo para mejorar dilución de agua o para evitar cristalización en un tanque de pulverización).

- 10 Se pueden preparar concentrados emulsionables (EC) o emulsiones de agua en aceite (EW) disolviendo un compuesto de fórmula (I) en un disolvente orgánico (que contiene opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Disolventes orgánicos adecuados para usar en EC incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o arilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una Marca Comercial Registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfúrico o butanol), N-alquilpirrolidonas (tales como N-metilpirrolidona o N-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida de ácidos grasos C₈-C₁₀) e hidrocarburos clorados. Un producto de EC puede espontáneamente emulsionarse en adición de agua, para producir una emulsión con suficiente estabilidad para permitir la aplicación de pulverización por el equipamiento apropiado. La preparación de una EW implica obtener un compuesto de fórmula (I) bien como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, puede fundirse a temperatura razonable, típicamente por debajo de 70 °C) o en solución (disolviéndola en un disolvente adecuado) y después emulsionando el líquido o solución resultante en agua conteniendo uno o más SFA, en alto cizallamiento, para producir una emulsión. Los disolventes adecuados para usar en EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos apropiados que tienen una baja solubilidad en agua.

- 25 Se pueden preparar microemulsiones (ME) mezclando agua con una mezcla de uno o más disolventes con uno o más SFA, para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto de fórmula (I) está presente inicialmente bien en el agua o bien en la mezcla de disolvente/SFA. Los disolventes adecuados para usar en ME incluyen aquellos descritos anteriormente para usar en EC o en EW. Una ME puede estar bien en un sistema de aceite en agua o bien en un sistema de agua en aceite (el sistema que está presente puede determinarse por medidas de conductividad) y pueden ser adecuada para mezclar plaguicidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para dilución en agua, bien permaneciendo como una microemulsión o bien formando una emulsión de agua en aceite convencional.

- 35 Los concentrados de suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula (I). SC se pueden preparar moliendo con bolas o con perlas el compuesto sólido de fórmula (I) en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, produciendo una suspensión en partículas finas del compuesto. Uno o más agentes humectantes pueden estar incluidos en la composición y un agente en suspensión puede estar incluido para reducir la velocidad a la que las partículas se asientan. Alternativamente, un compuesto de fórmula (I) puede molerse en seco y añadirse al agua, conteniendo agentes descritos anteriormente, para producir el producto final deseado.

- 40 Las formulaciones de aerosol comprenden un compuesto de fórmula (I) y un propulsor deseable (por ejemplo n-butano). Un compuesto de fórmula (I) puede disolverse o dispersarse también en un medio adecuado (por ejemplo agua o un líquido miscible en agua, tal como n-propanol) para proporcionar composiciones para usar en bombas de pulverización no presurizadas, accionadas manualmente.

- 45 Un compuesto de fórmula (I) puede mezclarse en el estado seco con una mezcla pirotécnica para formar una composición adecuada para generar, en un espacio anexo, un humo que contenga el compuesto.

- 50 Las suspensiones de cápsulas (CS) se pueden preparar de una manera similar a la preparación de formulaciones de EW pero con una fase de polimerización adicional de tal manera que se obtiene una dispersión acuosa de gotitas, en la que cada gotita de aceite está encapsulada por una cáscara polimérica y contiene un compuesto de fórmula (I) y opcionalmente, un vehículo o diluyente para ella. La cáscara polimérica se pueden producir bien por una reacción de policondensación interfacial o bien por un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionarse para la liberación controlada del compuesto de fórmula (I) y se pueden usar para tratamiento de semillas. Un compuesto de fórmula (I) puede formularse también en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta, controlada del compuesto.

- 55 Una composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar la actuación biológica de la composición (por ejemplo mejorando humectación, retención o distribución en superficies; resistencia a lluvia de las superficies tratadas; o captación o movilidad de un compuesto de fórmula (I)). Tales aditivos incluyen agentes activos de superficie, aditivos de pulverización basados en aceites, por ejemplo ciertos aceites minerales o aceites vegetales (tales como aceite de semilla de soja y aceite de semilla de colza) y mezclas de éstos con otros coadyuvantes biopotenciadores (ingredientes que pueden ayudar a o modificar la acción de un compuesto de fórmula (I)).

- 5 Un compuesto de fórmula (I) puede formularse también para usar como un tratamiento de semillas, por ejemplo como una composición en polvo, incluyendo un polvo para tratamiento de semillas en seco (DS), un polvo soluble en agua (SS) o un polvo dispersable en agua para tratamiento en suspensión (WS), o como una composición líquida, que incluye un concentrado fluidizable (FS), una solución (LS) o una suspensión de cápsulas (CS). Las preparaciones de composiciones de DS, SS, WS, FS y LS son muy similares a aquellas de, respectivamente, composiciones de DP, SP, WP, SC y DC anteriormente descritas. Las composiciones para tratar semilla pueden incluir un agente para auxiliar a la adhesión de la composición a la semilla (por ejemplo un aceite mineral o una barrera formadora de película).
- 10 Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser SFA de superficie del tipo catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.
- Los SFA adecuados del tipo catiónico incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo bromuro de amonio de cetilmetilo), imidazolininas y sales de amina.
- 15 Los SFA aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo sulfato de lauril sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo dodecylbencenosulfonato de sodio, dodecylbencenosulfonato de calcio, sulfonato de butilnaftaleno y mezclas de sulfonatos de diisopropilnaftaleno y triisopropilnaftaleno), sulfatos de éter, sulfato de éter alcohol (por ejemplo lauret-3-sulfato de sodio), carboxilatos de éter (por ejemplo lauret-3-carboxilato de sodio), ésteres de fosfato (productos a partir de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente di-ésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; adicionalmente estos productos pueden estar etoxilados), sulfosuccinamatos, sulfonatos de parafina o sulfonatos de olefina, tauratos y lignosulfonatos.
- 20 Los SFA adecuados del tipo anfótero incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.
- Los SFA adecuados del tipo no iónico incluyen productos de condensación de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos; con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquifenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o de anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; copolímeros de bloque (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos); óxidos de amina (por ejemplo óxido de lauril dimetilamina); y lecitinas.
- 25 Agentes en suspensión adecuados incluyen coloides hidrófilos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio) y arcillas expansibles (tales como bentonita o atapulgita).
- 30 Un compuesto de fórmula (I) se puede aplicar por cualquiera de los medios conocidos de aplicar compuestos plaguicidas. Por ejemplo, se puede aplicar, formulado o no formulado, a las plagas o a un lugar de las plagas (tal como un hábitat de las plagas, o una planta de cultivo propensa a infestación por las plagas) o a cualquier parte de la planta, incluyendo el follaje, tallos, ramas o raíces, a la semilla antes de que se plante o a otros medios en los que las plantas están creciendo o están para plantarse (tales como el suelo que rodea las raíces, el suelo en general, agua de arrozal o sistemas de cultivo hidropónico), directamente o puede pulverizarse sobre, espolvorearse sobre, aplicarse por inmersión, aplicarse como una formulación de crema o pasta, aplicarse como un vapor o aplicarse por distribución o incorporación de una composición (tal como una composición granular o una composición envasada en una bolsa soluble en agua) en suelo o en un ambiente acuoso.
- 35 Un compuesto de fórmula (I) puede inyectarse también en plantas o pulverizarse sobre vegetación usando técnicas de pulverización electrodinámicas u otros procedimientos de volumen bajo, o aplicarse por sistemas de irrigaciones terrestres o aéreas.
- 40 Composiciones para usar como preparaciones acuosas (soluciones acuosas o dispersiones acuosas) se suministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una alta proporción del ingrediente activo, añadiéndose el concentrado a agua antes de usar. Estos concentrados, que pueden incluir DC, SC, EC, EW, ME, SG, SP, WP, WG y CS, se requieren a menudo para resistir almacenamiento durante periodos prolongados y después de tal almacenamiento, para ser capaces de adición de agua para formar preparaciones acuosas que permanecen homogéneas durante un tiempo suficiente para permitirles aplicarse por equipamiento de pulverizador convencional.
- 45 Tales preparaciones acuosas pueden contener cantidades variantes de un compuesto de fórmula (I) (por ejemplo 0,0001 al 10 %, en peso) dependiendo del propósito para el que hay que usarlas.
- 50 Un compuesto de fórmula (I) se puede usar en mezclas con fertilizantes (por ejemplo fertilizantes que contienen nitrógeno, potasio o fósforo). Tipos de formulación adecuada incluyen gránulos o fertilizantes. Las mezclas preferentemente contienen hasta el 25 % en peso del compuesto de fórmula (I).
- 55 La invención proporciona también por lo tanto una composición fertilizante que comprende un fertilizante y un compuesto de fórmula (I).

