

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 413 442**

51 Int. Cl.:

C07D 401/04 (2006.01)

A01N 43/56 (2006.01)

C07D 401/00 (2006.01)

C07D 233/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2005 E 05851952 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 1812421**

54 Título: **Insecticidas de antranilamida**

30 Prioridad:

18.11.2004 US 629120 P

10.06.2005 US 689414 P

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

16.07.2013

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)**

**1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DELAWARE 19898, US**

72 Inventor/es:

**LAHM, GEORGE, PHILIP;
SELBY, THOMAS, PAUL;
STEVENSON, THOMAS, MARTIN;
TAGGI, ANDREW, EDMUND y
BEREZNAK, JAMES, FRANCIS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 413 442 T3

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

DESCRIPCIÓN

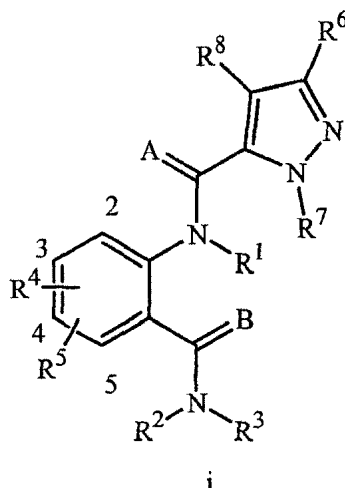
Insecticidas de antranilamida

La presente invención se refiere a ciertas antranilamidas, sus *N*-óxidos, sales y composiciones adecuados para usos agronómicos y no agronómicos, y a métodos no terapéuticos de su uso para controlar plagas de invertebrados tales como artrópodos en entornos agronómicos y no agronómicos.

Antecedentes de la invención

El control de plagas de invertebrados es extremadamente importante para conseguir una alta eficacia en los cultivos. El daño ocasionado por las plagas de invertebrados en los cultivos agronómicos en crecimiento y almacenados puede provocar una reducción significativa en la productividad y, por lo tanto, puede ocasionar un aumento de costes para el consumidor. También es importante el control de las plagas de invertebrados en silvicultura, cultivos de invernaderos, plantas ornamentales, cultivos de viveros, productos de fibra y alimentarios almacenados, ganadería, artículos domésticos, césped, productos de la madera, y la salud pública y de los animales. Muchos productos están disponibles en el mercado para estos fines, pero sigue existiendo la necesidad de nuevos compuestos que sean más eficaces, menos costosos, menos tóxicos, más seguros desde el punto de vista medioambiental o que tengan diferentes modos de acción.

La publicación de patente PCT WO 03/015518 describe derivados de ácido *N*-acil antranílico de Fórmula I como artropodocidas

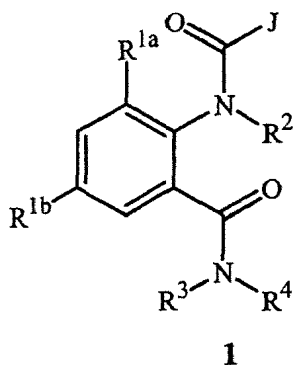


en la que, entre otros, A y B son independientemente O o S; R¹ es H, alquilo C₁-C₆, alcóxicarbonilo C₂-C₆ o alquilcarbonilo C₂-C₆; R² es H o alquilo C₁-C₆; y R³ es H o alquilo C₁-C₆ opcionalmente sustituido, alqueno C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆ o cicloalquilo C₃-C₆.

La SOLICITUD DE PATENTE PCT WO 03/024222 describe derivados de antranilamida y su uso contra plagas insecticidas.

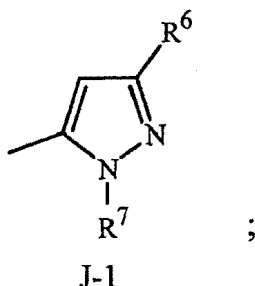
Compendio de la invención

La presente invención se refiere a compuestos de Fórmula 1, incluidas todas las formas geométricas y estereoisómeros, *N*-óxidos, y sus sales agronómicas y no agronómicas, composiciones agrícolas y no agrícolas que los contienen y su uso para controlar plagas de invertebrados:



en donde:

J es



R^{1a} es CH₃, F, Cl, Br o I;

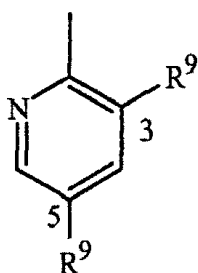
5 R^{1b} es H, CH₃, CF₃, CN, F, Cl, Br o I;

R² y R³ son H;

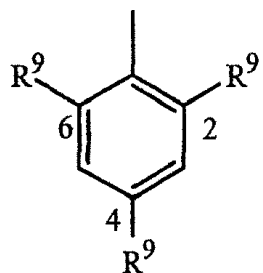
R⁴ es 2-oxetanilmetilo, 3-oxetanilmetilo o 3-oxetano, donde cada uno está opcionalmente sustituido con 1 a 2 CH₃;

R⁶ es Cl, Br, OCH₂CF₃ o CF₃; y

10 R⁷ es



o



;

y

cada R⁹ es independientemente H, CH₃, CF₃, CN o halógeno.

15 La presente invención provee además una composición que comprende un compuesto de Fórmula 1 y por lo menos un componente adicional del grupo que consiste en un tensioactivo, un diluyente sólido y un diluyente líquido, donde dicha composición además comprende opcionalmente por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional.

20 La presente invención también proporciona una composición para controlar una plaga de invertebrados que comprende una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de Fórmula 1 y por lo menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un diluyente sólido y un diluyente líquido, donde dicha composición comprende además opcionalmente una cantidad biológicamente eficaz de por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional.

25 La presente invención provee además una composición de pulverización para controlar una plaga de invertebrados que comprende una cantidad biológicamente activa de un compuesto de Fórmula 1 o la composición anteriormente descrita y un propulsor. La presente invención provee una composición de cebo para controlar una peste de invertebrados que comprende una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de Fórmula 1 o la composición anteriormente descrita, uno o más materiales alimenticios, opcionalmente un atrayente y opcionalmente un humectante.

30 Esta invención proporciona además un dispositivo trampa para controlar una plaga de invertebrados que comprende dicha composición de cebo y una carcasa adaptada para alojar a dicha composición de cebo, en el que la carcasa tiene al menos una abertura dimensionada para permitir que la plaga de invertebrados pase a través de la abertura de tal modo que la plaga de invertebrados pueda acceder a dicha composición de cebo desde una localización exterior a la carcasa, y en el que la carcasa se adapta además para que esté situada dentro o cerca del lugar de una potencial o conocida actividad para la plaga de invertebrados.

La presente invención también da a conocer un método no terapéutico para controlar una plaga de invertebrados que comprende poner en contacto la plaga de invertebrados o su entorno con una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de Fórmula 1 (p. ej., como una composición descrita en este documento). La presente invención también se refiere a dicho método no terapéutico en el que la plaga de invertebrados o su entorno se pone en contacto con una composición que comprende una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de Fórmula 1 y por lo menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un diluyente sólido y un diluyente líquido, donde dicha composición comprende además opcionalmente una cantidad biológicamente eficaz de por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional.

Detalles de la invención

Como se usa en este documento, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene", "contiene" o "que contiene", o cualquier otra variación de los mismos, se pretende que cubran una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, una composición, una mezcla, procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos que no está necesariamente limitada a solo aquellos elementos si no que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a dicha composición, mezcla, procedimiento, método, artículo o aparato. Además, a menos que se afirme expresamente lo contrario, "o" se refiere a una "o" inclusiva y no a una "o" exclusiva. Por ejemplo, una condición A o B se satisface por cualquiera de lo siguiente: A es verdadero (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es verdadero (o está presente), y tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

Asimismo, se pretende que los artículos indefinidos "un" y "uno(a)" que preceden a un elemento o componente de la invención no sean restrictivos con respecto al número de ejemplos (es decir, sucesos) del elemento o componente. Por lo tanto, "un" o "uno(a)" deberían leerse para incluir uno o al menos uno, y la forma singular de la palabra del elemento o componente también incluye el plural a menos que el número signifique obviamente que es singular.

El término "halógeno" incluye flúor, cloro, bromo o yodo.

Los compuestos de esta invención pueden existir como uno o más estereoisómeros. Los diversos estereoisómeros incluyen enantiómeros, diastereómeros, atropisómeros e isómeros geométricos. Un experto en la técnica apreciará que un estereoisómero puede ser más activo y/o puede mostrar efectos beneficiosos cuando está enriquecido con respecto al otro u otros estereoisómeros o cuando se separa del otro u otros estereoisómeros. Además, el experto sabe cómo separar, enriquecer y/o preparar de forma selectiva dichos estereoisómeros. Por consiguiente, la presente invención comprende compuestos seleccionados de la Fórmula 1, *N*-óxidos y sus sales agronómicas o no agronómicas adecuadas. Los compuestos de la invención pueden estar presentes como una mezcla de estereoisómeros, estereoisómeros individuales, o como una forma ópticamente activa.

Un experto en la técnica apreciará que no todos los heterociclos que contienen nitrógeno pueden formar *N*-óxidos, ya que el nitrógeno requiere un par de electrones disponible para la oxidación al óxido; un especialista en la técnica reconocerá qué heterociclos que contienen nitrógeno pueden formar *N*-óxidos. Un experto en la técnica también reconocerá que las aminas terciarias pueden formar *N*-óxidos. El experto en la técnica conoce los métodos sintéticos para la preparación de *N*-óxidos de heterociclos y aminas terciarias, incluida la oxidación de heterociclos y aminas terciarias con peroxiacidos tales como ácido peracético y *m*-cloroperbenzoico (MCPBA), peróxido de hidrógeno, alquil hidroperóxidos tales como *t*-butil hidroperóxido, perborato sódico y dioxiranos tales como dimetildioxano. Estos métodos para la preparación de *N*-óxidos se han descrito y revisado exhaustivamente en la bibliografía, véanse, por ejemplo: T. L. Gilchrist en *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 7, páginas 748-750, S. V. Ley, Ed., Pergamon Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, vol. 3, páginas 18-20, A. J. Boulton y A. McKillop, Eds., Pergamon Press; M. R. Grimmett y B. R. T. Keene en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 43, páginas 149-161, A. R. Katritzky, Ed., Academic Press; M. Tisler y B. Stanovnik en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 9, páginas. 285-291, A. R. Katritzky y A. J. Boulton, Eds., Academic Press; y G. W. H. Cheeseman y E. S. G. Werstiuk en *Advances in Heterocyclic Chemistry*, vol. 22, pág 390-392, A. R. Katritzky y A. J. Boulton, Eds., Academic Press.

Las sales de los compuestos de la invención incluyen sales de adición de ácidos con ácidos inorgánicos u orgánicos tales como ácido bromhídrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, sulfúrico, acético, butírico, fumárico, láctico, maleico, malónico, oxálico, propiónico, salicílico, tartárico, 4-toluenosulfónico o valérico. Las sales de los compuestos de la invención también incluyen las formadas con bases orgánicas (por ejemplo, piridina, amoniaco o trietilamina) o bases inorgánicas (por ejemplo, hidruros, hidróxidos o carbonatos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio o bario) cuando el compuesto contiene un grupo ácido tal como un ácido carboxílico o fenol.

Las realizaciones de la presente invención tal como se describen en el Compendio de la invención incluyen:

Realización 1d. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R^{1a} es CH₃, Cl, Br o I.

Realización 1e. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R^{1a} es CH₃ o Cl.

Realización 2e. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R^{1b} es CH₃, CF₃, CN, F, Cl, Br o I.

Realización 2F. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R^{1b} es CN, F, Cl, Br o I.

Realización 2G. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R^{1b} es Cl, Br o CN.

Realización 2H. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R^{1b} es Cl o Br.

Realización 2I. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R^{1b} es CN.

5 Realización 2J. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R^{1b} es distinto de H.

Realización 2K. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R^{1b} es distinto de CN.

Realización 8D. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R⁴ es 2-oxetanilmetilo.

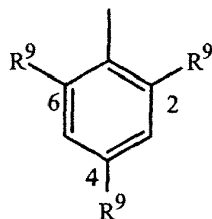
Realización 8E. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R⁴ es 3-oxetanilmetilo.

Realización 8F. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R⁴ es 3-oxetano.

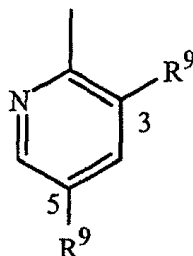
10 Realización 8H. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R⁴ es distinto de 2-oxetanilmetilo opcionalmente sustituido.

Realización 8I. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R⁴ es distinto de 3-oxetanilmetilo opcionalmente sustituido.

Realización 11C. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R⁷ es



Realización 12C. Un compuesto de Fórmula 1 en la que R⁷ es



15 Las realizaciones de la presente invención, incluidas las Realizaciones anteriormente mencionadas, como también cualquier otra realización descrita en la presente memoria, pueden combinarse en cualquier modo, y las descripciones de variables en las realizaciones pertenecen a los compuestos de Fórmula 1 pero también a los compuestos de partida y a los compuestos intermedios, incluidos los compuestos de Fórmula 10, útiles para preparar los compuestos de Fórmula 1. Además, las realizaciones de la presente invención, incluidas las Realizaciones anteriormente mencionadas como también cualquier otra realización descrita en esta memoria, y cualquiera de sus combinaciones, pertenecen a las composiciones, mezclas y métodos de la presente invención que pueden comprender los compuestos descritos en dicha realización y cualquiera de sus combinaciones.

Las realizaciones específicas incluyen compuestos de Fórmula 1 seleccionados del grupo que consiste en:

25 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[2,4-dicloro-6-[[2-oxetanilmetil]amino]carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida;

3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[[2-oxetanilmetil]amino]carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida;

3-cloro-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[2,4-dicloro-6-[[2-oxetanilmetil]amino]carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida;

1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[[2-oxetanilmetil]amino]carbonil]fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-5-carboxamida;
y

30 3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[[2-oxetanilmetil]amino]carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida.

Otras formas de realización específicas incluyen cualquier combinación de los compuestos de la fórmula 1 seleccionados del grupo inmediatamente anterior.

5 Cabe destacar también que las realizaciones de la presente invención son composiciones que comprenden un compuesto de cualquiera de las Realizaciones precedentes, como también cualquier otras realizaciones descritas en la presente memoria, y cualquiera de sus combinaciones, y por lo menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un diluyente sólido y un diluyente líquido, donde dicha composición comprende además opcionalmente por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional.

10 Cabe destacar también que las realizaciones de la presente invención son composiciones para controlar una plaga de invertebrados, que comprenden una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de cualquiera de las Realizaciones precedentes, como también cualquier otra realización descrita en la presente memoria, y cualquiera de sus combinaciones, y por lo menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un diluyente sólido y un diluyente líquido, donde dicha composición comprende además opcionalmente una cantidad biológicamente eficaz de por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional. Las realizaciones de la invención incluyen además métodos no terapéuticos para controlar una plaga de invertebrados, que comprenden poner en contacto la plaga de invertebrados o su entorno con una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de cualquiera de las Realizaciones precedentes, como también cualquiera otra realización descrita en la presente memoria, y cualquiera de sus combinaciones (p. ej., como una composición descrita en la presente memoria).

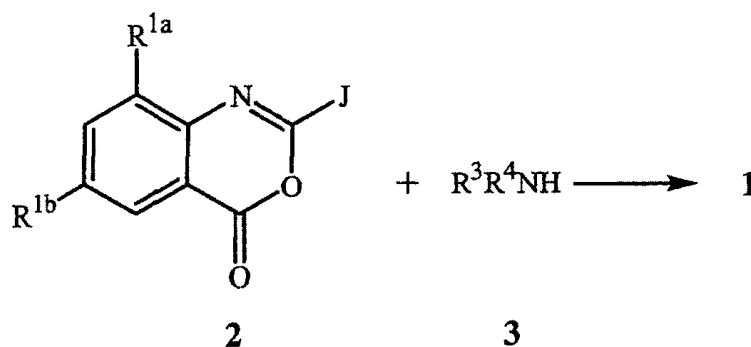
15 Las realizaciones de la invención pueden además incluir una composición que comprende un compuesto de cualquiera de las Realizaciones precedentes, como también cualquier otra realización descrita en esta memoria, y cualquiera de sus combinaciones, en la forma de empapado de una formulación líquida en el suelo. Las realizaciones de la invención incluyen además métodos para controlar una plaga de invertebrados, que comprenden poner en contacto el suelo con una composición líquida tal como un empapado para el suelo que comprende una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de cualquiera de las Realizaciones precedentes, como también cualquier otra realización descrita en la presente memoria, y cualquiera de sus combinaciones.

