

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 873**

51 Int. Cl.:

**C07H 15/02** (2006.01)

**A01N 43/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2010 E 10704695 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2396338**

54 Título: **Composiciones pesticidas**

30 Prioridad:

**11.02.2009 US 151549 P**

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

**23.04.2014**

73 Titular/es:

**DOW AGROSCIENCES LLC (100.0%)  
9330 Zionsville Road  
Indianapolis, IN 46268-1054, US**

72 Inventor/es:

**CROUSE, GARY;  
SPARKS, THOMAS;  
MCLEOD, CASANDRA;  
BROWN, ANNETTE y  
SIDDALL, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 456 873 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

Composiciones pesticidas

### Campo de la invención

5 La invención descrita en este documento está relacionada con el campo de pesticidas y su uso en el control de plagas.

### Fundamento de la invención

10 Las plagas provocan millones de muertes de seres humanos en el mundo cada año. Además, hay más de diez mil especies de plagas que provocan pérdidas en agricultura. Estas pérdidas agrícolas ascienden a billones de dólares americanos cada año. Las termitas provocan daño a diversas estructuras tales como casas. Estas pérdidas por daño por termitas ascienden a billones de dólares americanos cada año. Como una nota final, muchas plagas de alimento almacenado comen y adulteran la comida almacenada. Estas pérdidas en comida almacenada ascienden a billones de dólares americanos cada año, aunque de forma más importante, privan a la gente de la comida necesaria.

15 Hay una aguda necesidad de nuevos pesticidas. Los insectos están desarrollando resistencia a los pesticidas de uso normal. Cientos de especies de insectos son resistentes a uno o más pesticidas. El desarrollo de resistencia a algunos de los pesticidas más antiguos, tales como DDT, los carbamatos y los organofosfatos, se conoce bien. Aunque la resistencia se ha desarrollado incluso a algunos de los pesticidas más nuevos. Por lo tanto, existe una necesidad de nuevos pesticidas y particularmente para pesticidas que tienen nuevos modos de acción.

### Sustituyentes (lista no exhaustiva)

20 Los ejemplos dados para los sustituyentes son (excepto para halo) no exhaustivos y no deben construirse como limitantes de la invención descrita en este documento.

“Alquenilo” significa un sustituyente acíclico, insaturado (al menos un doble enlace carbono-carbono), ramificado o no ramificado, que consiste en carbono e hidrógeno, por ejemplo, vinilo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo y decenilo.

25 “Alqueniloxi” significa un alquenilo que consiste además en un enlace sencillo carbono-oxígeno, por ejemplo, aliloxi, buteniloxi, penteniloxi, hexeniloxi, hepteniloxi, octeniloxi, noneniloxi y deceniloxi.

“Alcoxi” significa un alquilo que además consiste en un enlace sencillo carbono-oxígeno, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, 1-butoxi, 2-butoxi, isobutoxi, terc-butoxi, pentoxi, 2-metilbutoxi, 1,1-dimetilpropoxi, hexoxi, heptoxi, octoxi, nonoxi y decoxi.

30 “Alquilo” significa un sustituyente acíclico, saturado, ramificado o no ramificado, que consiste en carbono e hidrógeno, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, 1-butilo, 2-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo.

“Alquinilo” significa un sustituyente acíclico, insaturado (al menos un triple enlace carbono-carbono y cualquiera de dobles enlaces), ramificado o no ramificado, que consiste en carbono e hidrógeno, por ejemplo, etinilo, propargilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo y decinilo.

35 “Halo” significa fluoro, cloro, bromo y yodo.

“Haloalcoxi” significa un haloalquilo que consiste además en un enlace sencillo carbono-oxígeno, por ejemplo, fluorometoxi, difluorometoxi y trifluorometoxi, 2-fluoroetoxi, 1,1,2,2,2-pentafluoroetoxi, 1,1,2,2-tetrafluoro-2-bromoetoxi y 1,1,2,2-tetrafluoroetoxi.

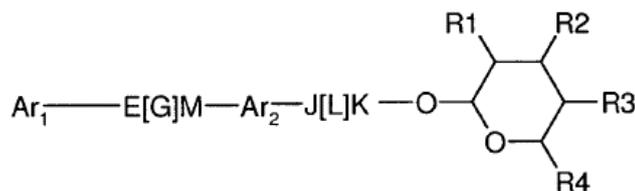
40 “Haloalquilo” significa un alquilo que consiste además en, de uno al número máximo posible de, idénticos o diferentes, halos, por ejemplo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, 2-fluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, clorometilo, triclorometilo y 1,1,2,2-tetrafluoroetilo.

“Halofeniloxi” significa un feniloxi que tiene uno o más, idénticos o diferentes, halos.