Las composiciones de esta invención pueden contener otros compuestos que tienen actividad biológica, por ejemplo micronutrientes o compuestos que tienen actividad fungicida o que poseen actividad reguladora del crecimiento de plantas, herbicida, insecticida o acaricida.

5 El compuesto de fórmula (I) puede ser el ingrediente activo único de la composición o puede mezclarse con uno o más ingredientes activos adicionales tales como un plaguicida, fungicida, sinergista, herbicida o regulador del crecimiento vegetal donde sea apropiado. Un ingrediente activo adicional puede: proporcionar una composición que tiene un espectro más amplio de actividad o persistencia incrementada en un lugar; hacer sinérgica la actividad o complementar la actividad (por ejemplo incrementando la velocidad de efecto o superando la repulsión) del compuesto de fórmula (I) o ayudar a superar o evitar el desarrollo de resistencia a componentes individuales. El
10 ingrediente activo adicional particular dependerá de la utilidad deseada de la composición. Ejemplos de plaguicidas adecuados incluyen los siguientes:

15 a) piretroides, tales como permetrina, cipermetrina, fenvalerato, esfenvalerato, deltametrina, cihalotrina (en particular lambda-cihalotrina), bifentrina, fenpropatrina, ciflutrina, teflutrina, piretroides seguros para los peces (por ejemplo etofenprox), piretrina natural, tetrametrina, s-bioaletrina, fenflutrina, pralletrina o carboxilato de 5-bencil-3-furilmetil-(E)-(1F,3S)-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenometil)ciclopropano;

b) organofosfatos, tales como, profenofós, sulprofós, acefato, metilparatión, azinfos-metilo, demeton-s-metilo, heptenofós, tiometón, fenamifós, monocrotofós, profenofós, triazofós, metamidofós, dimetoato, fosfamidón, malatión, clorpirifós, fosalona, terbufós, fensulfotión, fonofós, forato, foxim, pirimifos-metilo, pirimifos-etilo, fenitrotión, fostiazato o diazinón;

20 c) carbamatos (incluyendo carbamatos de arilo), tales como pirimicarb, triazamato, cloetocarb, carbofurán, furatiocarb, etiofencarb, aldicarb, tiofurox, carbosulfán, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, metomilo u oxamilo;

d) benzoilureas, tales como diflubenzurón, triflumurón, hexaflumurón, flufenoxurón o clorfluazurón;

e) compuestos de estaño orgánicos, tales como cihexatín, óxido de fenbutatín o azociclotín;

f) pirazoles, tales como tebufenpirad y fenpiroximato;

25 g) macrólidos, tales como avermectinas o milbemicinas, por ejemplo abamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina, espinosad o azadiractina;

h) hormonas o feromonas;

i) compuestos de organocloro tales como endosulfán, hexacloruro de benceno, DDT, clordano o dieldrina;

j) amidinas, tales como clordimeformo o amitraz;

30 k) agentes fumigantes, tales como cloropicrina, dicloropropano, bromuro de metilo o metam;

l) compuestos neonicotinoides tales como imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid, nitenpiram, dinotefurano o tiametoxam;

m) diacilhidrazinas, tales como tebufenozida, cromafenozida o metoxifenozida;

n) éteres de difenilo, tales como diofenolán o piriproxifeno;

35 o) indoxacarb;

p) clorfenapir;

q) pimetrozina;

r) espirotetramat, espiroclifeno o espiromesifeno; o

s) flubendiamida o rinaxipir.

40 Además de las clases de productos químicos plaguicidas enumerados anteriormente, se pueden emplear otros plaguicidas que tienen objetivos particulares en la composición, si es apropiado para la utilidad deseada de la composición. Por ejemplo, se pueden emplear insecticidas selectivos para cultivos particulares, por ejemplo insecticidas específicos de brocas de tallo (tales como cartap) o insecticidas específicos de insectos saltadores (tales como buprofezina) para usar en arroz. Alternativamente insecticidas o acaricidas específicos para
45 especies/fases de insectos particulares pueden estar incluidos también en las composiciones (por ejemplo ovolarvicidas acaricidas, tales como clofentezina, flubenzimina, hexitiazox o tetradifón; motilicidas de acaricidas, tales como dicofol o propargita; acaricidas, tales como bromopropilato o clorobenzilato; o reguladores del crecimiento, tales como hidrametilnón, ciromazina, metopreno, clorfluazurón o diflubenzurón).