20 Las realizaciones de la invención incluyen además una composición de pulverización para controlar una plaga de invertebrados, que comprende una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de cualquiera de las Realizaciones precedentes, como también cualquier otra realización descrita en la presente memoria, y cualquiera de sus combinaciones, y un propulsor. Las realizaciones de la invención incluyen además una composición de cebo para controlar una plaga de invertebrados, que comprende una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de cualquiera de las Realizaciones precedentes, como también cualquier otra realización descrita en la presente memoria, y cualquiera de sus combinaciones, uno o más materiales alimentarios, opcionalmente un atrayente y opcionalmente un humectante. Las realizaciones de la invención también incluyen un dispositivo para controlar una plaga de invertebrados que comprende dicha composición de cebo y una carcasa adaptada que aloja dicha composición de cebo, en el que la carcasa tiene al menos una abertura dimensionada para permitir que la plaga de invertebrados pase a través de la abertura de tal modo que la plaga de invertebrados tenga acceso a dicha composición de cebo desde una posición exterior a la carcasa, y en el que la carcasa se adapta además para situarse dentro o cerca de un lugar de potencial o conocida actividad para la plaga de invertebrados.

25 Los compuestos de Fórmula 1 se pueden preparar mediante uno o más de los siguientes métodos y variaciones como se describe en los Esquemas 1-8. Las definiciones de J, R^{1a}, R^{1b}, R², R³ y R⁴ en los compuestos de las Fórmulas 1-11 a continuación son como se definieron anteriormente en el Compendio de la invención. La Fórmula 3a es un subconjunto de la Fórmula 3, asimismo la Fórmula 10a es un subconjunto de la Fórmula 10, y la Fórmula 1a es un subconjunto de la Fórmula 1.

30 Los compuestos de la Fórmula 1 pueden prepararse por la reacción de benzoxazinonas de Fórmula 2 con aminas de Fórmula 3 como se señala en el Esquema 1.

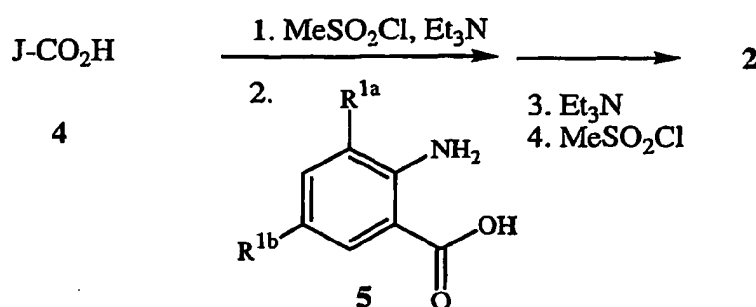
Esquema 1



La reacción puede llevarse a cabo pura o en una diversidad de disolventes adecuados que incluyen tetrahidrofurano, éter dietílico, diclorometano, cloroformo o alcoholes inferiores tales como metanol o etanol con temperaturas óptimas que oscilan entre temperatura ambiente y temperatura de reflujo del disolvente. La reacción general de benzoxazinonas con aminas para producir antranilamidas está bien documentada en la bibliografía química. Para una revisión de la química de benzoxazinonas, véase Jakobsen et al., *Bioorganic and Medicinal Chemistry* 2000, 8, 2095-2103 y referencias allí citadas. Véase además G. M. Coppola, *J. Heterocyclic Chemistry* 1999, 36, 563-588.

Las benzoxazinonas de la Fórmula 2 se pueden preparar por diversos métodos. Tres métodos que son especialmente útiles se detallan en los Esquemas 2-4. En el Esquema 2, se prepara directamente una benzoxazinona de Fórmula 2 por acoplamiento de un ácido carboxílico de Fórmula 4 con un ácido antranílico de Fórmula 5.

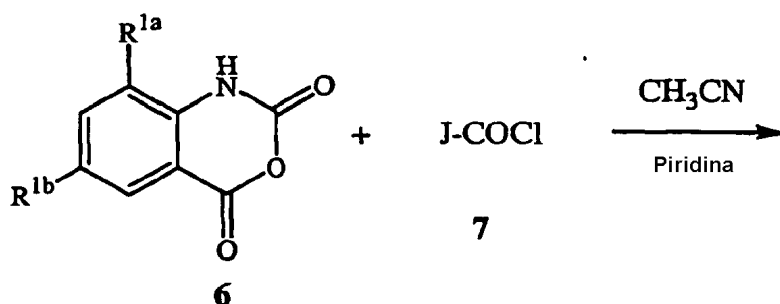
Esquema 2



Esto implica la adición secuencial de cloruro de metanosulfonylo en presencia de una amina terciaria tal como ácido pirazolcarboxílico de Fórmula 4, seguido de adición de ácido antranílico de Fórmula 5, seguido de una segunda adición de trietilamina y cloruro de metanosulfonylo. Este método proporciona generalmente buenos rendimientos de la benzoxazinona.

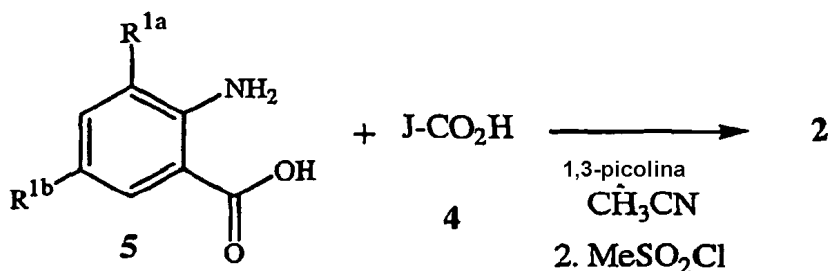
El Esquema 3 describe una preparación alternativa para benzoxazinonas de Fórmula 2 que implica el acoplamiento de un cloruro de ácido de Fórmula 7 con un anhídrido isoatoico de Fórmula 6 para dar directamente la benzoxazinona de Fórmula 2. Son adecuados disolventes tales como piridina o piridina/acetonitrilo para esta reacción. Los cloruros de ácido de fórmula 7 están disponibles a partir de los ácidos correspondientes de fórmula 4 mediante procedimientos conocidos tales como cloración con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo.

Esquema 3



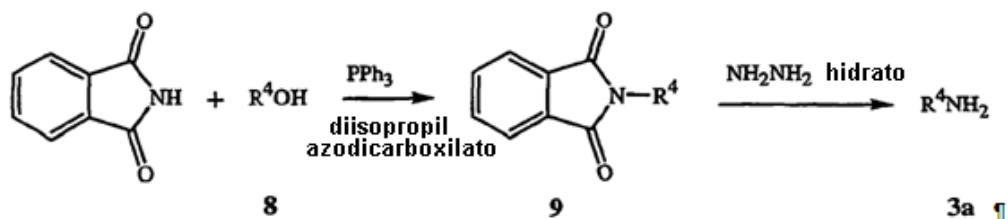
En el Esquema 4, se prepara directamente la benzoxazinona de Fórmula 2 por acoplamiento de un ácido carboxílico de Fórmula 4 con un ácido antranílico de Fórmula 5. Esto implica la adición secuencial de una base de piridina tal como 3-picolina a una mezcla del ácido pirazolcarboxílico de Fórmula 4 y el ácido antranílico de Fórmula 5, seguida de adición de cloruro de metanosulfonylo. Este método proporciona muy buenos rendimientos de la benzoxazinona. Para referencias adicionales relacionadas con la preparación de benzoxazinonas representativas de Fórmula 2, véanse las publicaciones de patentes PCT WO 2003/015519, 2004/011447 y 2004/067528. Los ácidos antranílicos de Fórmula 5 se comercializan o se preparan con una diversidad de métodos conocidos.

Esquema 4



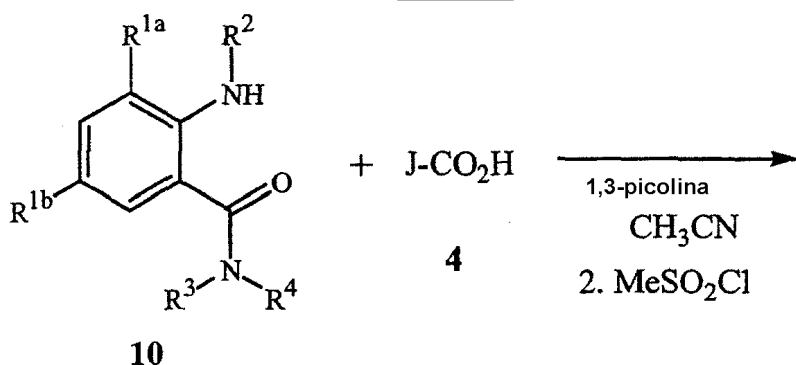
En el Esquema 1, cuando la amina de Fórmula 3 es una amina primaria (R^3 es H) y no se comercializa, por ejemplo, 2-oxetanilmetil amina, la amina de Fórmula 3 puede prepararse haciendo reaccionar el correspondiente alcohol de Fórmula 8 con ftalimida por la reacción de Mitsunobu para proporcionar un compuesto de Fórmula 9 (Esquema 5). El tratamiento con hidrato de hidrazina a alta temperatura en disolvente prótico tal como alcohol etílico proporciona la amina de Fórmula 3a. Para revisiones generales de una diversidad de métodos conocidos en la técnica para preparar aminas, véase Mitsunobu, O. Comprehensive Organic Synthesis; Trost, B. M., Fleming, I., Eds.; Pergamon: Oxford, 1991; Vol. 6, páginas 65-101. Para una revisión general que describa métodos para preparar aminas secundarias, véase Salvatore, R. N. et al. Tetrahedron 2001, 57, 7785-7811.

Esquema 5



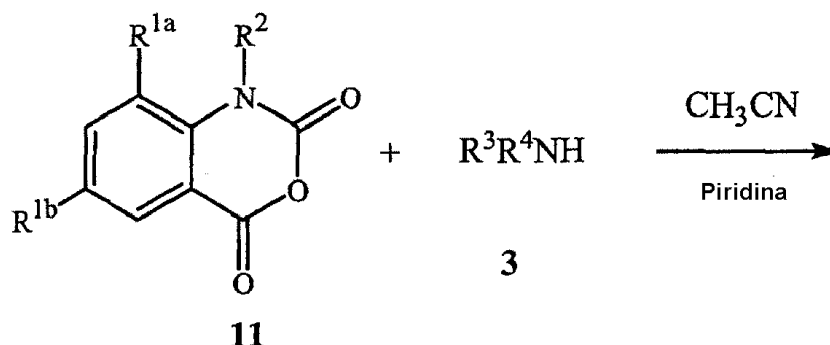
Un método alternativo para la preparación de los compuestos de Fórmula 1 se representa en el Esquema 6. En este proceso, se acopla una amida de Fórmula 10 directamente con un ácido de Fórmula 4 para producir la antranilamida de Fórmula 1. Este método implica la adición de dos o más equivalentes de una base de amina, tal como piridina o picolina, a un ácido de Fórmula 4 seguido de adición de haluro de sulfonilo tal como cloruro de metanosulfonilo. La amida de Fórmula 10 se añade luego, dando como resultado un acoplamiento directo para producir la antranilamida de Fórmula 1.

Esquema 6



Las amidas de Fórmula 10 pueden prepararse como se indica en el Esquema, por métodos conocidos que implican la reacción de la amina de Fórmula 3 con un anhídrido isatoico de Fórmula 11.

Esquema 8



Se reconoce que algunos reactivos y condiciones de reacción descritos anteriormente para preparar compuestos de Fórmula 1 pueden no ser compatibles con ciertas funcionalidades presentes en los intermedios. En estos casos, la incorporación de secuencias de protección/desprotección o interconversiones de grupos funcionales en la síntesis ayudará a obtener los productos deseados. El uso y elección de los grupos protectores será evidente para un experto en síntesis química (véase, por ejemplo, Greene, T. W.; Wuts, P. G. M. *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2^a ed.; Wiley: Nueva York, 1991). Un experto en la técnica reconocerá que, en algunos casos, después de la introducción de un reactivo dado como se representa en cualquier esquema individual, puede ser necesario realizar etapas sintéticas de rutina adicionales no descritas en detalle para completar la síntesis de los compuestos de Fórmula 1. Un experto en la técnica reconocerá también que puede ser necesario realizar una combinación de las etapas ilustradas en los esquemas anteriores en un orden distinto al que implica la secuencia particular presentada para preparar los compuestos de la Fórmula 1.

Un experto en la técnica reconocerá también que los compuestos de Fórmula 1 y los intermedios descritos en este documento pueden someterse a diversas reacciones electrófilas, nucleófilas, radicálicas, organometálicas, de oxidación y de reducción, para añadir sustituyentes o modificar los sustituyentes existentes.

Sin elaboración adicional, se cree que el experto en la técnica, usando la descripción anterior, puede utilizar la presente invención hasta su grado más completo. Por lo tanto, los siguientes Ejemplos se van a construir como meramente ilustrativos, y no limitantes de la descripción de ningún modo. Los espectros de RMN de ¹H se presentan en ppm de campo bajo el del tetrametilsilano; "s" significa singulete, "d" significa doblete, "t" significa triplete, "q" significa cuartete, "m" significa multiplete, "dd" significa doblete de dobletes, "dt" significa doblete de tripletes, "br s" significa singulete ancho y "br t" significa triplete ancho.

Ejemplo 1

Reparación de 3-bromo-*N*-[4-cloro-2-metil-6-[[2-(2-oxetanilmetil)amino]carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1*H*-pirazol-5-carboxamida

25 Etapa A: Preparación de 2-(2-oxetanilmetil)-1*H*-isoindol-1,3(2*H*)-diona

Se disolvieron 2-hidroxi-metiloxetano (0,250 g, 2,84 mmol), ftalimida (0,501 g, 3,4 mmol) y trifetilfosfina (0,892 g, 3,4 mmol) en tetrahidrofurano. Se añadió luego diisopropil azodicarboxilato (0,659 mL, 3,4 mmol) en aproximadamente 5 minutos, y la disolución se agitó a temperatura ambiente durante dos horas. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida y se purificó mediante cromatografía de líquidos a presión (gradiente de acetato de etilo/hexano) para dar el compuesto del título (0,485 g) en forma de un sólido amarillo ligero.

¹H NMR (CDCl₃) δ 7,86 (m, 2H), 7,72 (m, 2H), 5,06 (m, 1H), 4,62 (m, 2H), 4,08 (m, 1H), 3,92 (m, 1H), 2,73 (m, 1H), 2,54 (m, 1H).

Etapa B: Preparación de 3-bromo-*N*-[4-cloro-2-metil-6-[[2-(2-oxetanilmetil)amino]carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1*H*-pirazol-5-carboxamida

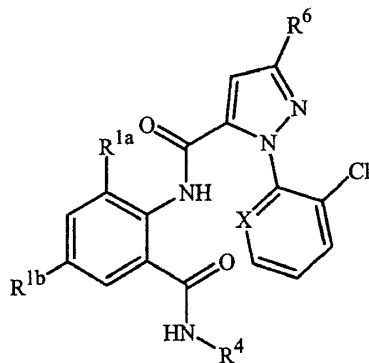
A una disolución de 2-(2-oxetanilmetil)-1*H*-isoindol-1,3(2*H*)-diona (es decir, el producto de la Etapa A) (0,150 g, 0,691 mmol) en etanol (10 ml) se le añadió hidrato de hidrazina (0,035 g, 0,691 mmol). La mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 16 horas. La mezcla resultante se filtró a través de un embudo de fritada de vidrio sinterizado directamente en un matraz que contenía una disolución de 2-[3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-1*H*-pirazol-5-il]-6-cloro-8-metil-4*H*-3,1-benzoxazin-4-ona (0,312 g, 0,691 mmol), preparada por el procedimiento descrito en la publicación PCT WO2003/015519, en diclorometano (10 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. La reacción se concentró a presión reducida y el producto bruto se purificó por cromatografía de líquidos a presión sobre gel de sílice (gradiente de elución con acetato de etilo-hexanos) para dar el compuesto del título, un compuesto de la presente invención, en forma de un sólido blanco (0,196 g), p.f. 95-97 °C.

^1H NMR (CDCl_3) δ 10,1 (br s, 1H), 8,43 (m 1H), 7,82 (m 1H), 7,35 (m 1H), 7,23 (m, 2H), 7,09 (br s, 1H), 6,84 (m 1H), 4,92 (m, 1H), 4,64 (m 1H), 4,44 (m, 1H), 3,67 (m, 1H), 3,53 (m, 1H), 2,65 (m, 1H), 2,41 (m, 1H), 2,14 (s, 3H).

Por los procedimientos descritos en esta memoria junto con métodos conocidos en la técnica, se pueden preparar los siguientes compuestos de las Tablas 1 y 2. En las Tablas se usan las siguientes abreviaturas que se muestran a continuación: CN significa ciano, 2-Cl-Ph significa 2-clorofenilo y 3-Cl-2-Py significa 3-cloro-2-piridinilo.