“Hidroalquilo” significa un alquilo que tiene uno o más grupos hidroxilo.

### Descripción detallada de la invención

45 Los compuestos de esta invención tienen la siguiente fórmula:



en donde:

(a) Ar<sub>1</sub> es fenilo sustituido, en donde dicho fenilo sustituido, tiene uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O e (hidroxi)haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

(2) furanilo sustituido, fenilo sustituido, piridazinilo sustituido, piridilo sustituido, pirimidinilo sustituido o tienilo sustituido,

en donde dicho furanilo sustituido, fenilo sustituido, piridazinilo sustituido, piridilo sustituido, pirimidinilo sustituido y tienilo sustituido, tienen uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de H, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, S(=O)<sub>n</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), S(=O)<sub>n</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)H, C(=O)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)S(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O, (hidroxi)haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilo, fenoxi, fenilo sustituido y fenoxi sustituido (en donde dicho fenilo sustituido y fenoxi sustituido tienen uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de H, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, S(=O)<sub>n</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), S(=O)<sub>n</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)H, C(=O)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)S(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) fenilo y fenoxi);

(b) E es N, C o CR5;

(c) G es un doble o triple enlace;

(d) M es N, C o CR5, (con tal que cuando E es un átomo de nitrógeno "N" entonces M es un átomo de nitrógeno "N", y cuando E es un átomo de carbono "C", entonces M es un átomo de carbono "C", y cuando E es "CR5" entonces M es "CR5";

(e) Ar<sub>2</sub> es

(1) furanilo, fenilo, piridazinilo, piridilo, pirimidinilo, tienilo o

(2) furanilo sustituido, fenilo sustituido, piridazinilo sustituido, piridilo sustituido, pirimidinilo sustituido o tienilo sustituido,

en donde dicho furanilo sustituido, fenilo sustituido, piridazinilo sustituido, piridilo sustituido, pirimidinilo sustituido y tienilo sustituido, tienen uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de H, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, S(=O)<sub>n</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), S(=O)<sub>n</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)H, C(=O)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)S(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O, (hidroxi)(halo)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilo, fenoxi, fenilo sustituido y fenoxi sustituido (en donde dicho fenilo sustituido y fenoxi sustituido tienen uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de H, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, S(=O)<sub>n</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), S(=O)<sub>n</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)H, C(=O)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>),

C(=O)O(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)S(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) fenilo y fenoxi;

(f) J es O, N, NR<sub>5</sub>, CR<sub>5</sub> o C=O;

(g) L es un enlace sencillo o doble;

5 (h) K es CR<sub>5</sub>, C=O, N, NR<sub>5</sub> o C=S;

(i) R<sub>1</sub> es H, OH, F, Cl, Br, I, oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) OC(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) o NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>;

10 (j) R<sub>2</sub> es H, F, Cl, Br, I, oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) o NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>;

(k) R<sub>3</sub> es H, OH, F, Cl, Br, I, oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) o NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>;

15 (l) R<sub>4</sub> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);

(m) R<sub>5</sub> es (cada uno independientemente) H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o halocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>; y

20 (n) R<sub>x</sub> y R<sub>y</sub> se seleccionan independientemente de H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, S(=O)<sub>n</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), S(=O)<sub>n</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)H, C(=O)OH, C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)S(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilo y fenoxi.

En otra realización de esta invención:

Ar<sub>1</sub> es fenilo sustituido, en donde dicho fenilo sustituido, tiene uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y (haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O.

En otra realización de esta invención: Ar<sub>2</sub> es fenilo.

30 En otra realización de esta invención: J es N, NR<sub>5</sub> o CR<sub>5</sub>.

En otra realización de esta invención: K es C=O o N.

En otra realización de esta invención: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son (independientemente cada uno) un alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

En otra realización de esta invención: R<sub>4</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

En otra realización de esta invención: R<sub>5</sub> es H.