Ejemplos de compuestos fungicidas que pueden incluirse en la composición de la invención son (*E*)-*N*-metil-2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-iminoacetamida (SSF-129), 4-bromo-2-ciano-*N,N*-dimetil-6-trifluorometilbencimidazol-*l*-sulfonamida, α -[*N*-(3-cloro-2,6-xilil)-2-metoxiacetamido]- γ -butirolactona, 4-cloro-2-ciano-*N,N*-dimetil-5-*p*-tolilimidazol-1-sulfonamida (IKF-916, ciamidazosulfamida), 3-5-dicloro-*N*-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxopropil)-4-metilbenzamida (RH-7281, zoxamida), *N*-alil-4,5-dimetil-2-trimetilsiltiofeno-3-carboxamida (MON65500), *N*-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxi)propionamida (AC382042), *N*-(2-metoxi-5-piridil)-ciclopropano carboxamida, acibenzolar (CGA245704), alanicarb, aldimorf, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxilo, benomilo, biloxazol, bitertanol, blasticidina S, bromuconazol, bupirimato, captafol, captán, carbendazim, clorhidrato de carbendazim, carboxina, carpropamida, carvona, CGA41396, CGA41397, chinometionato, clorotalonilo, clorozolinato, clozilación, compuestos que contienen cobre tales como oxiclورو de cobre, oxiquilonato de cobre, sulfato de cobre, tallato de cobre y caldo bordelés, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, debacarb, 1,1'-dióxido de di-2-piridil-disulfuro, diclofluanida, diclomezina, diclorán, dietofencarb, difenoconazol, difenzocuat, diflumetorim, *O,O*-di-iso-propil-*S*-benciltiofosfato, dimefluazol, dimetconazol, dimetomorf, dimetirimol, diniconazol, dinocap, ditanón, cloruro de dodecildimetilamonio, dodemorf, dodina, doguadina, edifenfós, epoxiconazol, etirimol, etil(*Z*)-*N*-bencil-*N*[(metil(metil-tioetilidenoaminooxicarbonil)amino)tio]- β -alaninato, etridiazol, famoxadona, fenamidona (RPA407213), fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida (KBR2738), fencpiclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, flumetover, fluoroimida, fluquinconazol, flusilazol, flutolanilo, flutriafol, folpet, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, guazatina, hexaconazol, hidroxisoxazol, himexazol, imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, ipconazol, iprobenfós, iprodiona, iprovalicarb (SZX0722), carbamato de isopropanilbutilo, isoprotilolano, kasugamicina, kresoxim-metilo, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepronilo, metalaxilo, metconazol, metiram, metiram-cinc, metominostrobina, miclobutanilo, neoasozina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotalisopropilo, nuarimol, ofurace, compuestos de organomercurio, oxadixilo, oxasulfurón, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicurón, óxido de fenazina, fosetil-A1, ácidos de fósforo, ftalida, picoxistrobina (ZA1963), polioxina D, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, ácido propiónico, pirazofós, pirifenox, pirimetanilo, piroquilón, piroxifur, pirrolnitrina, compuestos de amonio cuaternario, quinometionato, quinoxifeno, quintozeno, sipconazol (F-155), pentaclorofenato de sodio, espiroxamina, estreptomycin, azufre, tebuconazol, teclotalam, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, tiffuzamida, 2-(tiocianometilitio)benzotiazol, tiofanato de metilo, tiram, timibericonazol, tolclofos-metilo, tolifluanida, triadimefón, triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina (CGA279202), triforina, triflumizol, triticonazol, validamicina A, vapam, vinclozolina, zineb y ziram.

Los compuestos de fórmula (I) se pueden mezclar con suelo, turba u otros medios de raíz para la protección de plantas contra enfermedades de plantas fúngicas portadas por la semilla, portadas por el suelo o portadas por las hojas.

Ejemplos de sustancias sinérgicas adecuadas para usar en las composiciones incluyen butóxido de piperonilo, sesamex, safroxán y dodecil imidazol.

Herbicidas y reguladores del crecimiento de plantas adecuados para inclusión en las composiciones dependerán del objetivo deseado y del efecto requerido.

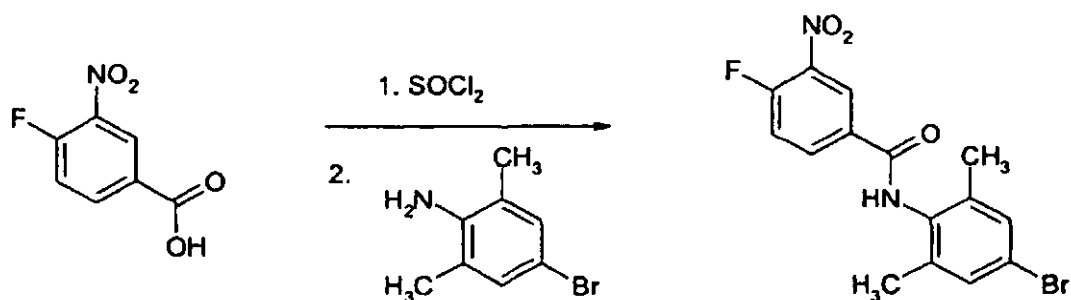
Un ejemplo de un herbicida selectivo de arroz que puede incluirse es propanilo. Un ejemplo de un regulador de crecimiento de plantas para usar en algodón es PIX™.

Algunas mezclas pueden comprender ingredientes activos que tienen propiedades físicas, químicas o biológicas significativamente diferentes de tal forma que no se prestan por sí mismas fácilmente al mismo tipo de formulación convencional. En estas circunstancias se pueden preparar otros tipos de formulación. Por ejemplo, donde un ingrediente activo es un sólido insoluble en agua y el otro es un líquido insoluble en agua, puede no obstante ser posible dispersar cada ingrediente activo en la misma fase acuosa continua dispersando el ingrediente activo sólido como una suspensión (usando una preparación análoga a aquella de una SC) al menos dispersando el ingrediente activo líquido como una emulsión (usando una preparación análoga a aquella de una EW). La composición resultante es una formulación de suspoemulsión (SE).

Los ejemplos siguientes ilustran, pero no limitan, la invención.

50 Ejemplos de preparación

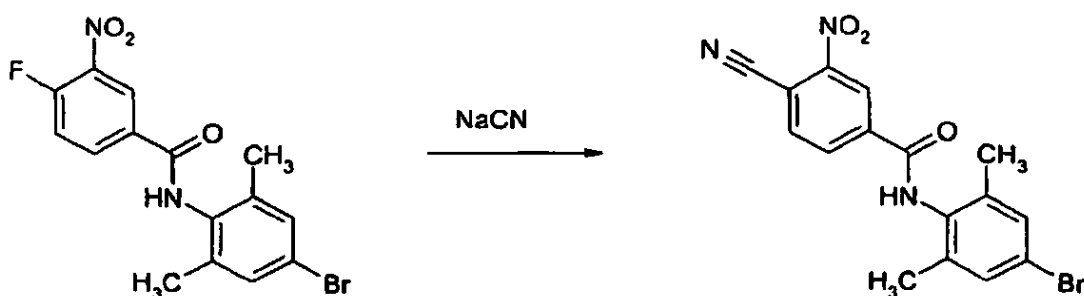
Ejemplo 11: preparación de *N*-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-fluoro-3-nitro-benzamida



5 Etapa A: se agitó una suspensión de ácido 4-fluoro-3-nitrobenzoico (18,5 g, 100 mmol) en cloruro de tionilo (23,79 g) a 85 °C en una atmósfera de nitrógeno durante 16 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se concentró. El residuo, cloruro de 4-fluoro-3-nitrobenzoilo, se disolvió en tetrahidrofurano anhidro (10 ml) y la solución se usó sin purificación adicional.