5

Tabla 1

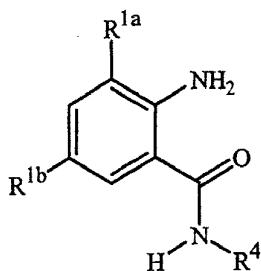


$\underline{\text{R}}^{1a}$	$\underline{\text{R}}^{1b}$	$\underline{\text{R}}^6$	$\underline{\text{X}}$	$\underline{\text{R}}^4$	$\underline{\text{R}}^{1a}$	$\underline{\text{R}}^{1b}$	$\underline{\text{R}}^6$	$\underline{\text{X}}$	$\underline{\text{R}}^4$
Me	Cl	CF_3	CH	(3-oxetanil)metilo	Me	Cl	CF_3	N	(3-oxetanil)metilo
Me	Cl	Br	CH	(3-oxetanil)metilo	Me	Cl	Br	N	(3-oxetanil)metilo
Me	Cl	Cl	CH	(3-oxetanil)metilo	Me	Cl	Cl	N	(3-oxetanil)metilo
Me	Br	CF_3	CH	(3-oxetanil)metilo	Me	Br	CF_3	N	(3-oxetanil)metilo
Me	Br	Br	CH	(3-oxetanil)metilo	Me	Br	Br	N	(3-oxetanil)metilo
Me	Br	Cl	CH	(3-oxetanil)metilo	Me	Br	Cl	N	(3-oxetanil)metilo
Me	CN	CF_3	CH	(3-oxetanil)metilo	Me	CN	CF_3	N	(3-oxetanil)metilo
Me	CN	Br	CH	(3-oxetanil)metilo	Me	CN	Br	N	(3-oxetanil)metilo
Me	CN	Cl	CH	(3-oxetanil)metilo	Me	CN	Cl	N	(3-oxetanil)metilo
Cl	Cl	CF_3	CH	(3-oxetanil)metilo	Cl	Cl	CF_3	N	(3-oxetanil)metilo
Cl	Cl	Br	CH	(3-oxetanil)metilo	Cl	Cl	Br	N	(3-oxetanil)metilo
Cl	Cl	Cl	CH	(3-oxetanil)metilo	Cl	Cl	Cl	N	(3-oxetanil)metilo
Br	Br	CF_3	CH	(3-oxetanil)metilo	Br	Br	CF_3	N	(3-oxetanil)metilo
Br	Br	Br	CH	(3-oxetanil)metilo	Br	Br	Br	N	(3-oxetanil)metilo
Br	Br	Cl	CH	(3-oxetanil)metilo	Br	Br	Cl	N	(3-oxetanil)metilo
Me	Cl	CF_3	CH	(2-oxetanil)metilo	Me	Cl	CF_3	N	(2-oxetanil)metilo
Me	Cl	Br	CH	(2-oxetanil)metilo	Me	Cl	Br	N	(2-oxetanil)metilo
Me	Cl	Cl	CH	(2-oxetanil)metilo	Me	Cl	Cl	N	(2-oxetanil)metilo
Me	Br	CF_3	CH	(2-oxetanil)metilo	Me	Br	CF_3	N	(2-oxetanil)metilo
Me	Br	Br	CH	(2-oxetanil)metilo	Me	Br	Br	N	(2-oxetanil)metilo
Me	Br	Cl	CH	(2-oxetanil)metilo	Me	Br	Cl	N	(2-oxetanil)metilo
Me	CN	CF_3	CH	(2-oxetanil)metilo	Me	CN	CF_3	N	(2-oxetanil)metilo
Me	CN	Br	CH	(2-oxetanil)metilo	Me	CN	Br	N	(2-oxetanil)metilo
Me	CN	Cl	CH	(2-oxetanil)metilo	Me	CN	Cl	N	(2-oxetanil)metilo
Cl	Cl	CF_3	CH	(2-oxetanil)metilo	Cl	Cl	CF_3	N	(2-oxetanil)metilo
Cl	Cl	Br	CH	(2-oxetanil)metilo	Cl	Cl	Br	N	(2-oxetanil)metilo

<u>R^{1a}</u>	<u>R^{1b}</u>	<u>R⁶</u>	<u>X</u>	<u>R⁴</u>	<u>R^{1a}</u>	<u>R^{1b}</u>	<u>R⁶</u>	<u>X</u>	<u>R⁴</u>
Cl	Cl	Cl	CH	(2-oxetanil)metilo	Cl	Cl	Cl	N	(2-oxetanil)metilo
Br	Br	CF ₃	CH	(2-oxetanil)metilo	Br	Br	CF ₃	N	(2-oxetanil)metilo
Br	Br	Br	CH	(2-oxetanil)metilo	Br	Br	Br	N	(2-oxetanil)metilo
Br	Br	Cl	CH	(2-oxetanil)metilo	Br	Br	Cl	N	(2-oxetanil)metilo
Me	Cl	CF ₃	CH	3-oxetanilo	Me	Cl	CF ₃	N	3-oxetanilo
Me	Cl	Br	CH	3-oxetanilo	Me	Cl	Br	N	3-oxetanilo
Me	Cl	Cl	CH	3-oxetanilo	Me	Cl	Cl	N	3-oxetanilo
Me	Br	CF ₃	CH	3-oxetanilo	Me	Br	CF ₃	N	3-oxetanilo
Me	Br	Br	CH	3-oxetanilo	Me	Br	Br	N	3-oxetanilo
Me	Br	Cl	CH	3-oxetanilo	Me	Br	Cl	N	3-oxetanilo
Me	CN	CF ₃	CH	3-oxetanilo	Me	CN	CF ₃	N	3-oxetanilo
Me	CN	Br	CH	3-oxetanilo	Me	CN	Br	N	3-oxetanilo
Me	CN	Cl	CH	3-oxetanilo	Me	CN	Cl	N	3-oxetanilo
Cl	Cl	CF ₃	CH	3-oxetanilo	Cl	Cl	CF ₃	N	3-oxetanilo
Cl	Cl	Br	CH	3-oxetanilo	Cl	Cl	Br	N	3-oxetanilo
Cl	Cl	Cl	CH	3-oxetanilo	Cl	Cl	Cl	N	3-oxetanilo
Br	Br	CF ₃	CH	3-oxetanilo	Br	Br	CF ₃	N	3-oxetanilo
Br	Br	Br	CH	3-oxetanilo	Br	Br	Br	N	3-oxetanilo
Br	Br	Cl	CH	3-oxetanilo	Br	Br	Cl	N	3-oxetanilo
Me	Cl	CF ₃	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Me	Cl	CF ₃	N	3-(3-metiloxetanilo)
Me	Cl	Br	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Me	Cl	Br	N	3-(3-metiloxetanilo)
Me	Cl	Cl	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Me	Cl	Cl	N	3-(3-metiloxetanilo)
Me	Br	CF ₃	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Me	Br	CF ₃	N	3-(3-metiloxetanilo)
Me	Br	Br	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Me	Br	Br	N	3-(3-metiloxetanilo)
Me	Br	Cl	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Me	Br	Cl	N	3-(3-metiloxetanilo)
Me	CN	CF ₃	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Me	CN	CF ₃	N	3-(3-metiloxetanilo)
Me	CN	Br	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Me	CN	Br	N	3-(3-metiloxetanilo)
Me	CN	Cl	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Me	CN	Cl	N	3-(3-metiloxetanilo)
Cl	Cl	CF ₃	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Cl	Cl	CF ₃	N	3-(3-metiloxetanilo)
Cl	Cl	Br	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Cl	Cl	Br	N	3-(3-metiloxetanilo)
Cl	Cl	Cl	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Cl	Cl	Cl	N	3-(3-metiloxetanilo)
Br	Br	CF ₃	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Br	Br	CF ₃	N	3-(3-metiloxetanilo)
Br	Br	Br	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Br	Br	Br	N	3-(3-metiloxetanilo)
Br	Br	Cl	CH	3-(3-metiloxetanilo)	Br	Br	Cl	N	3-(3-metiloxetanilo)

La Tabla 2 enumera amidas particulares de Fórmula 10, que de acuerdo con el método del Esquema 6 son útiles como intermedios para preparar compuestos de Fórmulas 1 y 1a.

Tabla 2



<u>R^{1a}</u>	<u>R^{1b}</u>	<u>R⁴ (p.f. °C)</u>	<u>R^{1a}</u>	<u>R^{1b}</u>	<u>R⁴ (p.f. °C)</u>
Me	Cl	(3-oxetanil)metilo	Me	Cl	(2-oxetanil)metilo
Me	Br	(3-oxetanil)metilo	Me	Br	(2-oxetanil)metilo
Me	CN	(3-oxetanil)metilo	Me	CN	(2-oxetanil)metilo
Cl	Cl	(3-oxetanil)metilo	Cl	Cl	(2-oxetanil)metilo
Br	Br	(3-oxetanil)metilo	Br	Br	(2-oxetanil)metilo
Me	Cl	3-oxetanilo	Me	Cl	3-(3-metiloxetanilo)
Me	Br	3-oxetanilo	Me	Br	3-(3-metiloxetanilo)
Me	CN	3-oxetanilo	Me	CN	3-(3-metiloxetanilo)
Cl	Cl	3-oxetanilo	Cl	Cl	3-(3-metiloxetanilo)
Br	Br	3-oxetanilo	Br	Br	3-(3-metiloxetanilo)

Formulación/Utilidad

5 Los compuestos de la presente invención pueden utilizarse en general como una formulación o una composición con un vehículo adecuado para usos agronómicos y no agronómicos que comprenden por lo menos uno de un diluyente líquido, un diluyente sólido o un tensioactivo. Los ingredientes de la formulación o composición se seleccionan para que sean coherentes con las propiedades físicas del ingrediente activo, modo de aplicación y factores medioambientales tales como tipo de tierra, humedad y temperatura. Las formulaciones útiles incluyen líquidos tales como soluciones (incluyendo concentrados emulsionables), suspensiones, emulsiones (incluyendo microemulsiones y/o suspoemulsiones) y similares, que opcionalmente pueden estar espesadas en geles. Las formulaciones útiles incluyen además sólidos tales como polvos, gránulos, aglomerados, comprimidos, películas (incluyendo tratamiento de semillas), y similares que pueden ser dispersables en agua ("humectables") o solubles en agua. El ingrediente activo puede estar (micro)encapsulado y formado además en una suspensión o formulación sólida; como alternativa, la formulación entera del ingrediente activo puede estar encapsulada (o "recubierta"). La encapsulación puede controlar o retrasar la liberación del ingrediente activo. Las composiciones de esta invención también pueden comprender opcionalmente nutrientes para plantas, por ejemplo un composición fertilizante que comprende al menos un nutriente para plantas seleccionado entre nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio, magnesio, hierro, cobre, boro, manganeso, zinc y molibdeno. Tienen interés las composiciones que comprenden al menos una composición fertilizante que comprende al menos un nutriente para plantas seleccionado entre nitrógeno, fósforo, potasio, azufre, calcio y magnesio. Las composiciones de la presente invención que comprenden además al menos un nutriente para plantas pueden estar en forma de líquidos o sólidos. Son de interés las formulaciones sólidas en

5 forma de gránulos, pequeñas barras o comprimidos. Las formulaciones sólidas que comprenden una composición fertilizante pueden prepararse mezclando el compuesto o composición de la presente invención con la composición fertilizante junto con los ingredientes de formulación y luego preparando la formulación por métodos tales como granulación o extrusión. Alternativamente, pueden prepararse formulaciones sólidas pulverizando una disolución o suspensión de un compuesto o composición de la presente invención en un disolvente volátil en una composición fertilizante previamente preparada en la forma de mezclas estables desde el punto de vista dimensional, p. ej., gránulos, pequeñas varillas o comprimidos, y luego evaporando el disolvente. Las formulaciones pulverizables pueden diluirse en medios adecuados y usarse en volúmenes de pulverización de aproximadamente uno a varios cientos de litros por hectárea. Las composiciones a alta concentración pueden usarse principalmente como intermedios para otras formulaciones.

10 Las formulaciones contendrán típicamente cantidades eficaces de ingrediente activo, diluyente y tensioactivo, dentro de los siguientes intervalos aproximados que constituyen hasta 100 por cien en peso.

	Porcentaje en Peso		
	<u>Ingrediente activo</u>	<u>Diluyente</u>	<u>Tensioactivo</u>
Gránulos, Comprimidos y Polvos Dispersables en Agua o Solubles en Agua.	0,001-90	0-99,999	0-15
Suspensiones, Emulsiones. Disoluciones (incluidos concentrados emulsionables)	1-50	40-99	0-50
Polvos de Espolvoreo	1-25	70-99	0-5
Gránulos y Bolitas	0,001-99	5-99,999	0-15
Composiciones de Alta Resistencia	90-99	0-10	0-2

15 Se describen diluyentes sólidos típicos en Watkins, *et al.*, Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers, 2ª Ed., Dorland Books, Caldwell, New Jersey. Los diluyentes líquidos típicos se describen en Marsden, Solvents Guide, 2ª Ed., Interscience, Nueva York, 1950. Los manuales McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, así como Sisely y Wood, Encyclopedia of Surface Active Agents, Chemical Publ. Co., Inc., Nueva York, 1964, mencionan tensioactivos y usos recomendados. Todas las formulaciones pueden contener cantidades menores de aditivos para reducir la espuma, el apelmazamiento, la corrosión, el crecimiento microbiológico y similares, o espesantes para aumentar la viscosidad.

20 Los tensioactivos incluyen, por ejemplo, alcoholes polietoxilados, alquilfenoles polietoxilados, ésteres de ácido graso de sorbitan polietoxilados, sulfosuccinatos de dialquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilbenceno, organosiliconas, *N,N*-dialquiltauratos, sulfonatos de lignina, condensados de naftaleno sulfonato formaldehído, policarboxilatos, ésteres de glicerol, copolímeros de bloque de polioxietileno/polioxipropileno, y alquilpoliglicósidos donde el número de unidades de glucosa, denominado grado de polimerización (D.P.), puede estar en el intervalo de 25 1 a 3 y las unidades de alquilo pueden estar en el intervalo de C₆-C₁₄ (véase Pure and Applied Chemistry 72, 1255-1264). Los diluyentes sólidos incluyen, por ejemplo, arcillas tales como bentonita, montmorilonita, atapulgita y caolín, almidón, azúcar, sílice, talco, tierra de diatomeas, urea, carbonato de calcio, carbonato y bicarbonato sódico, y sulfato sódico. Los diluyentes líquidos incluyen, por ejemplo, agua, *N,N*-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, *N*-alquilpirrolidona, etilenglicol, polipropilenglicol, parafinas, alquilbencenos, alquilnaftalenos, glicerina, triacetina, aceites de oliva, colza, linaza, tung, sésamo, maíz, coco, semilla de algodón, semilla de soja, semilla de colza y coco, ésteres de ácidos grasos, cetonas tales como ciclohexanona, 2-heptanona, isoforona y 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, acetatos y alcoholes tales como metanol, ciclohexanol, decanol y alcohol tetrahidrofurfurílico.

30 Las formulaciones útiles de esta invención también pueden contener materiales conocidos como adyuvantes de formulación incluyendo antiespumantes, formadores de película y tintes y son muy conocidos por los expertos en la técnica.

35 Los antiespumantes pueden incluir líquidos dispersables en agua que comprenden poliorganosiloxanos tales como Rhodorsil® 416. Los formadores de película pueden incluir poli(acetatos de vinilo), copolímeros de poli(acetato de vinilo), copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo, poli(alcoholes vinílicos), copolímeros de poli(alcohol vinílico) y ceras. Los tintes pueden incluir composiciones colorantes líquidas dispersables en agua tales como colorante rojo Pro-Ized®. Cualquier experto en la técnica apreciará que esto es una lista no exhaustiva de adyuvantes de formulación. Los ejemplos de adyuvantes de formulación adecuados incluyen los mencionados en este documento y los mencionados en McCutcheon's 2001, Volumen 2: Functional Materials, publicado por MC Publishing Company y la publicación PCT WO 03/024222.

Las disoluciones, que incluyen los concentrados emulsionables, pueden prepararse por simple mezcla de los ingredientes. Los polvos finos y polvos normales pueden prepararse por mezclado y, habitualmente, por molienda en un molino de martillos o molino de energía de fluidos. Las suspensiones se preparan habitualmente por molienda por vía húmeda; véase, por ejemplo, el documento U.S. 3.060.084. Los gránulos y las bolitas pueden prepararse por pulverización del material activo sobre vehículos granulares preformados o por técnicas de aglomeración. Véase Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, 4 de diciembre de 1967, páginas 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4ª Ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1963, páginas 8-57 y siguientes, y el documento WO 91/13546. Los aglomerados pueden prepararse como se describe en el documento U.S. 4,172,714. Los gránulos dispersables en agua y solubles en agua pueden prepararse como se muestra en los documentos U.S. 4.144.050, U.S. 3.920.442 y DE 3.246.493. Los comprimidos pueden prepararse como se muestra en los documentos U.S. 5.180.587, U.S. 5.232.701 y U.S. 5.208.030. Las películas pueden prepararse como se muestra en los documentos GB 2.095.558 y U.S. 3.299.566.