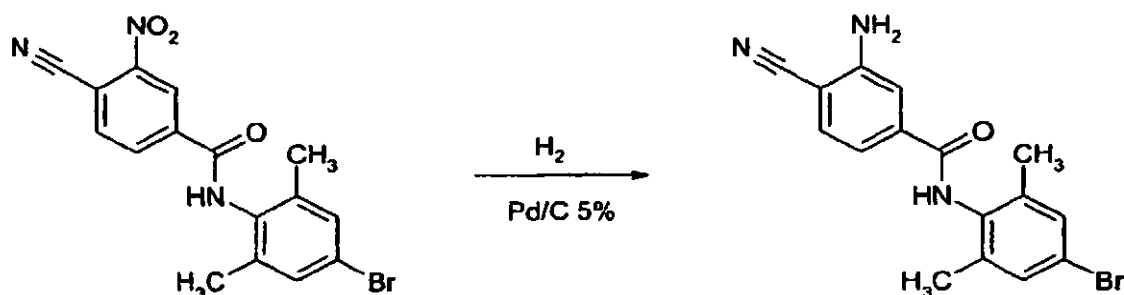
10 Etapa B: a una mezcla de 4-bromo-2,6-dimetilanilina (15 g, 75 mmol) (comercialmente disponible) y piridina (16,1 ml, 200 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (150 ml) en una atmósfera de nitrógeno se añadió la solución de cloruro de 4-fluoro-3-nitrobenzoilo (Etapa A). Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 8 horas. La mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo e hidrogenocarbonato de sodio acuoso (saturado). Se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa dos veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó por cromatografía en columna en gel de sílice (eluyente: ciclohexano/acetato de etilo 2:1) dando *N*-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-fluoro-3-nitro-benzamida (27,54 g, rendimiento del 67 %) que se usó sin purificación adicional. CL/EM (Procedimiento A): 369 (MH^+), 410 ($\text{MH}^+ + \text{CH}_3\text{CN}$).

15 **Ejemplo 12: preparación de *N*-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-ciano-3-nitro-benzamida**



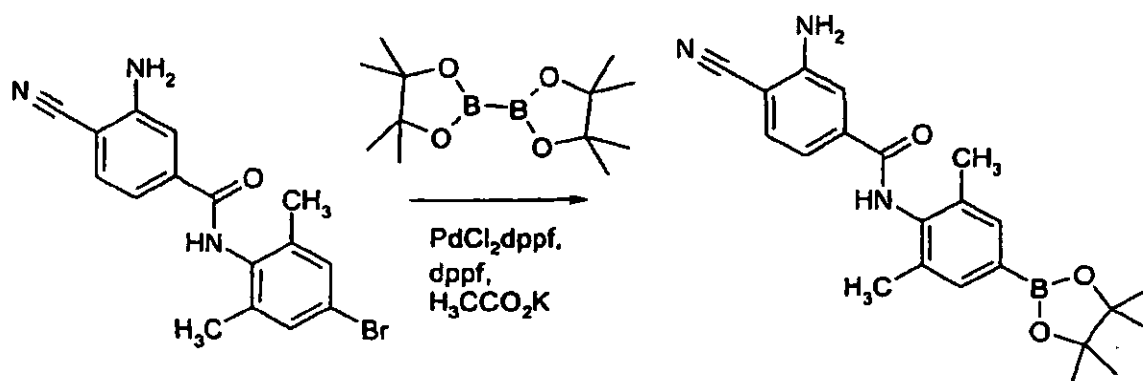
20 A una solución de *N*-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-fluoro-3-nitrobenzamida (18,3 g, 49,8 mmol) (Ejemplo 11) en *N,N*-dimetilformamida (115 ml) se añadió cianuro de sodio (2,7 g, 54,8 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas, después se calentó a 60 °C durante 16 horas. Se añadió más cianuro de sodio (0,73 g, 14,8 mmol) y la mezcla de reacción se calentó a 60 °C durante unas 8 horas adicionales. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente antes de la adición de agua (200 ml) y acetato de etilo (100 ml). El extracto orgánico se lavó con agua y salmuera, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró. Se purificó el residuo por cromatografía en columna en gel de sílice (eluyente: ciclohexano/acetato de etilo 3:1), proporcionando *N*-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-ciano-3-nitrobenzamida (11,8 g, rendimiento del 63 %). CL/EM (Procedimiento A): 374

25 (MH^+). RMN de ^1H (400 MHz, DMSO-d_6): 8,91 (s, 1H), 8,53 (d, 1H), 8,4 (d, 1H), 7,4 (s, 2H), 2,2 (s, 6H) ppm.

Ejemplo 13: preparación de 3-amino-*N*-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-ciano-benzamida

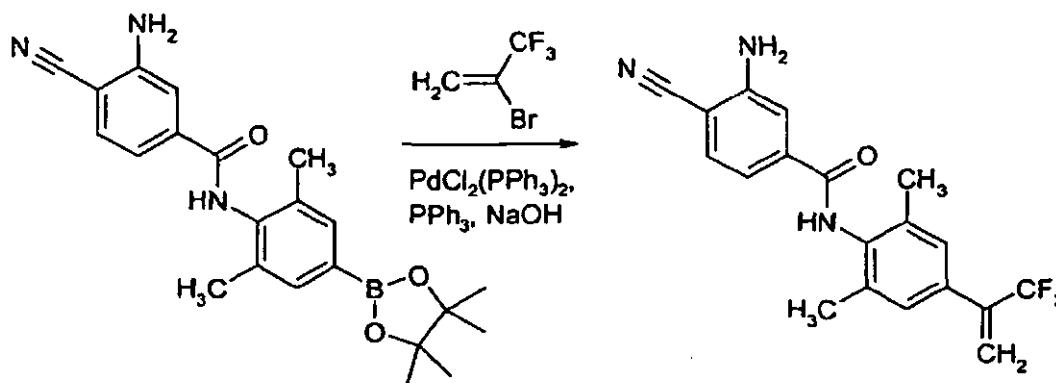
5 A una solución de *N*-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-fluoro-3-nitro-benzamida (11,32 g) (Ejemplo 12) en una mezcla de tolueno (120 ml) y agua (12 ml) se añadió paladio sobre carbón activo (al 5 % en peso) (180 mg). El reactor se cargó con hidrógeno (1,811, 10 bar (1000000 pascales)) y la mezcla de reacción se calentó a 80 °C durante 4,5 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y después se filtró eliminando el catalizador de paladio. El filtrado se concentró. Se purificó el residuo por cromatografía en columna en gel de sílice (eluyente: ciclohexano/acetato de etilo 3:1) dando 3-amino-*N*-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-ciano-benzamida (5,9 g, rendimiento del 55 %). CL/EM (Procedimiento A): 346 (MH⁺), 387 (MH⁺ + CH₃CN); TR: 1.66. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7,53 (d, 1H), 7,24-7,34 (m, 3H), 7,18 (d, 1H), 4,63 (s, 2H), 2,24 (s, 2H) ppm.

10

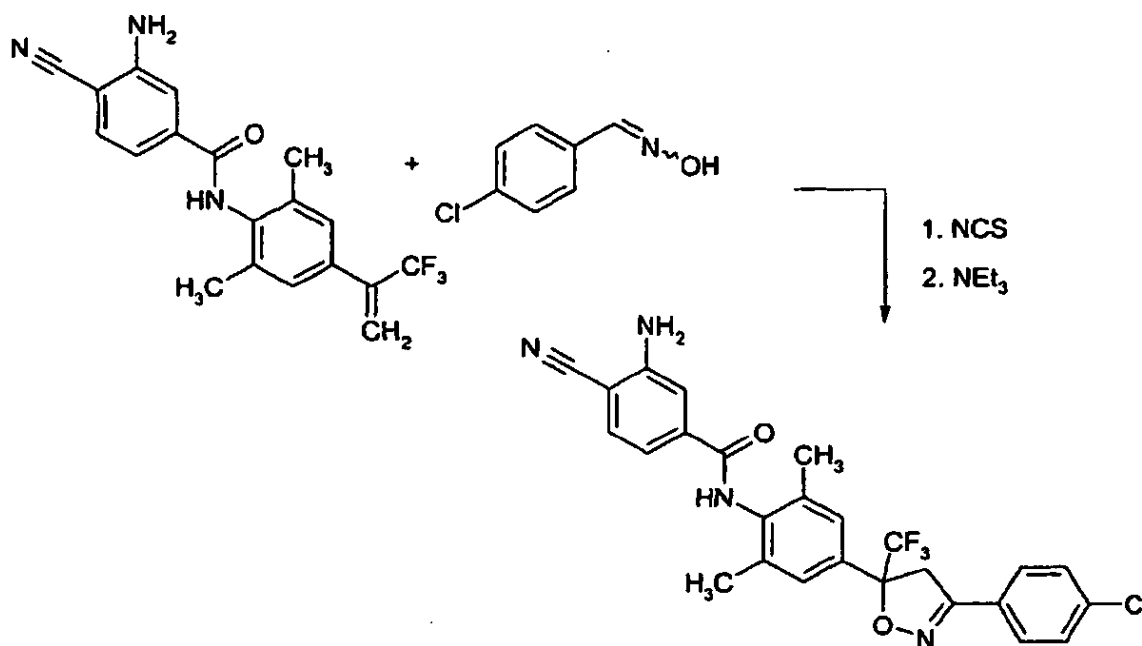
Ejemplo 14: preparación de 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-[1,3,2]dioxaborolan-2-il)-fenil]-benzamida

15 Se disolvieron 3-amino-*N*-(4-bromo-2,6-dimetil-fenil)-4-ciano-benzamida (6,7 g, 19,5 mmol) (Ejemplo 13), bis(pinacolato)diboro (5,44 g, 21,4 mmol), dicloruro de 1,1'-bis(difenilfosfina)-ferroceno paladio (II) ("PdCl₂dppf") (cristalizado con diclorometano 1:1) (0,318 g, 0,39 mmol), 1,1'- bis(difenilfosfina)ferroceno ("dppf") (0,22 g, 0,39 mmol) y acetato de potasio (5,73 g, 58,38 mmol) en una atmósfera de argón en dioxano absoluto (60 ml). La mezcla de reacción se calentó a 80 °C durante 18 horas. La mezcla de reacción se dejó a temperatura ambiente enfriada y se filtró a través de un lecho corto de Celite®. El filtrado se diluyó con agua (100 ml) y el diclorometano (100 ml) y las fases se separaron. La fase orgánica se lavó dos veces con agua y las fases acuosas se extrajeron dos veces con diclorometano. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. Se purificó el residuo por cromatografía en columna en gel de sílice (eluyente: hexano/acetato de etilo 4:1) dando 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-[1,3,2]dioxaborolan-2-il)-fenil]-benzamida (6,88 g, rendimiento del 90 %). RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7,62 (s, 2H), 7,55 (d, 1H), 7,37 (m, 2H), 7,2 (d, 1H), 4,62 (s, 2H), 2,30 (s, 6H), 1,4 (s, 12H) ppm.

25

Ejemplo 15: preparación de 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dimetil-4-(1-trifluorometil-vinil)-fenil]-benzamida

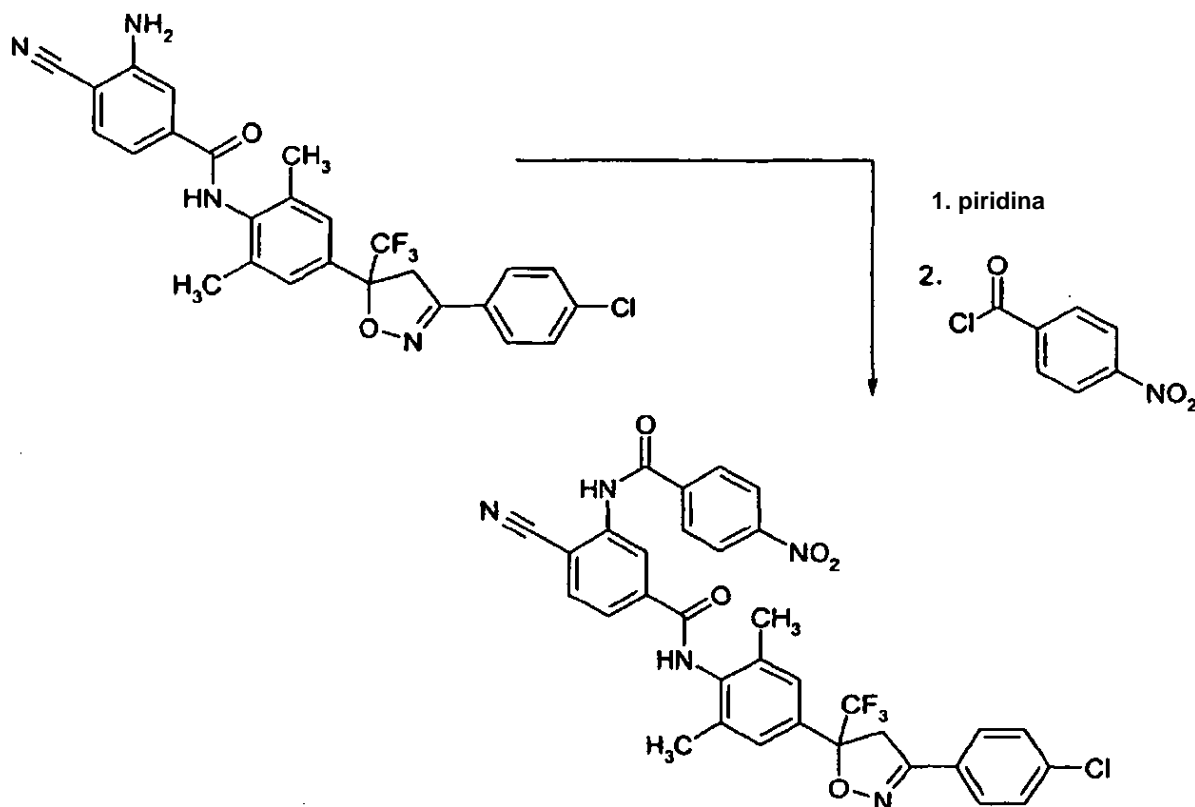
Se disolvió 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-fenil]-benzamida (6 g, 15,3 mmol) (Ejemplo 14) se disolvió en una mezcla de 1,2-dimetoxietano (22 ml) y tetrahidrofurano (22 ml) en un vial de microondas. Después, a 0° C en una atmósfera de argón, se añadieron 2-bromo-3,3,3-trifluoro-propeno (3,20 ml, 30,6 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) ($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) (0,32 g, 0,46 mmol) y trifenilfosfina (0,6 g, 2,29 mmol). Finalmente, se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio (2 M) (30 ml) a 0 °C en una atmósfera de argón. El vial se selló y se calentó a 130 °C durante 10 minutos en un horno de microondas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se dejó concentrarse. El residuo se suspendió en acetato de etilo (500 ml) y se filtró a través de un lecho de Celite®. El filtrado se lavó dos veces con agua (500 ml). Las fases acuosas se extrajeron con acetato de etilo (500 ml). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. Se purificó el residuo por cromatografía en columna en gel de sílice (eluyente: ciclohexano/acetato de etilo 2:1) dando 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dimetil-4-(1-trifluorometil-vinil)-fenil]-benzamida (4,47 g, rendimiento del 81 %) que se usó sin purificación adicional. CL/EM (Procedimiento A): 360 (MH+); TR: 1,82.