Para información adicional respecto a la técnica de la formulación, véanse T. S. Woods, "The Formulator's Toolbox - Product Forms for Modern Agriculture" en Pesticide Chemistry and Bioscience, The Food-Environment Challenge, T. Brooks y T. R. Roberts, Eds., Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, pág. 120-133. Véanse también el documento U.S. 3.235.361, de la Col. 6, línea 16 a la Col. 7, línea 19 y los Ejemplos 10-41; el documento U.S. 3.309.192, Col. 5, línea 43 a Col. 7, línea 62 y Ejemplos 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138-140, 162-164, 166, 167 y 169-182; el documento U.S. 2.891.855, Col. 3, línea 66 a Col. 5, línea 17 y Ejemplos 1-4; Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, páginas 81-96; Hance et al., Weed Control Handbook, 8ª Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989; y Developments in formulation technology, PJB Publications, Richmond, Reino Unido, 2000.

En los siguientes Ejemplos, todos los porcentajes están en peso y todas las formulaciones se preparan por las rutas convencionales. Los números de compuestos se refieren a los compuestos en la Tabla de índice A. Sin más elaboración, se cree que el experto en la técnica que use la descripción precedente podrá utilizar la presente invención en su mayor medida. Los Ejemplos siguientes se interpretan, por tanto, como meramente ilustrativos, y no limitantes de la descripción bajo ninguna forma en absoluto. Los porcentajes están en peso excepto cuando se indique otra cosa.

Ejemplo de referencia A

Polvo Humectable

Compuesto 1	65,0%
Dodecilfenol-polietilenglicol-éter	2,0%
Ligninsulfonato de sodio	4,0%
Silicoaluminato de sodio	6,0%
Montmorillonita (calcinada)	23,0%

Ejemplo de referencia B

30 Gránulo

Compuesto 2	10,0%
Gránulos de atapulgita (bajo contenido en materia volátil, 0,71/0,30 mm; Tamices U.S.S. N° 25-50)	90,0%

Ejemplo C

Bolita Extruida

Compuesto 5	25,0%
Sulfato de sodio anhidro	10,0%
Ligninsulfonato de calcio en bruto	5,0%
Alquilnaftalenosulfonato de sodio	1,0%
Bentonita de calcio/magnesio	59,0%

Ejemplo de referencia D

Concentrado Emulsionable

ES 2 413 442 T3

Compuesto 9	20,0%
Mezcla de sulfonatos de aceites solubles y éteres polioxietilénicos	10,0%
Isoforona	70,0%

Ejemplo de referencia E

Microemulsión

Compuesto 30	5,0%
Copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo	30,0%
Alquilpoliglicósido	30,0%
Monooleato de glicerilo	15,0%
Agua	20,0%

Ejemplo de referencia F

Tratamiento de semilla

Compuesto 31	20,00%
Copolímero de polivinilpirrolidona-acetato de vinilo	5,00%
Cera montana	5,00%
Ligninsulfonato de calcio	1,00%
Copolímeros de bloques de polioxietileno/polioxipropileno	1,00%
Alcohol estearílico (POE 20)	2,00%
Poliorganosilano	0,20%
Tinte de colorante rojo	0,05%
Agua	65,75%

5 Ejemplo de referencia G

Barra de fertilizante

Compuesto 35	2,50%
Copolímero de pirrolidona-estireno	4,80%
16-Etoxilato de triestirilfenilo	2,30%
Talco	0,80%
Almidón de maíz	5,00%
Fertilizante de liberación lenta Nitrophoska® Permanent 15-9-15 (BASF)	36,00%
Caolín	38,00%
Agua	10,60%

Los compuestos de esta invención se caracterizan por patrones metabólicos y/o residuales en suelo favorables y muestran actividad en el control de un espectro de plagas agronómicas y no agronómicas de invertebrados. Los compuestos de la presente invención se caracterizan también por aplicación sistemática a las hojas y/o al suelo favorable foliar en plantas que exhiben translocación para proteger el follaje y otras partes de la planta no directamente en contacto con las composiciones de control de plagas de invertebrados que comprenden los presentes compuestos. En el contexto de la presente descripción "control de plaga de invertebrados" significa la inhibición del desarrollo de plagas de invertebrados (lo que incluye mortalidad, reducción de alimentación y/o ruptura de apareamiento) y como consecuencia una reducción importante en la alimentación o una lesión a un cultivo agronómico o daño a una estructura en desarrollo, causados por la plaga de invertebrados; las expresiones relacionadas se definen análogamente.

El término "agronómico" se refiere a la producción de cultivos tales como para alimentos y fibras e incluye el cultivo de maíz, soja y otras leguminosas, arroz, cereal (por ejemplo, trigo, avena, cebada, centeno, arroz, maíz), hortalizas de hoja (por ejemplo, lechuga, col y otros cultivos de col), hortalizas de fruto (por ejemplo, tomates, pimiento, berenjena, repollos y cucurbitáceas), patatas, batatas, uvas, algodón, frutas de árbol (por ejemplo, frutos de pepitas, grano y cítricos), frutas pequeñas (bayas, guindas) y otros cultivos especiales (por ejemplo, colza, girasol, olivos). El término "agronómico" se refiere también a la producción de dichos cultivos que contienen material genético introducido por ingeniería genética (es decir, transgénicos) o modificados por mutagénesis para proveer rasgos ventajosos. Los ejemplos de dichos rasgos incluyen tolerancia a herbicidas, resistencia a plagas de fitófagos (p. ej., insectos, ácaros, áfidos, arañas, nemátodos, serpientes, hongos, bacterias y virus patógenos de plantas), mejor crecimiento de la planta, mayor tolerancia a condiciones de crecimiento adversas tales como altas y bajas temperaturas, poca o mucha humedad del suelo y alta salinidad, mayor producción de flores o frutos, mayor cosecha, maduración más rápida, calidad más alta y/o mayor valor nutricional del producto cosechado, y mejor almacenamiento o propiedades del proceso de los productos cosechados. Las plantas transgénicas se pueden modificar para expresar múltiples rasgos. Los ejemplos de plantas que contienen rasgos provistos por mutagénesis de ingeniería genética incluyen variedades de maíz, algodón, soja y patata que expresan una toxina de *Bacillus thuringiensis* insecticida tal como YIELD GUARD®, KNOCKOUT®, STARLINK®, BOLLGARD®, NuCOTN® y NEWLEAF®, y variedades tolerantes a los herbicidas de maíz, algodón, soja y colza tales como ROUNDUP READY®, LIBERTY LINK®, IMI®, STS® y CLEARFIELD®, como también cultivos que expresan N-acetiltransferasa (GAT) para proporcionar resistencia a herbicidas de glifosato, o cultivos que contienen el gen HRA para proveer herbicidas que inhiben la acetilactato sintasa (ALS).

El término "no agronómico" se refiere a otros cultivos hortícolas (p. ej., aplicaciones para invernaderos, viveros u ornamentales que no crecen en un campo), estructuras residenciales y comerciales en escenarios urbanos e industriales, césped sintético (comercial, golf, residencial, recreativo, etc.), productos de madera, productos almacenados, manejo de silvicultura y de vegetación, salud pública (humana) y salud animal (animales domésticos, mascotas, ganado, aves, animales no domésticos tales como animales salvajes). Por razones del espectro del control de plagas de invertebrados y por el interés económico, la protección por daños o accidentes en los cultivos agronómicos causados por las plagas de invertebrados mediante el control de las plagas de invertebrados son realizaciones de la invención.

Cuando se menciona en esta descripción, el término "plaga de invertebrados" incluye artrópodos, gasterópodos y nematodos de importancia económica como plagas. El término "artrópodo" incluye insectos, ácaros, arañas, escorpiones, ciempiés, milpiés, cochinillas y sínfilos. El término "gasterópodo" incluye caracoles, babosas y otros estilomatóforos. El término "nemátodo" incluye todos los helmintos, tales como: lombrices, gusanos del corazón y nematodos fitófagos (Nematoda), duelas (Tematoda), acantocéfalos y tenias (Cestoda). Los compuestos de la presente invención exhiben actividad contra un amplio espectro de plagas de invertebrados que se alimentan de plantas, frutos, tallos, raíces o semillas, y que habitan en el suelo o en entornos acuáticos, que son plagas de cultivos en crecimiento o almacenados, silvicultura, cultivos de invernadero, ornamentales, cultivos de viveros, alimentos almacenados y productos de fibra, ganado, hogareños, salud pública y salud animal. Los expertos en la técnica apreciarán que no todos los compuestos son igualmente eficaces contra todos los estadios de crecimiento de todas las plagas.

Las plagas agronómicas o no agronómicas incluyen huevos, larvas y adultos del orden Lepidoptera, tales como orugas militares, gusanos cortadores, gusanos medidores y heliotinos de la familia Noctuidae (p. ej., oruga militar tardía (*Spodoptera fugiperda* J. E. Smith), oruga militar de la remolacha (*Spodoptera exigua* Hübner), gusano cortador negro (*Agrotis ipsilon* Hufnagel), falso medidor del repollo (*Trichoplusia ni* Hübner), gusano del capullo del tabaco (*Heliothis virescens* Fabricius)); perforadores, barrenadores, gusanos del césped, gusanos de coníferas, gusanos de coles y polillas de la familia Pyralidae (p. ej., perforador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* Hübner), gusano de la naranja navel (*Amyelois transitella* Walker), oruga de la raíz del maíz (*Crambus caliginosellus* Clemens), gusano del césped (Pyralidae: *Crambinae*) como gusano peludo del césped (*Herpetogramma licarsisalis* Walker)); enrolladores de hojas, gusanos de los brotes, gusanos de las semillas, gusanos de las frutas de la familia Tortricidae (p. ej., polilla de la manzana (*Cydia pomonella* Linnaeus), polilla del racimo (*Endopiza viteana* Clemens), polilla fruta oriental (*Grapholita molesta* Busck)); y muchos otros lepidópteros importantes desde el punto de vista económico (p. ej., polilla del repollo (*Plutella xilostella* Linnaeus), gusano rosado (*Pectinophora gossypiella* Saunders), polilla gitana (*Lymantria dispar* Linnaeus)); huevos, ninfas y adultos del orden Blattodea incluidas cucarachas de las familias Blattellidae y Blattidae (p. ej., cucaracha oriental (*Blatta orientalis* Linnaeus), cucaracha asiática (*Blattella asahinai* Mizukubo), cucaracha alemana (*Blattella germanica* Linnaeus), cucaracha de banda marrón (*Supella longipalpa* Fabricius), cucaracha americana (*Periplaneta americana* Linnaeus), cucaracha de color castaño (*Periplaneta brunnea* Burmeister), cucaracha de Madeira (*Leucophaea maderae* Fabricius)), cucaracha café ahumada (*Periplaneta fuliginosa* Service), cucaracha australiana (*Periplaneta australasiae* Fabr.), cucaracha gris (*Nauphoeta cinerea* Olivier) y cucaracha lisa (*Symptloce pallens* Stephens)); huevos, larvas y adultos de alimentación foliar, alimentación de frutos, alimentación de raíz, alimentación de semillas y alimentación de tejido vesicular del orden Coleoptera que incluyen gorgojos de las familias Anthribidae, Bruchidae y Curculionidae (p. ej., gorgojo del algodón (*Anthonomus grandis* Boheman), gorgojo acuático del arroz (*Lissorhoptrus oryzophilus* Kuschel), gorgojo del trigo (*Sitophilus granarius* Linnaeus), gorgojo del arroz (*Sitophilus oryzae* Linnaeus)), gorgojo anual del pasto azul (*Listronotus maculicollis* Dietz), escarabajo del pasto azul (*Sphenophorus parvulus*

Gillenthal), escarabajo cazador de la hoja (*Sphenophorus venatus vestitus*), escarabajo de Denver (*Sphenophorus cicatristriatus* Fahraeus)); pulgillas, escarabajos del pepino, gusanos que se alimentan de raíces, escarabajos que se alimentan de hojas, escarabajos de la patata y minadores de la familia Chrysomelidae (por ejemplo, escarabajo de la patata de Colorado (*Leptinotarsa decemlineata* Say), gusano de la raíz del maíz occidental (*Diabrotica virgifera virgifera* LeConte)); gusanos blancos y otros escarabajos de la familia Scarabaeidae (p. ej., escarabajo japonés (*Popillia japonica* Newman), escarabajo oriental (*Anomala orientalis* Waterhouse), escarabajo enmascarado norteño (*Cyclocephala borealis* Arrow), escarabajo enmascarado sureño (*Cyclocephala immaculata* Olivier), escarabajo negro del césped (*Ataenius spretulus* Haldeman), escarabajo verde de junio (*Cotinis nitida* Linnaeus), escarabajo de jardín asiático (*Maladera castanea* Arrow), escarabajos de mayo/junio (*Phillophaga* spp.) y abejorro europeo (*Rhizotrogus majalis* Razoumowsky)); escarabajos de las alfombras de la familia Dermestidae; gusanos alambre de la familia Elateridae; escarabajos de la corteza de la familia Scolytidae y escarabajos de la harina de la familia Tenebrionidae. Además, las plagas agronómicas y no agronómicas incluyen: huevos, adultos y larvas del orden Dermoptera que incluyen tijeretas de la familia Forficulidae (por ejemplo, tijereta europea (*Forficula auricularia* Linnaeus), tijereta negra (*Chelisoche morio* Fabricius)); huevos, inmaduros, adultos y ninfas de los órdenes Hemiptera y Homoptera tales como chinches de plantas de la familia Miridae, cigarras de la familia Cicadidae, saltahojas (p. ej., *Empoasca* spp.) de la familia Cicadellidae, chicharritas de las familias Fulgoroidea y Delphacidae, membrácidos de la familia Membracidae, psílidos de la familia Psyllidae, moscas blancas de la familia Aleyrodidae, áfidos de la familia Aphididae, filoxeras de la familia Phylloxeridae, piojos harinosos de la familia Pseudococcidae, cochinitas de las familias Coccidae, Diaspididae y Margarodidae, insectos de encaje de la familia Tingidae, chinches hediondas de la familia Pentatomidae, chinches de los pastos (p. ej., chinche pequeña de los cereales (*Blissus leucopterus hirtus* Montandon) y chinche del sur (*Blissus insularis* Barber)) y otras chinches que se alimentan de las semillas de la familia Lygaeidae, chinches salivosas de la familia Cercopidae, chinches de la calabaza de la familia Coreidae, y chinches rojas y chinches tintóreas de la familia Pyrrhocoridae. También se incluyen huevos, larvas, ninfas y adultos del orden Acari (ácaros) tales como ácaros araña y ácaros rojos de la familia Tetranychidae (p. ej., ácaro rojo europeo (*Panonychus ulmi* Koch), ácaro araña de dos manchas (*Tetranychus urticae* Koch), ácaro McDaniel (*Tetranychus mcdanieli* McGregor)); ácaros planos de la familia Tenuipalpidae (p. ej., ácaro plano de los cítricos (*Brevipalpus lewisi* McGregor)); ácaros enroñadores y de las yemas de la familia Eriophyidae y otros ácaros de alimentación foliar, y ácaros importantes en la salud humana y animal, es decir, ácaros del polvo de la familia Epidermoptidae, ácaros foliculares de la familia Demodicidae, ácaros de los cereales de la familia Glycyphagidae, garrapatas del orden Ixodidae (p. ej., garrapata del venado (*Ixodes scapularis* Say), garrapata paralizante australiana (*Ixodes holocyclus* Neumann, garrapata americana del perro (*Dennacentor variabilis* Say), garrapata estrella solitaria (*Amblyomma americanum* Linnaeus)) y aradores de la sarna y ácaros que provocan prurito de las familias Psoroptidae, Pyemotidae y Sarcoptidae; huevos, adultos e inmaduros del orden Orthoptera, que incluyen langostas, saltamontes y grillos (p. ej., saltamontes migratorios (p. ej., *Melanoplus sanguinipes* Fabricius, *M. differentialis* Thomas), langostas americanas (p. ej., *Schistocerca americana* Drury), langosta del desierto (*Schistocerca gregaria* Forskal), langosta migratoria (*Locusta migratoria* Linnaeus), langosta de arbusto (*Zonocerus* spp.), grillo común (*Acheta domestica* Linnaeus), grillo topo (p. ej., grillos topo tawny (*Scapteriscus vicinus* Scudder) y grillo southern mole (*Scapteriscus borellii* Giglio-Tos)); huevos, adultos e inmaduros del orden Diptera, incluidos barrenadores de hojas, quirmómidos, moscas de la fruta (Tephritidae), moscas frit (p. ej., *Oscinella frit* Linnaeus), lombrices de tierra, moscas domésticas (p. ej., *Musca domestica* Linnaeus), moscas domésticas menores (p. ej., *Fannia canicularis* Linnaeus, *F. femoralis* Stein), moscas de los establos (p. ej., *Stomoxys calcitrans* Linnaeus), moscas de la cara, moscas del cuerno, moscas azules de la carne (p. ej., *Chrysomya* spp., *Phormia* spp.) y otras plagas de moscas muscoides, tábanos (p. ej., *Tabanus* spp.), estros (p. ej., *Gastrophilus* spp., *Oestrus* spp.), larvas que afectan al ganado (p. ej., *Hypoderma* spp.), tábanos (p. ej., *Chrysops* spp.), melófagos (p. ej., *Melophagus ovinus* Linnaeus) y otros Brachycera, mosquitos (p. ej., *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp.), moscas negras (p. ej., *Prosimulium* spp., *Simulium* spp.), quirmómidos mordedores, moscas de la arena, moscas sciaridae y otros Nematocera; huevos, inmaduros y adultos del orden Thysanoptera incluidos trips de la cebolla (*Thrips tabaci* Lindeman), trips de las flores (*Frankliniella* spp.) y otros trips de alimentación foliar; plagas de insectos del orden Hymenoptera incluidas hormigas (p. ej., hormiga roja carpintera (*Camponotus ferrugineus* Fabricius), hormiga negra carpintera (*Camponotus pennsylvanicus* De Geer), hormiga Faraón (*Monomorium pharaonis* Linnaeus), hormiga pequeña de fuego (*Wasmannia auropunctata* Roger), hormiga de fuego (*Solenopsis geminata* Fabricius), hormiga de fuego roja importada (*Solenopsis invicta* Buren), hormiga argentina (*Iridomyrmex humilis* Mayr), hormiga loca (*Paratrechina longicornis* Latreille), hormiga del pavimento (*Tetramorium caespitum* Linnaeus), hormiga del maizal (*Lasius alienus* Förster), hormiga olorosa doméstica (*Tapinoma sessile* Say), abejas (incluidas abejas carpinteras), avispones, véspulas, avispas y moscas de sierra (*Neodiprion* spp., *Cephus* spp.); plagas de insectos de la familia Formicidae incluyendo las hormigas carpinteras de la Florida (*Camponotus floridanus* Buckley), hormiga de patas blancas (*Technomyrmex albipes* fr. Smith), hormigas de cabeza grande (*Pheidole* sp.) y hormiga fantasma (*Tapinoma melanocephalum* Fabricius); plagas de insectos del orden Isoptera, incluidas termitas de las familias Termitidae (ex. *Macrotermes* sp.), Kalotermitidae (ex. *Cryptotermes* sp.) y Rhinotermitidae (ex. *Reticulitermes* sp., *Coptotermes* sp.), termita subterránea oriental (*Reticulitermes flavipes* Kollar), termita subterránea occidental (*Reticulitermes hesperus* Banks), termita subterránea de Formosa (*Coptotermes formosanus* Shiraki), termitas de la madera seca de la India Oriental (*Incisitermes immigrans* Snyder), termita de madera seca (*Cryptotermes brevis* Walker), termita de madera seca (*Incisitermes snyderi* Light), termita subterránea del sudeste (*Reticulitermes virginicus* Banks), termita de madera seca occidental (*Incisitermes minor* Hagen), termitas arbóreas tales como *Nasutitermes* sp. y otras termitas de importancia económica. plagas de insectos del orden Thysanura tales como pececillo de plata (*Lepisma saccharina* Linnaeus) e insecto de fuego (*Thermobia domestica* Packard); plagas de insectos del orden Mallophaga