Ejemplo 16: preparación de 3-amino-*N*-{4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenil}-4-ciano-benzamida

Se disolvieron oxima de 4-cloro-benzaldehído (6,64 g, 42,70 mmol) y *N*-clorosuccinimida ("NCS") (5,70 g, 42,70 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (40 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 90 minutos. Se añadió una solución de 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dimetil-4-(1-trifluorometil-vinil)-fenil]-benzamida (4,4 g, 12,20 mmol) (Ejemplo 15) y trietilamina (5,95 ml, 0,66 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (40 ml) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla de reacción se diluyó con agua (500 ml) y acetato de etilo (500 ml) y las fases se separaron. La fase orgánica se lavó dos veces con agua y las fases acuosas se extrajeron una vez con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron.

Se purificó el residuo por cromatografía en columna en gel de sílice (eluyente: ciclohexano/acetato de etilo 3:1) dando 3-amino-*N*-{4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenil}-4-ciano-benzamida (3,67 g, rendimiento del 59 %). CL/EM (Procedimiento A): 513 (MH⁺); TR: 2,04. RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 7,62 (m, 3H), 7,45 (d, 1H), 7,40 (m, 2H), 7,36 (s, 2H), 7,31 (s, 1H), 7,18 (d, 1H), 4,63 (s, 2H), 4,08 (d, 1H), 3,76 (d, 1H), 2,30 (s, 6H) ppm.

Ejemplo P1: preparación de *N*-{4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenil}-4-ciano-3-(4-nitro-benzoilamino)-benzamida (Compuesto N.º A1 de la Tabla A)



A una solución de 3-amino-*N*-{4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenil}-4-ciano-benzamida (0,144 mg, 0,77 mmol) (Ejemplo 16) en tetrahidrofurano (4 ml) se añadió piridina (0,128 ml, 1,50 mmol). Se añadió cloruro de 4-nitro-benzoilo (0,144 g, 0,77 mmol) en agitación vigorosa. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 2 horas. Se añadió carbonato de sodio hidrógeno acuoso (saturado) y las fases se separaron. Se extrajo la fase acuosa dos veces con acetato de etilo. Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. Se purificó el residuo por cromatografía en columna en gel de sílice (eluyente: proporción de ciclohexano/acetato de etilo 2:1) dando Compuesto N.º A1 de la Tabla A (0,323 g, rendimiento del 84 %). RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 9,03 (s, 1H), 8,71 (s, 1H), 8,39 (dd, 2H), 8,09 (dd, 2H), 7,90 (m, 2H), 7,83 (d, 1H), 7,62 (m, 2H), 7,41 (m, 2H), 7,38 (s, 2H), 4,06 (d, 1H), 3,77 (d, 1H), 2,32 (s, 6H) ppm.

Los siguientes compuestos se fabricaron usando un procedimiento análogo:

N-{4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenil}-4-ciano-3-(benzoilamino)-benzamida (Compuesto N.º A2 de Tabla A) (0,248 g, rendimiento del 70 %). RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 9,05 (s, 1H), 8,68 (s, 1H), 8,27 (s, 1H), 7,88 (dd, 2H), 7,83 (dd, 1H), 7,71 (d, 1H), 7,62 (m, 3H), 7,52 (m, 2H), 7,41 (m, 2H), 7,32 (s, 2H), 4,05 (d, 1H), 3,77 (d, 1H), 2,28 (s, 6H) ppm.

N-{4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenil}-4-ciano-3-(4-fluoro-benzoilamino)-benzamida (Compuesto N.º A3 de Tabla A) (0,349 g, rendimiento del 94 %). RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz): 9,17 (s, 1H), 8,50 (s, 1H), 8,12 (m, 2H), 7,98 (m, 2H), 7,90 (m, 1H), 7,82 (m, 2H), 7,62 (m, 2H), 7,41 (m, 3H), 7,26 (m, 1H), 7,18 (m, 2H), 4,07 (d, 1H), 3,77 (d, 1H), 2,36 (s, 6H) ppm.

Ejemplo P2: procedimiento general para preparar los compuestos de la invención en paralelo

Este procedimiento general se usó preparando un número de compuestos (Compuesto N.º A4 a A21 de Tabla A) en paralelo.

5 La solución A se preparó disolviendo el derivado amino (0,65 mmol), 3-amino-*N*-{4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenil}-4-ciano-benzamida para Compuesto N.º A4 a A21 de Tabla A (Ejemplo 16), en tolueno (7,8 ml).

La solución B se preparó disolviendo el cloruro ácido (1 mol), por ejemplo cloruro de 2-fluorobenzoilo para Compuesto N.º A4 de Tabla A, en tolueno (8 ml).

10 La Solución A (0,3 ml, 25 µmol) se puso en un pocillo y se añadieron sucesivamente la solución B (0,4 ml, 50 µmol) y la diisopropiltilamina (base de Hunig) (30 µl, 150 µmol). La mezcla se calentó a 55 °C durante 16 horas. Después la mezcla se diluyó con acetonitrilo (0,6 ml) y se usó una muestra para el análisis de CL-EM. La mezcla que queda se diluyó adicionalmente con acetonitrilo/dimetilformamida (4:1, 0,8 ml) y se purificó por HPLC dando el compuesto deseado.

Los procedimientos siguientes se usaron para análisis de CL-EM:

15 Procedimiento **A**: (Agilent HP 1100 HPLC) con las siguientes condiciones de gradiente de HPLC (Disolvente A: 0,05 % de ácido fórmico en agua; Disolvente B: 0,04 % de ácido fórmico en acetonitrilo/metanol (4:1)).

Tiempo (minutos)	A (%)	B (%)	Caudal (ml/min)
0	95	5	1,7
2,0	0	100	1,7
2,8	0	100	1,7
2,9	95	5	1,7
3,1	95	5	1,7

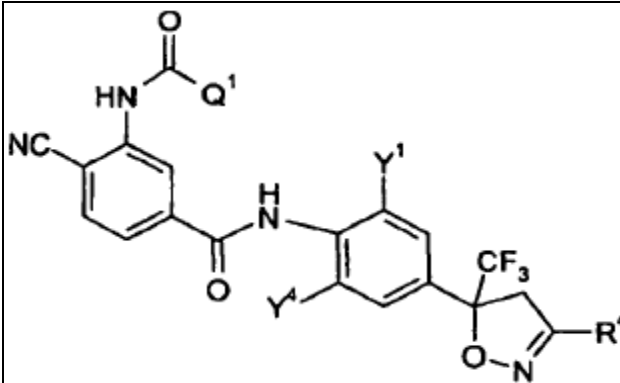
20 Tipo de columna: Phenomenex Gemini C18; longitud de columna: 30 mm; diámetro interno de columna: 3 mm; tamaño de partícula: 3 micrómetros; temperatura: 60 °C.

Procedimiento **B**: (Agilent Serie 1100^a) con las siguientes condiciones de gradiente de HPLC (Disolvente A: 0,1 % de ácido fórmico en agua/acetonitrilo (9:1); Disolvente B: 0,1 % de ácido fórmico en acetonitrilo; Disolvente C: ácido fórmico al 0,1 % en agua; Disolvente D: ácido fórmico al 0,1 % en agua).

Tiempo (minutos)	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	Caudal (ml/min)
0	90	10	0	0	1,7
2,5	0	100	0	0	1,7
2,8	0	100	0	0	1,7
2,9	90	10	0	0	1,7

25 Tipo de columna: Water atlantis dc18; longitud de columna: 20 mm; diámetro interno de columna: 3 mm; tamaño de partícula: 3 micrómetros; temperatura: 40 °C.

Tabla A: Compuestos de fórmula (Ia):

							
Compuesto N,º:	Q ¹	Y ¹	Y ⁴	R ⁴	TR (min)	MH ⁺	Procedimiento de CL/EM
A1	4-nitrofenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,13	662/664	A
A2	fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,13	617/619	A
A3	4-fluoro-fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,14	635/637	A
A4	2-fluoro-fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,2	635,1	B
A5	2-metil-fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,2	631,2	B
A6	2-cloro-fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,2	651,1	B
A7	4-ciano-fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,1	642,1	B
A8	2-metil-tio-4-trifluoro-metil-fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,3	731,1	B
A9	5-cloro-2-fluoro-fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,3	669,1	B
A10	2-cloro-4-nitro-fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,2	696,1	B
A11	furan-2-il-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,1	607,1	B
A12	4-trifluoro-metoxi-fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,3	701,1	B
A13	4-fluoro-3-trifluoro-metil-fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,3	703,1	B

(continuación)

14	4-trifluoro- metil- fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,2	685,1	B
A15	2-trifluoro- metoxi- fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,2	701,1	B
A16	2-trifluoro- metil- fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,2	685,1	B
A17	2-cloro-4-fluoro- fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,2	669,1	B
A18	4-metil- tiadiazol-5- il-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,1	639,1	B
A19	2,3-difluoro-fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,18	653,1	B
A20	4-metoxi- carbonil- fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,1	675,2	B
A21	2-fluoro-5- trifluoro-metil- fenil-	Me	Me	4-cloro-fenil-	2,3	703,1	B

Ejemplos biológicos

Este ejemplo ilustra las propiedades plaguicidas/insecticidas de compuestos de fórmula (I). Las pruebas se llevaron a cabo como sigue:

5 ***Spodoptera littoralis* (gusano gris del tabaco):**

Se situaron discos de hoja de algodón en agar en una placa de microvaloración de 24 pocillos y se pulverizaron con soluciones de ensayo a una velocidad de aplicación de 200 ppm. Después de secar, los discos de hojas se infestaron con larvas de 5 L1. Las muestras se revisaron en mortalidad, comportamiento de alimentación y regulación del crecimiento 3 días después del tratamiento (DAT).

10 Los siguientes compuestos dieron al menos control del 80 % de *Spodoptera littoralis*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A10, A13, A17, A19.

***Heliothis virescens* (gusano cogollero):**

15 Se dejaron huevos (0-24 horas de edad) en placa de microvaloración de 24 pocillos en dieta artificial y se trataron con soluciones de ensayo a una velocidad de solicitud de 200 ppm (18 ppm de concentración en pocillos) pipeteando.

Después de un periodo de incubación de 4 días, las muestras se revisaron en mortalidad de huevos, mortalidad de larvas y regulación del crecimiento.

Los siguientes compuestos dieron al menos control del 80 % de *Heliothis virescens*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A9, A10, A11, A12, A14, A17, A18, A19, A21.

***Plutella xylostella* (polilla de las coles):**

- 5 Se trató placa de microvaloración de 24 pocillos (MTP) con dieta artificial con soluciones de ensayo a una velocidad de aplicación de 200 ppm (18 ppm de concentración en pocillos) pipeteando. Después de secar, las MTP se infectaron con larvas L2 (7-12 por pocillo). Después de un periodo de incubación de 6 días, las muestras se revisaron en mortalidad de larvas y regulación del crecimiento. Los siguientes compuestos dieron al menos control del 80 % de *Plutella xylostella*: A1, A2, A3, A5, A6, A7, A10, A17, A18, A19.

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

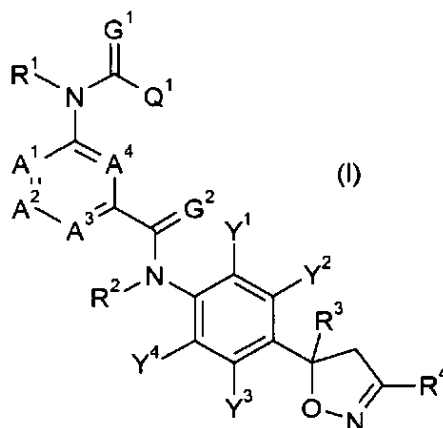
- 10 Se trató placa de microvaloración de 24 pocillos (MTP) con dieta artificial con soluciones de ensayo a una velocidad de aplicación de 200 ppm (18 ppm de concentración en pocillos) pipeteando. Después de secar, las MTP se infectaron con larvas L2 (6-10 por pocillo). Después de un periodo de incubación de 5 días, las muestras se revisaron en mortalidad de larvas y regulación del crecimiento.

- 15 Los siguientes compuestos dieron al menos control del 80 % de *Diabrotica balteata*: A1, A2, A3, A5, A15, A16, A18, A19.

Compuestos N.^{os} A8 y A20 de la Tabla A se probaron usando los mismos protocolos y mostraron poco o ningún daño a los organismos de ensayo según las condiciones de ensayo.