e incluyendo piojos de la cabeza (*Pediculus humanus capitis* De Geer), piojos del cuerpo (*Pediculus humanus* Linnaeus), piojos del cuerpo del pollo (*Menacanthus stramineus* Nitzsch), piojo mordedor del perro (*Trichodectes canis* De Geer), piojo del plumón (*Goniocotes gallinae* De Geer), piojo del cuerpo de la oveja (*Bovicola ovis* Schrank), piojo del ganado de hocico corto (*Haematopinus eurysternus* Nitzsch), piojo del ganado de hocico largo (*Linognathus vituli* Linnaeus) y otros piojos parásitos chupadores y mordedores que atacan a seres humanos y animales; plagas de insectos del orden Siphonoptera incluida la pulga de la rata oriental (*Xenopsilla cheopis* Rothschild), pulga del gato (*Ctenocephalides felis* Bouche), pulga del perro (*Ctenocephalides canis* Curtis), pulga de la gallina (*Ceratophyllus gallinae* Schrank), pulga pegajosa (*Echidnophaga gallinacea* Westwood), pulga humana (*Pulex irritans* Linnaeus) y otras pulgas que afectan a los mamíferos y a las aves. Otras plagas de artrópodos contempladas incluyen: arañas del orden Araneae tales como la araña solitaria marrón (*Loxosceles reclusa* Gertsch & Mulaik) y la viuda negra (*Latrodectus mactans* Fabricius), y centípedos del orden Scutigleromorpha tales como ciempiés casero (*Scutigera coleoptrata* Linnaeus). Los compuestos de la presente invención tienen también actividad en miembros de las clases Nematoda, Cestoda, Trematoda, y Acanthocephala que incluyen miembros económicamente importantes de los órdenes Strongilida, Ascaridida, Oxiurida, Rhabditida, Spirurida, y Enoplida tales como, pero no limitados a, plagas agrícolas económicamente importantes (es decir, nematodos de los nudos de la raíz del género *Meloidogyne*, nematodos de los prados del género *Pratilenchus*, nematodos atronadores de las raíces del género *Trichodorus*, etc.) y plagas para la salud animal y humana (es decir, todos los trematodos, tenias, y ascárides económicamente importantes, tales como *Strongilus vulgaris* en caballos, *Toxocara canis* en perros, *Haemonchus contortus* en ovejas, *Dirofilaria immitis* Leidy en perros, *Anoplocephala perfoliata* en caballos, *Fasciola hepatica* Linnaeus en rumiantes, etc.).

Los compuestos de la invención exhiben particularmente gran actividad contra plagas del orden Lepidoptera (p. ej., *Alabama argillacea* Hübner (gusano de la hoja del maíz), *Archips argyrospila* Walker (enrollador de las hojas frutales), *A. rosana* Linnaeus (enrollador de las hojas europeo) y otras especies de *Archips*, *Chilo suppressalis* Walker (perforador del tallo del arroz), *Cnaphalocrosis medinalis* Guenee (enrollador de las hojas del arroz), *Crambus caliginosellus* Clemens (oruga de la raíz del maíz), *Crambus teterrellus* Zincken (oruga del césped), *Cydia pomonella* Linnaeus (polilla de la manzana), *Earias insulana* Boisduval (oruga espinosa del algodón), *Earias vittella* Fabricius (gusano moteado), *Helicoverpa armigera* Hübner (oruga americana), *Helicoverpa zea* Boddie (gusano del maíz), *Heliothis virescens* Fabricius (gusano del tabaco), *Herpetogramma licarsisalis* Walker (gusano del césped), *Lobesia botrana* Denis & Schiffermüller (poilla de los racimos de uvas), *Pectinophora gossypiella* Saunders (gusano rosa), *Philocnistis citrella* Stainton (minador de las hojas de los cítricos), *Pieris brassicae* Linnaeus (mariposa de la col), *Pieris rapae* Linnaeus (blanquita de la col), *Plutella xilostella* Linnaeus (polilla de dorso de diamante), *Spodoptera exigua* Hübner (oruga militar de la remolacha), *Spodoptera litura* Fabricius (gusano gris del tabaco, oruga del racimo), *Spodoptera frugiperda* J. E. Smith (oruga militar tardía), *Trichoplusia ni* Hübner (gusano medidor de la col) y *Tuta absoluta* Meyrick (minador de las hojas del tomate)).

Los compuestos de la invención también tienen una actividad significativa sobre miembros del orden Homoptera que incluyen: *Acyrtosiphon pisum* Harris (pulgón del guisante), *Aphis craccivora* Koch (pulgón negro de la alfalfa), *Aphis fabae* Scopoli (pulgón negro de las leguminosas), *Aphis gossypii* Glover (pulgón del algodón, pulgón del melón), *Aphis pomi* De Geer (pulgón de la manzana), *Aphis spiraeicola* Patch (pulgón verde del naranjo), *Aulacorthum solani* Kalténbach (pulgón de la dedalera), *Chaetosiphon fragaefolii* Cockerell (pulgón de la fresa), *Diuraphis noxia* Kurdjumov/Mordvilko (pulgón ruso del trigo), *Dysaphis plantaginea* Paaserini (pulgón rosado del manzano), *Eriosoma lanigerum* Hausmann (pulgón lanífero), *Hyalopterus pruni* Geoffroy (pulgón harinoso del ciruelo), *Lipaphis erysimi* Kalténbach (pulgón del nabo), *Metopolophium dirrhodum* Walker (pulgón de los cereales), *Macrosiphum euphorbiae* Thomas (pulgón de la patata), *Myzus persicae* Sulzer (pulgón de la patata y el melocotonero, pulgón verde del melocotonero), *Nasonovia ribisnigri* Mosley (pulgón de la lechuga), *Pemphigus* spp. (pulgones de las raíces y pulgones de las agallas), *Rhopalosiphum maidis* Fitch (pulgón de la hoja del maíz), *Rhopalosiphum padi* Linnaeus (pulgón de la avena), *Schizaphis graminum* Rondani (pulgón verde de los cereales), *Sitobion avenae* Fabricius (pulgón inglés del grano), *Therioaphis maculata* Buckton (pulgón moteado de la alfalfa), *Toxoptera aurantii* Boyer de Fonscolombe (pulgón negro de los cítricos) y *Toxoptera citricida* Kirkaldy (pulgón pardo de los cítricos); *Adelges* spp. (adélgidos); *Phylloxera devastatrix* Pergande (filoxera de los pecanos); *Bemisia tabaci* Gennadius (mosca blanca del tabaco, mosca blanca de la remolacha), *Bemisia argentifolii* Bellows & Perring (mosca blanca de la hoja plateada), *Dialeurodes citri* Ashmead (mosca blanca de los cítricos) y *Trialeurodes vaporariorum* Westwood (mosca blanca de los invernaderos); *Empoasca fabae* Harris (saltahojas de la patata), *Laodelphax striatellus* Fallen (saltahojas pardo pequeño), *Macrolestes quadrilineatus* Forbes (saltahojas del aster), *Nephotettix cincticeps* Uhler (saltahojas verde), *Nephotettix nigropictus* Stål (saltahojas del arroz), *Nilaparvata lugens* Stål (saltahojas pardo), *Peregrinus maidis* Ashmead (saltahojas del maíz), *Sogatella furcifera* Horvath (saltahojas de dorso blanco), *Sogatodes orizicola* Muir (chicharritas del arroz), *Typhlocyba pomaria* (saltahojas del manzano blanco McAtee), *Erythroneura* spp. (saltahojas de la vid); *Magidada septendecim* Linnaeus (cigarra periódica); *Icerya purchasi* Maskell (cochinilla algodonosa), *Quadraspidiotus perniciosus* Comstock (piojo de San Jose); *Planococcus citri* Risso (gorgojo algodonoso de los cítricos); *Pseudococcus* spp. (otro grupo de gorgojos); *Cacopsilla piricola* Foerster (psila del peral), *Trioza diospiri* Ashmead (psila del caqui).

Los compuestos de esta invención también tienen actividad sobre miembros del orden Hemiptera que incluyen: *Aerosternum hilare* Say (chinche hedionda verde), *Anasa tristis* De Geer (chinche de la calabaza), *Blissus leucopterus leucopterus* Say (chinche), *Corythuca gossypii* Fabricius (chinche de encaje del algodón), *Cyrtopeltis*

5 *modesta* Distant (chinche del tomate), *Dysdercus suturellus* Herrich-Schäffer (chinche tintórea), *Euchistus servus* Say (chinche hedionda del café), *Euchistus variolarius* Palisot de Beauvois (chinche hedionda del tabaco), *Graptosthetus* spp. (grupo de chinches que atacan a las semillas), *Leptoglossus corculus* Say (chinche del pie de la hoja del pino), *Lygus lineolaris* Palisot de Beauvois (chinche deslustrada), *Nezara viridula* Linnaeus (chinche verde de campo), *Oebalus pugnax* Fabricius (chinche del arroz), *Oncopeltus fasciatus* Dallas (chinche del algodonal), *Pseudatomoscelis seriatus* Reuter (pulga del algodono). Otros órdenes de insectos controlados por los compuestos de la invención incluyen Thysanoptera (por ejemplo, *Frankliniella occidentalis* Pergande (trip occidental de las flores), *Scirtotrips citri* Moulton (trips de los cítricos), *Sericotrips variabilis* Beach (trips de la soja) y *Thrips tabaci* Lindeman (trip de la cebolla); y el orden Coleoptera (por ejemplo, *Leptinotarsa decemlineata* Say (escarabajo de la patata de Colorado), *Epilachna varivestis* Mulsant (escarabajo del frijol) y gusanos alambre de los géneros *Agriotes*, *Athous* o *Limonius*).

10 Nótese el uso de compuestos de esta invención para el control de *Bemisia argentifolii*. Nótese el uso de compuestos de esta invención para controlar *Empoasca fabae*. Nótese el uso de compuestos de esta invención para controlar *Peregrinus maidis*. Es de interés el uso de compuestos de esta invención para controlar el pulgón del algodón (*Aphis gossypii*). Es de interés el uso de compuestos de esta invención para controlar el pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*). Nótese el uso de los compuestos de la presente invención para controlar la polilla dorso de diamante (*Plutella maculipennis*). Es de interés el uso de compuestos de esta invención para controlar al cogollero del maíz (*Spodoptera frugiperda*).

15 Los compuestos de la presente invención también pueden mezclarse con uno o más de los compuestos o agentes biológicamente activos que incluyen insecticidas, fungicidas, nematocidas, bactericidas, acaricidas, herbicidas, reguladores del crecimiento tales como estimuladores de la raíz, quimioesterilizantes, semioquímicos, repelentes, atrayentes, feromonas, estimulantes de alimentación, otros compuestos biológicamente activos o bacterias, virus u hongos entomopatógenos para formar un pesticida de múltiples componentes que proporciona un espectro incluso más amplio de utilidad agronómica y no agronómica. Por tanto, la presente invención también se refiere a una composición que comprende una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de la Fórmula 1 y una cantidad eficaz de al menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional, y puede comprender además al menos uno entre un tensioactivo, un diluyente sólido o un diluyente líquido. Los otros compuestos o agentes biológicamente activos pueden formularse en composiciones que comprenden al menos uno de un tensioactivo y un diluyente sólido o líquido. Para mezclas de la presente invención, se pueden formular los otros compuestos o agentes biológicamente activos junto con los actuales compuestos, incluyendo los compuestos de Fórmula 1, para formar una premezcla, o los otros compuestos o agentes biológicamente activos se pueden formular por separado de los actuales compuestos, incluyendo los compuestos de Fórmula 1, y las dos formulaciones combinarse antes de la aplicación (por ejemplo, en un tanque de pulverización) o, de forma alternativa, aplicados de forma sucesiva.

20 Ejemplos de dichos compuestos o agentes biológicamente activos con los que pueden formularse los compuestos de esta invención son: insecticidas tales como abamectina, acefato, acetamiprid, amidoflumet (S-1955), avermectina, azadiractina, azinfos-metilo, bifentrina, bifenazato, buprofezin, carbofuran, cartap, clorfenapir, clorfluzazuron, clorpirifos, clorpirifos-metilo, cromafenoazida, clotianidín, ciflumetofen, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, cirmazina, deltametrina, diafenthiuron, diazinona, dieldrina, diflubenzuron, dimelflutrina, dimetoato, dinotefuran, diofenolan, emamectina, endosulfan, esfenvalerato, etiprol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenvalerato, fipronil, flonicamid, flubendiamida, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenimer (UR-50701), flufenoxuron, fonofos, halofenozida, hexaflumuron, hidrametnon, imidacloprid, indoxacarb, isofenfos, lufenuron, malation, metaflumizona, metaldehído, metamidofos, metidation, metomil, metopreno, metoxiclor, metoflutrina, monocrotofos, metoxifenozida, nitenpiram, nitiazina, novaluron, noviflumuron (XDE-007), oxamil, paration, paration-metilo, permectrina, forato, fosalona, fosmet, fosfamidón, pirimicarb, profenofos, proflutrina, pimetozina, pirafuprol, piretrina, piridialilo, piriprol, piriproxifeno, rotenona, rianodina, espinosad, espirodiclofen, espiromesifen (BSN 2060), espirotetramat, sulprofos, tebufenozido, teflubenzuron, teflurina, terbufos, tetraclorinfos, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tralometrina, triazamato, triclorfon y triflumuron; fungicidas tales como acibenzolar, amisulbrom, azoxistrobin, benomil, mezcla de blastocidina-S, Bordeaux (sulfato de cobre tribásico), boscalid, bromuconazol, carpropamid, captafol, captan, carbendazim, cloroneb, clortalonil, oxiclóruo de cobre, sales de cobre, ciflufenamid, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, (S)-3,5-dicloro-N-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxopropil)-4-metilbenzamida (RH 7281), diclocimet (S-2900), diclomezina, dicloran, difenoconazol, (S)-3,5-dihidro-5-metil-2-(metilthio)-5-fenil-3-(fenilamino)-4H-imidazol-4-ona (RP 407213), dimetomorf, dimoxistrobin, diniconazol, diniconazol-M, dodina, edifenfos, epoxiconazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fencaramid (SZX0722), fenpiclonil, fenpropidin, fenpropimorf, fentin acetato, fentin hidróxido, fluazinam, fludioxonil, flumetover (RPA 403397), flumorf/flumorin (SYP-L190), fluoxastrobin (HEC 5725), fluopicolida, fluquinconazol, flusilazol, flutolanil, flutriafol, folpet, fosetil-aluminio, furalaxil, furametapir (S-82658), hexaconazol, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, isoptotiolano, kasugamicina, kresoxim-metilo, mancozeb, mandipropamid, maneb, mephenoxam, mepronil, metalaxil, metconazol, metominostrobin/fenominostrobin (SSF-126), metrafenona (AC375839), miclobutanil, neozozin (metanoarsonato férrico), nicobifen (BAS 510), orisastrobin, oxadixil, penconazol, pencicuron, probenazol, pentiopirad, procloraz, propamocarb, propiconazol, proquinazid (DPX-KQ926), protioconazol (JAU 6476), pirifenox, piraclostrobin, pirimetanil, piroquilon, quinoxifen, espiroxamina, azufre, tebuconazol, tetraconazol, tiabendazol, tifluzamida, tiofanato-metilo, tiram, tiadinil, triadimefon, triadimenol, triciclazol, trifloxistrobin, triticonazol, validamicina y vinclozolin; nematocidas tales como aldicarb, oxamilo y fenamifos; bactericidas tales como estreptomocina;

acaricidas tales como amitraz, quinometionato, clorobencilato, cihexatina, dicofol, dienoclor, etoxazol, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenpropatrina, fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridabeno y tebufenpirad; y agentes biológicos incluidos bacterias entomopatógenas tales como *Bacillus thuringiensis* subsp. *Aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *Kurstaki*, y las delta-endotoxinas encapsuladas de *Bacillus thuringiensis* (p. ej., Cellcap, MPV, MPVII); hongos entomopatógenos, tales como el hongo verde de la muscardina; y virus entomopatógenos incluyendo baculovirus, nucleopolihedrovirus (NPV) tales como HzNPV, AfNPV; y virus de la granulosis (GV) tales como CpGV.

Los compuestos de esta invención y composiciones de los mismos se pueden aplicar a plantas transformadas genéticamente para expresar proteínas tóxicas para las plagas de invertebrados (tales como delta-endotoxinas de *Bacillus thuringiensis*). El efecto de los compuestos de control de plagas de invertebrados aplicados de forma exógena de esta invención puede ser sinérgico con las proteínas toxinas expresadas.

Referencias generales para protectores agrícolas (es decir, insecticidas, fungicidas, nematocidas, acaricidas, herbicidas y agentes biológicos) incluyen The Pesticide Manual, 13ª Edición, C. D. S. Tomlin, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, Reino Unido, 2003 y The BioPesticide Manual, 2ª Edición, L. G. Copping, Ed., British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, Reino Unido, 2001.

En ciertos casos, las combinaciones con otros artropodocidas que tengan un espectro de control similar pero un modo de acción diferente serán particularmente ventajosas para el manejo de la resistencia. Por lo tanto, las composiciones de la presente invención pueden comprender además una cantidad biológicamente eficaz de al menos un compuesto o agente adicional de control de plagas de invertebrados que tenga un espectro de control similar, pero un modo de acción diferente. Poner en contacto una planta genéticamente modificada para expresar un compuesto de protección para la planta (p. ej., proteína) o el locus de la planta con una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de la presente invención puede también proporcionar un espectro más amplio de protección para la planta y puede ser ventajoso para el manejo de la resistencia.

En ciertos casos, las combinaciones de un compuesto de la presente invención con otros compuestos o agentes de control de plagas de invertebrados pueden resultar en un efecto más que aditivo (es decir, sinérgico) y/o en un efecto menos que aditivo (es decir, antagónico). Siempre es conveniente reducir la cantidad de los agentes químicos liberados en el ambiente a la vez que se asegura un control eficaz de la plaga. Cuando la sinergia de los agentes de control de plagas de invertebrados se halla en índices de aplicación que proporcionan niveles satisfactorios desde el aspecto agronómico del control de plagas, dichas combinaciones pueden ser ventajosas para reducir el coste de la producción de cultivos y reducir la carga ambiental.

La Tabla A enumera las combinaciones específicas de un compuesto de Fórmula 1 con otros agentes para el control de plagas de invertebrados ilustrativas de la mezclas, composiciones y métodos de la presente invención. La primera columna de la Tabla A enumera los agentes para el control de plagas de invertebrados específicos (por ejemplo, "Abamectina" en la primera línea). La segunda columna de la Tabla A enumera el modo de acción (si se conoce) de los agentes de control de plagas de invertebrados. La tercera columna de la Tabla A enumera la(s) realización(ciones) de intervalos de relaciones en peso para las relaciones a las que el agente para el control de plagas de invertebrados puede aplicarse respecto a un compuesto de Fórmula 1, un N-óxido o una sal del mismo, (por ejemplo, "50:1 a 1:50" de abamectina respecto a un compuesto de Fórmula 1 en peso). Así, por ejemplo, la primera línea de la Tabla A describe específicamente la combinación de un compuesto de Fórmula 1 con abamectina que puede aplicarse en una relación de pesos entre 50:1 a 1:50. Las líneas restantes de la Tabla A se van a construir de forma similar. Cabe destacar también que la Tabla A enumera las combinaciones específicas de un compuesto de Fórmula 1 con otros agentes de control de plagas de invertebrados ilustrativos de las mezclas, composiciones y métodos de la presente invención e incluye realizaciones adicionales de intervalos de relación en peso para índices de aplicación, donde algunas de las mezclas específicas exhiben un notable efecto sinérgico.

Tabla A

Agente de Control de Plagas de Invertebrados	Modo de acción o clases químicas	Relación en Peso Típica
Abamectina	lactonas macrocíclicas	50:1 a 1:50
Acetamiprid	neonicotinoides	150:1 a 1:200
Amitraz	ligandos del receptor de octopamina	200:1 a 1:100
Antranilamidas	ligandos del receptor de rianodina	100:1 a 1:120
Avermectina	lactonas macrocíclicas	50:1 a 1:50
Azadiractina	agonistas de ecdisona	100:1 a 1:120
Beta-ciflutrina	moduladores del canal de sodio	150:1 a 1:200

ES 2 413 442 T3

Agente de Control de Plagas de Invertebrados	Modo de acción o clases químicas	Relación en Peso Típica
Bifentrina	moduladores del canal de sodio	100:1 a 1:10
Buprofezina	inhibidores de la síntesis de quitina	500:1 a 1:50
Cartap	análogos de nereistoxina	100:1 a 1:200
Clorfenapir	inhibidores del transporte de electrones mitocondriales	300:1 a 1:200
Clorpirifos	inhibidores de colinesterasa	500:1 a 1:200
Clotianidina	neonicotinoides	100:1 a 1:400
Ciflutrina	moduladores del canal de sodio	150:1 a 1:200
Cihalotrina	moduladores del canal de sodio	150:1 a 1:200
Cipermetrina	moduladores del canal de sodio	150:1 a 1:200
Ciromazina	inhibidores de la síntesis de quitina	400:1 a 1:50
Deltametrina	moduladores del canal de sodio	50:1 a 1:400
Dieldrina	insecticidas de ciclodieno	200:1 a 1:100
Dinotefurano	neonicotinoides	150:1 a 1:200
Diofenolano	inhibidor de la muda	150:1 a 1:200
Emamectina	lactonas macrocíclicas	50:1 a 1:10
Benzoato de emamectina	lactonas macrocíclicas	50:1 a 1:10
Endosulfano	insecticidas de ciclodieno	200:1 a 1:100
Esfenvalerato	moduladores del canal de sodio	100:1 a 1:400
Etiprol	bloqueadores del canal de cloruro regulado por GABA	200:1 a 1:100
Fenotiocarb		150:1 a 1:200
Fenoxicarb	mímicos de la hormona juvenil	500:1 a 1:100
Fenvalerato	moduladores del canal de sodio	150:1 a 1:200
Fipronilo	bloqueadores del canal de cloruro regulado por GABA	150:1 a 1:100 a 1:100
Flonicamida		200:1 a 1:100
Flubendiamida	ligandos del receptor de rianodina	100:1 a 1:120
Flufenoxurona	inhibidores de la síntesis de quitina	200:1 a 1:100
Hexaflumurona	inhibidores de la síntesis de quitina	300:1 a 1:50
Hidrametilnona	inhibidores del transporte de electrones mitocondriales	150:1 a 1:250
Imidacloprid	neonicotinoides	1000:1 a 1:1000
Indoxacarb	moduladores del canal de sodio	200:1 a 1:50
Lambda-cihalotrina	moduladores del canal de sodio	50:1 a 1:250
Lufenurona	inhibidores de la síntesis de quitina	500:1 a 1:250
Metaflumizona		200:1 a 1:200
Metomilo	inhibidores de colinesterasa	500:1 a 1:100
Metopreno	mímicos de la hormona juvenil	500:1 a 1:100
Metoxifenoza	agonistas de ecdisona	50:1 a 1:50

Agente de Control de Plagas de Invertebrados	Modo de acción o clases químicas	Relación en Peso Típica
Nitenpiram	neonicotinoides	150:1 a 1:200
Nitiazina	neonicotinoides	150:1 a 1:200
Novalurona	inhibidores de la síntesis de quitina	500:1 a 1:150
NPV (por ejemplo, Gemstar)	agentes biológicos	50:1 a 1:10
Oxamilo	inhibidores de colinesterasa	200:1 a 1:200
Pimetrozina		200:1 a 1:100
Piretrina	moduladores del canal de sodio	100:1 a 1:10
Piridabeno	inhibidores del transporte de electrones mitocondriales	200:1 a 1:100
Piridalilo		200:1 a 1:100
Piriproxifeno	mimicos de la hormona juvenil	500:1 a 1:100
Rianodina	ligandos del receptor de rianodina	100:1 a 1:120
Espinosad	lactonas macrocíclicas	500:1 a 1:10
Espirodiclofeno	inhibidores de la biosíntesis de lípidos	200:1 a 1:200
Espiromesifeno	inhibidores de la biosíntesis de lípidos	200:1 a 1:200
Tebufenozida	agonistas de ecdisona	500:1 a 1:250
Tiacloprid	neonicotinoides	100:1 a 1:200
Tiametoxam	neonicotinoides	1250:1 a 1:1000
Tiodicarb	inhibidores de colinesterasa	500:1 a 1:400
Tralometrina	moduladores del canal de sodio	150:1 a 1:200
Triazamato	inhibidores de colinesterasa	250:1 a 1:100
Triflumurona	inhibidores de la síntesis de quitina	200:1 a 1:100
Delta-endotoxina de <i>Bacillus thuringiensis</i>	agentes biológicos	50:1 a 1:10
Delta-toxina <i>Bacillus thuringiensis</i>	agentes biológicos	50:1 a 1:10
<i>Beauveria bassiana</i>	agentes biológicos	50:1 a 1:10

Una realización de insecticidas y acaricidas para mezclar con compuestos de la presente invención incluye moduladores del canal de sodio tales como cipermetrina, cihalotrina, ciflutina, beta-ciflutrina, esfenvalerato, fenvalerato, indoxacarb y tralometrina; inhibidores de colinesterasa tales como metomilo, oxamilo y tiodicarb; neonicotinoides tales como acetamiprid, clotianidin, imidacloprid, tiacloprid y tiametoxam; bloqueantes de los canales de sodio neuronales tales como indoxacarb; lactonas macrocíclicas insecticidas tales como espinosad, abamectina, avermectina y emamectina; bloqueadores del canal del cloruro regulados por GABA (ácido γ -aminobutírico) tales como endosulfano, etiprol y fipronilo; inhibidores de la síntesis de quitina tales como flufenoxuron y triflumuron; miméticos de hormonas juveniles tales como diofenolan y piriproxifen; ligandos del receptor de octopamina tal como amitraz; agonistas de ecdisona tales como metoxifenoazida y tebufenoazida; ligandos de los receptores de rianodina tales como rianodina, antranilamidas y flubendiamida; fenotiocarb; flonicamid; metaflumizona; piridalilo; y pimetrozina. Una realización de agentes biológicos para mezclar con los compuestos de la presente invención incluye delta-endotoxina *Bacillus thuringiensis* y *Bacillus thuringiensis* como también insecticidas víricos naturales y genéticamente modificados que incluyen miembros de la familia Baculoviridae como también hongos entomófagos.

Las relaciones en peso de un compuesto, incluyendo un compuesto de Fórmula 1, un *N*-óxido o su sal, al agente adicional de control de plagas de invertebrados típicamente oscilan entre 1000:1 y 1:1000, en donde en una realización oscilan entre 500:1 y 1:500, en otra realización entre 250:1 y 1:200, y en otra realización entre 100:1 y 1:50.

A continuación en la Tabla B se enumeran realizaciones de composiciones específicas que comprenden una mezcla de la presente invención y/o un compuesto de Fórmula 1 (los números de los compuestos se refieren a los compuestos de la Tabla de índice A) y un agente adicional de control de plagas de invertebrados.

Tabla B

Mezcla Núm.	Comp. Núm.	y	Agente de Control de Plagas de Invertebrados
D-1	5	y	Abamectina
D-2	5	y	Acetamiprid
D-3	5	y	Amitraz
D-4	5	y	Antranilamidas
D-5	5	y	Avermectina
D-6	5	y	Azadiractina
D-7	5	y	Beta-ciflutrina
D-8	5	y	Bifentrina
D-9	5	y	Buprofezina
D-10	5	y	Cartap
D-11	5	y	Clorfenapir
D-12	5	y	Clorpirifos
D-13	5	y	Clotianidina
D-14	5	y	Ciflutrina
D-15	5	y	Cihalotrina
D-16	5	y	Cipermetrina
D-17	5	y	Ciromazina
D-18	5	y	Deltametrina
D-19	5	y	Dieldrina
D-20	5	y	Dinotefurano
D-21	5	y	Diofenolano
D-22	5	y	Emamectina
D-23	5	y	Benzoato de emamectina
D-24	5	y	Endosulfano
D-25	5	y	Esfenvalerato
D-26	5	y	Etiprol
D-27	5	y	Fenotiocarb
D-28	5	y	Fenoxicarb
D-29	5	y	Fenvalerato
D-30	5	y	Fipronilo
D-31	5	y	Flonicamida
D-32	5	y	Flubendiamida
D-33	5	y	Flufenoxurona
D-34	5	y	Hexaflumurona
D-35	5	y	Hidrametilnona
D-36	5	y	Imidacloprid
D-37	5	y	Indoxacarb
D-38	5	y	Lambda-cihalotrina
D-39	5	y	Lufenurona

Mezcla Núm.	Comp. Núm.	y	Agente de Control de Plagas de Invertebrados
D-40	5	y	Metaflumizona
D-41	5	y	Metomilo
D-42	5	y	Metopreno
D-43	5	y	Metoxifenoazida
D-44	5	y	Nitenpiram
D-45	5	y	Nitiazina
D-46	5	y	Novalurona
D-47	5	y	NPV (por ejemplo, Gemstar)
D-48	5	y	Oxamilo
D-49	5	y	Pimetrozina
D-50	5	y	Piretrina
D-51	5	y	Piridabeno
D-52	5	y	Piridalilo
D-53	5	y	Piriproxifeno
D-54	5	y	Rianodina
D-55	5	y	Espinosad
D-56	5	y	Espirodiclofeno
D-57	5	y	Espiromesifeno
D-58	5	y	Tebufenozida
D-59	5	y	Tiaclopid
D-60	5	y	Tiametoxam
D-61	5	y	Tiodicarb
D-62	5	y	Tralometrina
D-63	5	y	Triazamato
D-64	5	y	Triflumurona
D-65	5	y	Delta-endotoxina de <i>Bacillus thuringiensis</i>
D-66	5	y	Delta-toxina <i>Bacillus thuringiensis</i>
D-67	5	y	<i>Beauveria bassiana</i>

Las mezclas específicas enumeradas en la Tabla B típicamente combinan un compuesto de Fórmula 1 y/o un compuesto enumerado en la Tabla de índice A con otro agente de plagas de invertebrados en las relaciones especificadas en la Tabla A.