REIVINDICACIONES

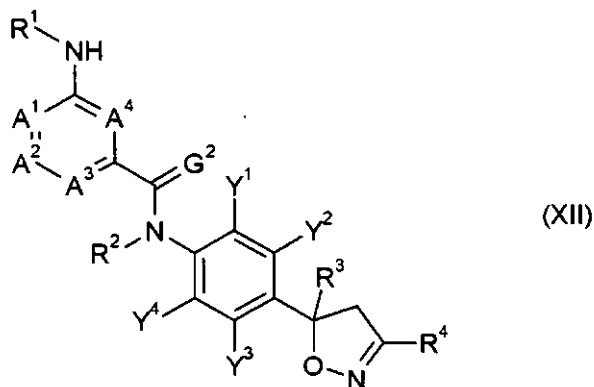
1. Un compuesto de fórmula (I)



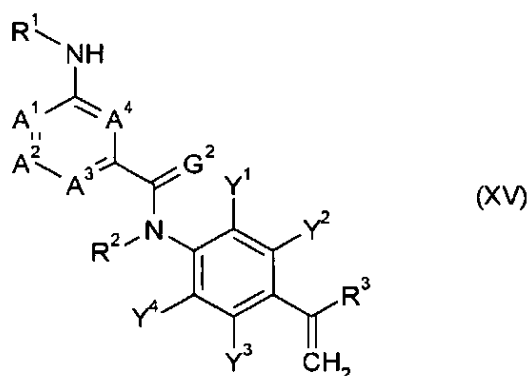
en la que

- 5 A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son independientemente unos de otros C-R⁵, C-R⁶, con la condición de que al menos uno de A^1 , A^2 , A^3 y A^4 sea C-R⁵;
- G^1 y G^2 son independientemente el uno del otro oxígeno o azufre;
- R^1 y R^2 son independientemente el uno del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alquilcarbonilo C₁-C₄;
- 10 R^3 es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquil C₁-C₄-, alcoxi C₁-C₄-alquil-C₁-C₄-, haloalcoxi C₁-C₄-alquil-C₁-C₄-, alquiltio C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, haloalquiltio C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, cicloalquilo C₃-C₈, halocicloalquilo C₃-C₈, fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁷, que pueden ser el mismo o diferentes, 2-naftilo o 2-naftilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁷, que pueden ser el mismo o diferentes, o heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁷, que pueden ser el mismo o diferentes; R^4 es hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquil C₁-C₄-, alcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, haloalcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, alquiltio C₁-C₄-alquil-C₁-C₄-, haloalquiltio C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, alquilsulfinilo C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, haloalquilsulfinilo C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, alquilsulfinilo C₁-C₄-, haloalquilsulfinilo C₁-C₄-, cicloalquilo C₃-C₈, halocicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, haloalquiltio C₁-C₆, alquilsulfinilo C₁-C₆, haloalquilsulfinilo C₁-C₆, alquilsulfonylo C₁-C₆, haloalquilsulfonylo C₁-C₆, *N,N*-dialquilamino (C₁C₆), fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁸, que pueden ser el mismo o diferentes, o heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁸, que pueden ser el mismo o diferentes; cada uno de R⁵ es independientemente ciano, tiocianato, aminotiocarbonilo, *N*-alquil-C₁-C₄-aminotiocarbonilo o *N,N*-di-alquil C₁-C₄-aminotiocarbonilo;
- 15 cada R⁶ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄;
- 25 Q¹ es arilo o arilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁹, que pueden ser el mismo o diferentes, o Q¹ es heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁹, que pueden ser el mismo o diferentes; Y¹ e Y⁴ son independientemente uno del otro hidrógeno, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquil C₁-C₄-, alquiltio C₁-C₃, haloalquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, haloalquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonylo C₁-C₃ o haloalquilsulfonylo C₁-C₃;
- Y² e Y³ son independientemente unos de otros hidrógeno, halógeno o alquilo C₁-C₄; y
- 30 cada R⁷, R⁸ y R⁹ es independientemente ciano, nitro, hidroxilo, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, haloalqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, haloalquino C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquiltio C₁-C₃, haloalquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, haloalquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonylo C₁-C₃, haloalquilsulfonylo C₁-C₃, alquilamino C₁-C₄, di-(alquilo C₁-C₄)amino, alquilcarbonilo C₁-C₄, alquilcarboniloxi C₁-C₄, alcoxycarbonilo C₁-C₄, alquilcarbonilamino C₁-C₄ o fenilo; o una sal o *N*-óxido del mismo.
- 35 2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que G¹ es oxígeno.
3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el que G² es oxígeno.

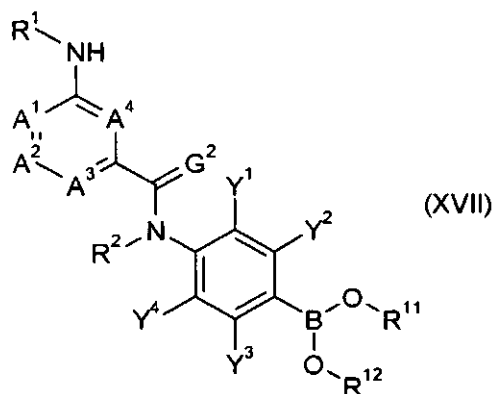
4. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que R¹ es hidrógeno, metilo, etilo o acetilo.
5. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que R² es hidrógeno, metilo, etilo o acetilo.
- 5 6. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que R³ es alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, fenilo o fenilo sustituido con uno o más de los cinco sustituyentes R⁷, que pueden ser el mismo o diferentes.
- 10 7. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que R⁴ es alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁸, que pueden ser el mismo o diferentes, o heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁸, que pueden ser el mismo o diferentes.
8. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que cada uno de R⁵ es independientemente ciano, tiocianato o aminotiocarbonilo.
9. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que cada uno de R⁶ es independientemente hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo o metoxi.
- 15 10. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en la que Q¹ es arilo o arilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁹, que pueden ser el mismo o diferentes, o Q¹ es heteroarilo o heteroarilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁹, que pueden ser el mismo o diferentes.
11. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que Y¹ es ciano, halógeno, metilo, etilo, trifluorometilo o metoximetilo.
- 20 12. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en el que Y² es hidrógeno, cloro, fluoro o metilo.
13. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el que Y³ es hidrógeno, cloro, fluoro o metilo.
- 25 14. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en el que Y⁴ es ciano, halógeno, metilo, etilo o trifluorometilo.
15. Un compuesto de fórmula (XII):



en la que A¹, A², A³, A⁴, G², R¹, R², R³, R⁴, Y¹, Y², Y³ e Y⁴ son según se definen en la reivindicación 1; o una sal o un N-óxido del mismo; o un compuesto de fórmula (XV)



en la que A¹, A², A³, A⁴, G², R¹, R², R³, Y¹, Y², Y³ e Y⁴ son según se definen en la reivindicación 1; o una sal de N-óxido del mismo; o un compuesto de fórmula (XVII)



5 en la que A¹, A², A³, A⁴, G², R¹, R², Y¹, Y², Y³ e Y⁴ son según se definen en reivindicación 1 y R¹¹ y R¹² son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆, o

R¹¹ y R¹² conjuntamente con los dos átomos de oxígeno y el átomo de boro a través de los que están conectados forman un anillo heterocíclico de siete miembros, que pueden estar opcionalmente sustituidos con uno a ocho grupos alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄; o una sal o N-óxido del mismo.

10 16. Un procedimiento de combatir o controlar insectos, ácaros, nemátodos o moluscos que comprende aplicar a una plaga, a un lugar de una plaga, o a una planta susceptible de ataque por una plaga una cantidad efectiva como insecticida, como acaricida, como nematicida o como molusquicida de un compuesto de fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

15 17. Una composición insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida que comprende una cantidad efectiva como insecticida, como acaricida, como nematicida o como molusquicida de un compuesto de fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.