- 5 Las plagas de invertebrados se controlan en aplicaciones agronómicas y no agronómicas aplicando una composición que comprende un compuesto de la presente invención, en una cantidad biológicamente eficaz, al entorno de las plagas, incluidos locus agronómico y/o no agronómico de infestación, al área que se ha de proteger, o directamente a las plagas que se han de controlar. Las aplicaciones agronómicas incluyen proteger un cultivo de plagas de invertebrados típicamente aplicando una composición o una mezcla de la invención a la semilla del cultivo antes de plantar, a las hojas, tallos, flores y/o frutos de las plantas del cultivo, o al suelo u otro medio de cultivo antes
- 10 o después de que se plante. Las aplicaciones no agronómicas se refieren al control de plagas de invertebrados en otras áreas distintas a los campos de plantas de cultivo. Las aplicaciones no agronómicas incluyen el control de plagas de invertebrados en granos almacenados, semillas y otros alimentos, y en textiles tales como ropas y alfombras. Las aplicaciones no agronómicas también incluyen el control de plagas de invertebrados en plantas ornamentales, bosques, patios, caminos y derechos de paso en carreteras, y en céspedes tales como jardines,
- 15 campos de golf y pastizales. Las aplicaciones no agronómicas también incluyen el control de plagas de invertebrados en casas y otros edificios que pueden estar ocupados por seres humanos y/o animales de compañía, granja, explotación, zoo u otros animales. Las aplicaciones no agronómicas también incluyen el control de plagas tales como termitas que puedan dañar la madera u otros materiales estructurales usados en la construcción.

Las aplicaciones no agronómicas también incluyen la protección de la salud humana y animal controlando plagas de invertebrados que son enfermedades parasitarias o de transmisión infecciosa. El control de parásitos animales incluye el control de parásitos externos que son parasitarios para la superficie del cuerpo del animal huésped (por ejemplo, hombros, axilas, abdomen, parte interna de los muslos) y parásitos internos que son parasitarios para el interior del cuerpo del animal huésped (por ejemplo, estómago, intestino, pulmón, venas, debajo de la piel, tejido linfático). Las plagas transmisoras de enfermedad o parásitos externos incluyen, por ejemplo, niguas, garrapatas, piojos, mosquitos, moscas, sarna, ácaros y pulgas. Los parásitos internos incluyen gusanos del corazón, anquilostomas y helmintos. Los compuestos y composiciones de la presente invención son particularmente adecuados para combatir plagas de transmisión de enfermedades o parásitos externos.

Los compuestos y composiciones de la presente invención son apropiados para combatir parásitos que infestan animales de trabajo agrícola tales como vacas, ovejas, cabras, caballos, cerdos, burros, camellos, búfalos, conejos, gallinas, pavos, gansos y abejas; mascotas y animales domésticos tales como perros, gatos, pájaros y peces de acuario; además de los llamados animales experimentales tales como hámsteres, conejillo de Indias, ratas y ratones. Al combatir estos parásitos, se reducirán las muertes y la reducción del rendimiento (en términos de carne, leche, lana, piel, huevos, miel, etc.), de modo que la aplicación de una composición que comprende un compuesto de la presente invención tiene como fin permitir el cuidado de animales más económico y sencillo.

Las aplicaciones no agronómicas en el sector veterinario tienen lugar de un modo conocido, por administración enteral en la forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, bebidas, preparaciones de empapados, granulados, pastas, bolos, procedimientos alimentarios, supositorios; por administración parenteral, tal como por inyección (incluidas intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal), implantes; por administración nasal; por administración dérmica, por ejemplo, en la forma de inmersión o remojo, pulverización, derrame, lavado, recubrimiento con polvo, y a través de dispositivos corporales tales como collares en el cuello, marcas en las orejas, marcas en la cola, cintas o trabas que comprenden los compuestos o composiciones de la presente invención.

Por lo tanto, la presente invención comprende además un método no terapéutico para controlar una plaga de invertebrados en aplicaciones agronómicas y/o no agronómicas, que comprende poner en contacto la plaga de invertebrados o su entorno con una cantidad biológicamente eficaz de uno o más de los compuestos de la invención, o con una composición que comprende por lo menos uno de dicho compuesto o composición que comprende por lo menos uno de dicho compuesto y una cantidad biológicamente eficaz de por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional. Los ejemplos de composiciones adecuadas que comprenden un compuesto de la invención y una cantidad biológicamente eficaz de al menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional incluyen composiciones granulares en donde el compuesto activo adicional está presente en el mismo gránulo que el compuesto de la invención, o en gránulos separados de los del compuesto de la invención.

Una realización de un procedimiento de contacto es por pulverización. Como alternativa, una composición granular que comprende un compuesto de la invención puede aplicarse al follaje de las plantas o al suelo. Los compuestos de esta invención se pueden suministrar también de forma eficaz a través de la absorción de la planta, poniendo en contacto la planta con una composición que comprende un compuesto de esta invención aplicado como un empapado de una formulación líquida en el suelo, de una formulación granular en el suelo, un tratamiento en una caja de vivero o una inmersión de los trasplantes. Es de interés una composición de la presente invención en forma de una formulación líquida de empapado del suelo. Nótese también un método para controlar una plaga de invertebrados que comprende contactar el entorno del suelo de la plaga de invertebrados con una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto de la presente invención. Nótese además que los compuestos de la presente invención son también eficaces para aplicación tópica al locus de infestación. Otros métodos de contacto incluyen la aplicación de un compuesto o una composición de la invención mediante pulverizaciones directas y residuales, pulverizaciones aéreas, geles, recubrimientos de semillas, microencapsulados, absorciones sistémicas, cebos, marcadores, píldoras gruesas, nebulizadores térmicos, fumigadores, aerosoles, polvos y muchos otros. Una realización de un procedimiento de contacto es un granulado fertilizante dimensionalmente estable, barra o comprimido que comprende una mezcla o composición de la invención. Los compuestos de esta invención también pueden impregnarse en materiales para fabricar dispositivos de control de invertebrados (por ejemplo, redes para insectos). Pueden aplicarse revestimientos de semillas a todo tipos de semillas, incluyendo aquellas a partir de las cuales germinarán plantas genéticamente transformadas que expresan características especializadas. Los ejemplos representativos incluyen los que expresan proteínas tóxicas en plagas de invertebrados, tales como la toxina de *Bacillus thuringiensis* o los que expresan resistencia frente a herbicidas, tales como la semilla de la marca "Roundup Ready".

Los compuestos de esta invención pueden incorporarse en una composición cebo que se consume por una plaga de invertebrados o se usa en un dispositivo tales como una trampa, estación cebo y similares. Tal composición de cebo puede estar en forma de gránulos que comprende (a) ingredientes activos, a saber, una cantidad biológicamente efectiva de un compuesto de la fórmula 1, un N-óxido o una de sus sales; (b) uno o más materiales alimenticios; opcionalmente (c) un atrayente, y opcionalmente (d) uno o más humectantes. Son de interés los gránulos o composiciones cebo que comprenden entre aproximadamente 0,001-5% de ingredientes activos, aproximadamente 40-99% de material alimenticio y/o atrayente; y opcionalmente aproximadamente 0,05-10% de humectantes, que son eficaces en el control de plagas de invertebrados del suelo a índices de aplicación muy bajos, particularmente con dosis del ingrediente activo que son letales por ingestión en vez que por contacto directo. Algunos materiales

alimenticios pueden funcionar tanto como una fuente de alimento y como un atrayente. Los materiales alimenticios incluyen carbohidratos, proteínas y lípidos. Los ejemplos de materiales alimenticios son harina vegetal, azúcar, almidones, grasa animal, aceite vegetal, extractos de levadura y sólidos de la leche. Los ejemplos de atrayentes son odorantes y aromatizantes, tales como fruta o extractos de plantas, perfumes u otro componente de animales o plantas, feromonas u otros agentes conocidos por atraer a una plaga objetivo de invertebrados. Ejemplos de humectantes, es decir, agentes que retienen la humedad, son glicoles y otros polioles, glicerina y sorbitol. Es de interés una composición cebo (y un método que utiliza dicha composición cebo) usada para controlar al menos una plaga de invertebrados seleccionada del grupo que consiste en hormigas, termitas y cucarachas. Un dispositivo para controlar una plaga de invertebrados puede comprender la presente composición cebo y una carcasa adaptada para alojar la composición cebo, en donde la carcasa tiene al menos una abertura dimensionada para permitir que la plaga de invertebrados pase a través de la abertura de tal modo que la plaga de invertebrados tenga acceso a la composición cebo desde una posición exterior a la carcasa, y en donde la carcasa se adapta además para situarse dentro o cerca de un lugar de potencial o conocida actividad para la plaga de invertebrados.

Los compuestos de esta invención pueden aplicarse sin otros adyuvantes, pero la aplicación más frecuente será la de una formulación que comprende uno o más ingredientes activos con vehículos, diluyentes y tensioactivos adecuados y posiblemente en combinación con un alimento dependiendo del uso final contemplado. Un método de aplicación implica pulverizar una dispersión acuosa o disolución oleosa refinada del compuesto de la presente invención. Las combinaciones con aceites de pulverización, concentraciones con aceite de pulverización, esparcidores, adyuvantes, otros disolventes y agentes sinérgicos tales como butóxido de piperonilo, a menudo mejoran la eficacia del compuesto. Para usos no agronómicos, dichas pulverizaciones pueden aplicarse a partir de envases de pulverización tales como una lata, una botella u otro envase, tanto por medio de una bomba como liberándolo de un envase presurizado, por ejemplo, una lata presurizada de un pulverizador de aerosol. Dichas composiciones de pulverización pueden tomar varias formas, por ejemplo, pulverizaciones, neblinas, espumas, humos o nieblas. Dichas composiciones de pulverización pueden así comprender además propulsores, agentes espumantes, etc. según sea el caso. Es de interés una composición de pulverización que comprende una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto o una composición de la presente invención y un vehículo. Una realización de dicha composición de pulverización comprende una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto o una composición de la presente invención y un propulsor. Propulsores representativos incluyen, aunque no se limitan a, metano, etano, propano, butano, isobutano, buteno, pentano, isopentano, neopentano, penteno, hidrofluorocarbonos, clorofluorocarbonos, dimetiléter, y mezclas de los anteriores. Es de interés una composición de pulverización (y un método que utiliza dicha composición de pulverización dispensada a partir de un envase de pulverización) usada para controlar al menos una plaga de invertebrados seleccionada del grupo que consiste en mosquitos, moscas negras, moscas de los establos, moscas del venado, tábanos, avispas, véspulas, avispones, garrapatas, arañas, hormigas, mosquitos y similares, incluyendo de forma individual o en combinaciones.

La tasa de aplicación necesaria para un control eficaz (es decir la "cantidad biológicamente eficaz") dependerá de factores tales como la especie de invertebrado a controlar, el ciclo de vida de la plaga, la fase de la vida, su tamaño, localización, momento del año, cultivo o animal hospedador, comportamiento de alimentación, comportamiento de apareamiento, humedad ambiental, temperatura y similares. En circunstancias normales son suficientes relaciones de aplicación de aproximadamente 0,01 a 2 kg de ingredientes activos por hectárea para controlar plagas en ecosistemas agronómicos, pero puede ser suficiente tan solo 0,0001 kg/hectárea o puede necesitarse tanto como 8 kg/hectárea. Para aplicaciones no agronómicas, las proporciones de uso eficaces variarán de aproximadamente 1,0 a 50 mg/metro cuadrado, pero puede ser suficiente tan sólo 0,1 mg/metro cuadrado o puede necesitarse tanto como 150 mg/metro cuadrado. Un experto en la técnica puede determinar fácilmente la cantidad biológicamente eficaz necesaria para el nivel deseado de control de plagas de invertebrados.

La sinergia se ha descrito como "la acción cooperativa de dos componentes en una mezcla, de modo tal que el efecto total es mayor que o más prolongado que la suma de los efectos de los dos (o más) tomados independientemente" (véase P. M. L. Tames, Neth. J. Plant Pathology 1964, 70, 73-80). La presencia de un efecto sinérgico entre dos ingredientes activos se establece con ayuda de la ecuación de Colby (véase S. R. Colby, "Calculating Synergistic and Antagonistic Responses of Herbicide Combinations", Weeds, 1967, 15, 20-22):

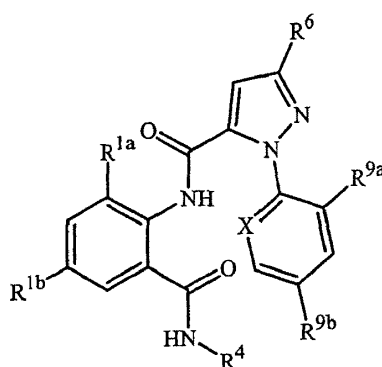
$$p = A + B - \left[\frac{A \times B}{100} \right]$$

Usando el procedimiento de Colby, la presencia de una interacción sinérgica entre dos ingredientes activos se establece calculando primero la actividad predicha, p, de la mezcla basada en las actividades de los dos componentes aplicados por separado. Si p es menor que el efecto establecido experimentalmente, la sinergia aparece. Si p es igual o mayor que el efecto establecido experimentalmente, la interacción entre los dos componentes se caracteriza por ser solo aditiva o antagónica. En la ecuación anterior, A es el resultado observado de un componente aplicado solo en la tasa x. El término B es el resultado observado del segundo componente aplicado a una tasa y. La ecuación calcula p, el resultado observado de la mezcla de A a la tasa x con B a la tasa y si sus efectos son estrictamente aditivos y no aparece la interacción. Para usar la ecuación de Colby los ingredientes activos de la mezcla se aplican en la prueba separadamente así como en combinación.

Los siguientes ensayos demuestran la eficacia del control de los compuestos, mezclas o composiciones de la presente invención sobre plagas específicas. La protección del control de plagas producida por los compuestos, mezclas o composiciones no está limitada, no obstante, a estas especies. En ciertos casos, se observa que las combinaciones de un compuesto de la presente invención con otros compuestos o agentes de control de plagas de invertebrados exhiben efectos sinérgicos contra otras plagas de invertebrados importantes en particular.

El análisis de la sinergia o el antagonismo entre las mezclas o composiciones se determinó usando la ecuación de Colby. Los datos de mortalidad promedio para los compuestos de ensayo solos se insertaron en la ecuación de Colby. Si la mortalidad promedio observada en % (obs) era mayor que "p", la mortalidad en % esperada, la mezcla o composición tiene efectos sinérgicos. Si la mortalidad promedio observada en % era igual o inferior que la mortalidad esperada, la mezcla o composición o bien no tenía efecto sinérgico o bien tenía un efecto antagónico. Véase la Tabla de Índices A para las descripciones de los compuestos. En las Tablas de Índices que se muestran a continuación se usan las siguientes abreviaturas: Me es metilo, y CN es ciano. La abreviatura "Ej." significa "Ejemplo" y va seguida de un número que indica en qué ejemplo se prepara el compuesto.

Tabla de índice A



Compuesto	R ^{1a}	R ^{1b}	R ⁶	R ^{9a}	R ^{9b}	X	R ⁴	p.f. (°C)
1 (referencia)	Me	CN	CF ₃	Cl	H	N	ciclopropilmetilo	235-236
2 (referencia)	Me	Cl	Br	Cl	H	N	ciclopropilmetilo	172-173
4	Cl	Cl	Br	Cl	H	N	(2-oxetanil)metilo	120-122*
5 (Ej. 1)	Me	Cl	Br	Cl	H	N	(2-oxetanil)metilo	95-97*
6	Cl	Cl	Cl	Cl	H	N	(2-oxetanil)metilo	*
7	Me	CN	CF ₃	Cl	H	CH	(2-oxetanil)metilo	*
8	Me	CN	Br	Cl	H	N	(2-oxetanil)metilo	*
9 (referencia)	Me	Cl	Br	Cl	H	N	1-metilciclopropilo	>250
30 (referencia)	Me	CN	CF ₃	Cl	H	CH	1-ciclopropiletilo	189-190
31 (referencia)	Me	Cl	Br	Cl	H	CH	1-ciclopropiletilo	180-181
35 (referencia)	Me	CN	Br	Cl	H	N	1-ciclopropiletilo	244-245

*Véase la Tabla de índice B para datos de ¹H NMR

Tabla de índice B

Comp. Núm.	Datos de RMN de ¹ H (solución de CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) ^a
4	δ 9,76 (s, 1H), 8,42 (m, 1H), 7,81 (m, 1H), 7,32 (m, 1H), 7,24 (m, 2H), 7,17 (s, 1H), 6,97 (m, 1H), 4,89 (m, 1H), 4,61 (m, 1H), 4,41 (m, 1H), 3,60 (m, 1H), 3,49 (m, 1H), 2,62 (m, 1H), 2,41 (m, 1H).
5	δ 10,1 (br s, 1H), 8,43 (m, 1H), 7,82 (m, 1H), 7,35 (m, 1H), 7,23 (m, 2H), 7,09 (br s, 1H), 6,84 (m, 1H), 4,92 (m, 1H), 4,64 (m, 1H), 4,44 (m, 1H), 3,67 (m, 1H), 3,53 (m, 1H), 2,65 (m, 1H), 2,41 (m, 1H), 2,14 (s, 3H).
6	δ 9,75 (s, 1H), 8,41 (m, 1H), 7,80 (m, 1H), 7,31 (m, 1H), 7,21 (s, 2H), 7,05 (m, 2H), 4,88 (m, 1H), 4,61 (m, 1H), 4,41 (m, 1H), 3,59 (m, 1H), 3,48 (m, 1H), 2,62 (m, 1H), 2,41 (m, 1H).

Comp. Núm.	Datos de RMN de ¹ H (solución de CDCl ₃ a menos que se indique lo contrario) ^a
7	δ 10,6 (s, 1H), 7,65 (br s, 1H), 7,57 (br s, 1H), 7,51 (m, 1H), 7,43 (m, 3H), 7,29 (br s, 1H), 7,04 (m, 1H), 4,95 (m, 1H), 4,67 (m, 1H), 4,48 (m, 1H), 3,68 (m, 1H), 3,58 (m, 1H), 2,68 (m, 1H), 2,43 (m, 1H), 2,49 (s, 3H).
8	δ 10,5 (s, 1H), 8,44 (m, 1H), 7,84 (m, 1H), 7,64 (m, 1H), 7,56 (m, 1H), 7,37 (m, 1H), 7,05 (m, 2H), 4,95 (m, 1H), 4,66 (m, 1H), 4,48 (m, 1H), 3,70 (m, 1H), 3,58 (m, 1H), 2,69 (m, 1H), 2,43 (m, 1H), 2,23 (s, 3H).

^a Los datos de ¹H RMN están en ppm campo abajo de tetrametilsilano. Los acoplamientos están nombrados como (s)-singulete, (d)-doblete, (t)-tripleto, (q)-cuartete, (m)-multiplete, (dd)-doblete de dobletes, (dt)-doblete de tripletes, (s ancho)-singulete ancho.

Ejemplos biológicos de la invención

Prueba de referencia A

- 5 Para evaluar el control de la polilla de dorso de diamante (*Plutella xilostella*) la unidad de ensayo consistía en un pequeño recipiente abierto con una planta de rábano de 12-14 días en su interior. Esta planta se infestó previamente con 10-15 larvas recién nacidas en un trozo de material de alimentación de insectos mediante el uso de un muestreador de núcleo para retirar un trozo de una lámina de material de alimentación de insectos endurecida que tenía muchas larvas creciendo sobre ella y la transferencia del trozo que contiene las larvas y el material de alimentación a la unidad de ensayo. Las larvas se trasladaron a las plantas de ensayo cuando se secó el trozo de material de alimentación.
- 10 Los compuestos o mezclas de ensayo se formularon usando una disolución que contenía 10% acetona, 90% agua y 300 ppm tensioactivo no iónico de fórmula X-77™ Spreader Lo-Foam que contenía alquilarilpolioxietileno, ácidos grasos libres, glicoles y 2-propanol (Loveland Industries, Inc. Greeley, Colorado, EE. UU.). Los compuestos o mezclas formulados se aplicaron en 1 mL de líquido a través de una boquilla atomizadora SUJ2 con un cuerpo habitual 1/8 JJ (Spraying Systems Co. Wheaton, Illinois, EE. UU.) posicionada a 1,27 cm (0,5 pulgadas) encima de
- 15 la parte superior de cada unidad de ensayo. Se pulverizaron a 10 ppm todos los compuestos experimentales de estos ensayos y se repitió la aplicación tres veces. Para mezclas experimentales en estos ensayos, para obtener las concentraciones de la mezcla deseada de cada compuesto, se mezclaron juntas dos veces la concentración deseada de cada una de las dos combinaciones de mezclas en volúmenes equivalentes.
- 20 Después de pulverizar el compuesto o la mezcla de ensayo formulada, cada unidad de ensayo se dejó secar durante 1 hora y luego se dispuso en la parte superior una tapa negra. Las unidades de ensayo se mantuvieron durante 6 días en una cámara de crecimiento a 25°C y 70% de humedad relativa. Después se estudió visualmente el daño por alimentación en las plantas basándose en el follaje consumido.

Ensayo B

- 25 Para evaluar el control de la oruga militar tardía (*Spodoptera frugiperda*), la unidad de ensayo consistió en un pequeño recipiente abierto con una planta de cereal (maíz) de 4-5 días de edad en su interior. Esta planta se infestó previamente (usando un muestreador de núcleo) con 10-15 larvas de 1 día de edad en un pedazo de material de alimentación de insectos.
- 30 Se formularon los compuestos de ensayo 1, 2 y 3 y se pulverizaron 10 ppm como se describió para la Prueba A. Las aplicaciones se repitieron tres veces. Después de la pulverización, las unidades de ensayo se mantuvieron en una cámara de crecimiento y después se evaluaron visualmente como se describe en el Ensayo A.
- De los compuestos de Fórmula 1 ensayados, los siguientes proporcionaron excelentes niveles de protección para las plantas (20% o menos daño de alimentación): 4 y 5.

Ensayo C

- 35 Para evaluar el control del áfido del durazno verde (*Aphis gossypii*) a través de medios de contacto y/o sistémicos, la unidad de ensayo consistió en un pequeño recipiente abierto con una planta de rabanito de 12-15 días en el interior. Ésta se infestó previamente colocando en una hoja de la planta de ensayo 30-40 áfidos en un trozo de hoja extirpada de una planta de cultivo (método del corte de hoja). Las larvas se movieron a la planta cuando el trozo de hoja se secó. Después de la preinfestación, se cubrió el suelo de la unidad de ensayo con una capa de arena.
- 40 Todos los compuestos de ensayo se formularon y se pulverizaron a 50 ppm como se describe para el Ensayo A y se repitió la aplicación tres veces. Las mezclas de ensayo se formularon como se describe para el Ensayo A y se repitieron tres veces. Después de pulverizar el compuesto o la mezcla de ensayo formulada, cada unidad de ensayo se dejó secar durante 1 hora y luego se dispuso en la parte superior una tapa negra. Se mantuvieron las unidades de ensayo durante 6 días en una cámara de crecimiento a 19-21°C y 50-70% de humedad relativa. Se contó el

número de áfidos muertos y el número total de áfidos en cada unidad de ensayo para determinar el porcentaje de mortalidad.

De los compuestos de Fórmula 1 ensayados, los siguientes resultaron en por lo menos 80% de mortalidad: 4 6 y 8.

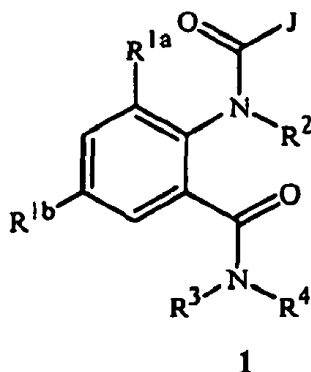
Ensayo E

- 5 Para evaluar el control del áfido del melón algodonero (*Aphis gossypii*) a través de medios de contacto y/o sistémicos, la unidad de ensayo consistió en un pequeño recipiente abierto con una planta de algodón de 6-7 días en el interior. Esto se pre-infestó con 30-40 insectos en una pieza de hoja de acuerdo con el método de la hoja cortada descrito para el Ensayo C, y se cubrió el suelo de la unidad de ensayo con una capa de arena. Se formularon los compuestos de ensayo y se pulverizaron 50 ppm como se describió para la Prueba A. Las aplicaciones se repitieron tres veces. Después de la pulverización, las unidades de ensayo se mantuvieron en una cámara de crecimiento y después se evaluaron visualmente como se describe en el Ensayo A.
- 10

De los compuestos de Fórmula 1 ensayados, los siguientes resultaron en por lo menos 80% de mortalidad: 4, 5, 6 y 8.

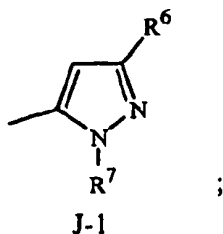
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de Fórmula 1, un N-óxido o una sal del mismo,



en donde

5 J es



R^{1a} es CH₃, F, Cl, Br o I;

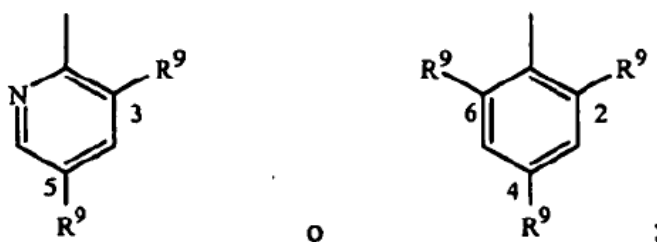
R^{1b} es H, CH₃, CF₃, CN, F, Cl, Br o I;

R² y R³ son H;

10 R⁴ es 2-oxetanilmetilo, 3-oxetanilmetilo o 3-oxetano, donde cada uno está opcionalmente sustituido con 1 a 2 CH₃;

R⁶ es Cl, Br, OCH₂CF₃ o CF₃; y

R⁷ es



15 y

cada R⁹ es independientemente H, CH₃, CF₃, CN o halógeno.

2. Un compuesto según la reivindicación 1, seleccionado del grupo que consiste en:

3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[2,4-dicloro-6-[(2-oxetanilmetil)amino]carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida;

3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[(2-oxetanilmetil)amino]carbonil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida;

20 3-cloro-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[2,4-dicloro-6-[(2-oxetanilmetil)amino]carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida;

1-(2-clorofenil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[[2-(2-oxetanilmetil)amino]carbonil]fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-5-carboxamida;
y

3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[[2-(2-oxetanilmetil)amino]carbonil]fenil]-1H-pirazol-5-carboxamida.

5 3. Una composición que comprende un compuesto según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 y por lo menos un componente adicional del grupo que consiste en un tensioactivo, un diluyente sólido y un diluyente líquido, donde dicha composición además comprende opcionalmente por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional.

10 4. Una composición para controlar una plaga de invertebrados que comprende una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 y por lo menos un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo, un diluyente sólido y un diluyente líquido, donde dicha composición comprende además opcionalmente una cantidad biológicamente eficaz de por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional.

15 5. La composición según la reivindicación 4 en la que por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional se selecciona entre insecticidas del grupo que consiste en piretroides, carbamatos, neonicotinoides, bloqueantes de los canales de sodio neuronales, lactonas macrocíclicas insecticidas, antagonistas de ácido γ -aminobutírico (GABA), ureas insecticidas y miméticos de la hormona juvenil, un miembro de *Bacillus thuringiensis*, una delta-endotoxina *Bacillus thuringiensis* y un insecticida vírico natural o genéticamente modificado.

20 6. La composición según la reivindicación 5, en la que por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional se selecciona del grupo que consiste en abamectina, acefato, acetamiprid, acetoprol, amidoflumet (S-1955), avermectina, azadiractina, azinfos-metilo, bifentrin, bifenazato, bistrifluron, buprofezin, carbofuran, cartap, clorfenapir, clorfluazuron, clorpirifos, clorpirifos-metilo, cromafenoazida, clotianidin, ciflutrin, beta-ciflutrin, cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, ciromazina, deltametrina, diafentiuiron, diazinon, dieldrin, diflubenzuron, dimeoato, dinotefuran, diofenolan, emamectina, endosulfan, esfenvalerato, etiprol, fenotiocarb, fenoxicarb, fenpropatrina, fenvalerato, fipronil, flonicamid, flubendiamida, flucitrinato, tau-fluvalinato, flufenerim (UR-50701), flufenoxuron, gamma-cihalotrina, halofenozida, hexaflumuron, hidrametilnon, imidacloprid, indoxacarb, isofenfhos, lufenuron, malation, metaflumizona, metaldehído, metamidofhos, metidation, metomil, metopreno, metoxiclor, meoxiyfenozida, metoflutrina, monocrotofos, metoxifenozida, nitenpiram, nitiazina, novaluron, noviflumuron (XDE-007), oxamil, paration, parathon-metilo, permetrina, forato, fosalona, fosmet, fosfamidon, pirimicarb, profenofos, proflutrina, protrifenbuto, pimetrozina, piretrina, piridalil, piriproxifeno, rotenona, rianodina, S1812 (Valent), espinosad, espirodiclofen, espiromesifen (BSN 2060), sulprofos, tebufenozida, teflubenzuron, teflutrina, terbufos, tetraclorvinfos, tiacloprid, tiametoxam, tiodicarb, tiosultap-sodio, tolfenpirad, tralometrina, triazamato, triclofon, triflumuron, aldicarb, fenamifos, amitraz, quinometionat, clorobencilato, cihexatin, dicofol, dienoclor, etoxazol, fenazaquin, óxido de fenbutatin, fenpiroximato, hexitiazox, propargita, piridaben, tebufenpirad, *Bacillus thuringiensis aizawai*, *Bacillus thuringiensis kurstaki*, delta-endotoxina *Bacillus thuringiensis*, baculovirus, bacterias entomopatogénicas, virus entomopatogénicos y hongos entomopatogénicos.

35 7. La composición según la reivindicación 6, en la que el por lo menos un compuesto o agente biológicamente activo adicional se selecciona del grupo que consiste en cipermetrina, cihalotrina, ciflutrina y beta-ciflutrina, esfenvalerato, fenvalerato, tralometrina, fenotiocarb, metomil, oxamil, tiodicarb, acetamiprid, clotianidin, imidacloprid, tiametoxam, tiacloprid, indoxacarb, espinosad, abamectina, avermectina, emamectina, endosulfan, etiprol, fipronil, flufenoxuron, triflumuron, diofenolan, piriproxifeno, pimetrozina, amitraz, *Bacillus thuringiensis aizawai*, *Bacillus thuringiensis kurstaki*, delta-endotoxina *Bacillus thuringiensis* y hongos entomófagos.

8. La composición según la reivindicación 4 en la forma de una formulación líquida para empapado del suelo.

9. Una composición de pulverización para controlar una plaga de invertebrados que comprende:

45 (a) una cantidad biológicamente activa del compuesto según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, o la composición según la reivindicación 4; y

(b) un propulsor.

10. Una composición de cebo para controlar una plaga de invertebrados que comprende:

(a) una cantidad biológicamente activa del compuesto según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, o la composición según la reivindicación 4;

50 (b) uno o más materiales alimenticios;

(c) opcionalmente un atrayente; y

(d) opcionalmente un humectante.

11. Un dispositivo trampa para controlar una plaga de invertebrados, que comprende:

(a) la composición de cebo de la reivindicación 10; y

5 (b) una carcasa adaptada para recibir la composición de cebo, en la que la carcasa tiene al menos una abertura dimensionada para permitir que la plaga de invertebrados pase a través de la abertura, de tal modo que la plaga de invertebrados pueda tener acceso a la composición de cebo desde una posición exterior a la carcasa, y en la que la carcasa está adaptada además para situarse dentro o cerca de un lugar de actividad potencial o conocida para la plaga de invertebrados.

12. Un método no terapéutico para controlar una plaga de invertebrados que comprende poner en contacto la plaga de invertebrados o su entorno con una cantidad biológicamente eficaz de un compuesto según la reivindicación 1 o la reivindicación 2.

10 13. Un método no terapéutico para controlar una plaga de invertebrados que comprende poner en contacto la plaga de invertebrados o su entorno con una composición según la reivindicación 4.

14. El método según la reivindicación 13 en donde el ambiente es suelo y la composición se aplica al suelo como una formulación de empapado de suelo.

15 15. Un método no terapéutico para controlar una cucaracha, una hormiga o una termita, que comprende poner en contacto a una cucaracha, una hormiga o una termita con la composición de cebo en un dispositivo de trampa según la reivindicación 11.

20 16. Un método no terapéutico para controlar un mosquito, una mosca negra, una mosca estable, una mosca del ciervo, una mosca del caballo, una avispa, una avispa, una vespula, una garrapata, una araña, una hormiga o un zancudo, que comprende contactar un mosquito, una mosca negra, una mosca estable, una mosca del ciervo, una mosca del caballo, una avispa, un avispa, una vespula, una garrapata, una araña, una hormiga o un zancudo con la composición de pulverización según la reivindicación 9 dispensada desde un recipiente de pulverización.