### 35 Preparación de intermedios de piranosa

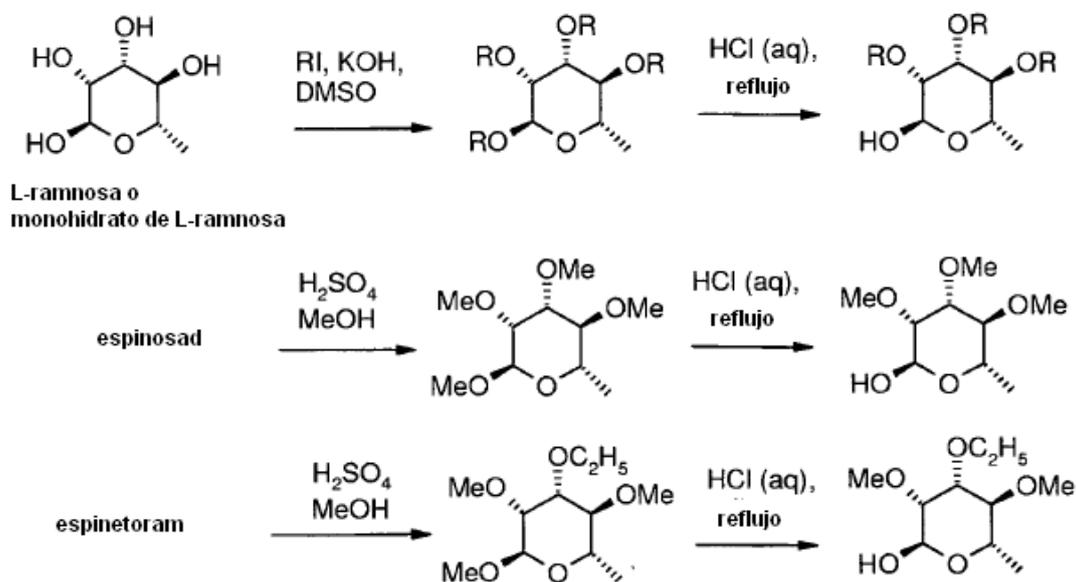
Puede usarse una amplia variedad de piranosas (en diferentes formas estructurales, por ejemplo D- y L-) para hacer los compuestos de esta invención. Por ejemplo, la siguiente lista no exhaustiva de piranosas puede usarse: ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, ribulosa, xilulosa, alosa, altrosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, talosa, psicosa, fructosa, sorbosa, tagatosa, fucosa, micarosa, quinovosa, oleandrosa, ramnosa y paratosa. En la mayoría de los ejemplos posteriores, se usó L-ramnosa para hacer intermedios de piranosa.

40 En general, los intermedios de piranosa pueden hacerse como sigue (usando L-ramnosa como un ejemplo). Los derivados de ramnosa O-alquilados pueden prepararse a partir de L-ramnosa o hidrato de L-ramnosa comercialmente disponibles usando un yoduro de alquilo e hidróxido de potasio en polvo (KOH) en sulfóxido de dimetilo (DMSO) seco de 5°C a 15°C. El producto totalmente alquilado se aísla entonces por extracción de la disolución de DMSO con hexanos, seguido por concentración de la fase de hexano al vacío. Este intermedio de piranosido de alquilo se trata entonces directamente con ácido clorhídrico acuoso (HCl) u otro ácido acuoso, que forma el hidroxil-azúcar libre, normalmente como una mezcla de anómeros α y β.

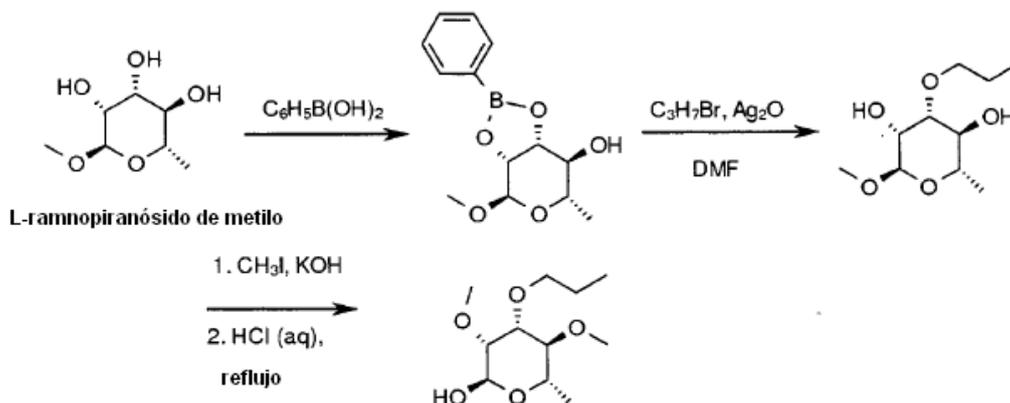
45 De forma alternativa, la L-ramnosa per-alquilada puede aislarse por hidrólisis de espinosad u otro producto natural tri-(O-alquil)ramnosilado, usando condiciones similares a las descritas para el aislamiento de oleandrósido de metilo

a partir de avermectina B<sub>2</sub> (Loewe et al. *J. Org. Chem.* 1994, 59, 7870). Así, el tratamiento de espinosad técnico con exceso de ácido sulfúrico concentrado en alcohol metílico seco (MeOH) da por resultado la hidrólisis del azúcar de ramnosa y la conversión en el piranósido de metilo. El piranósido de metilo puro puede entonces eliminarse del medio de reacción mediante extracción exhaustiva con hexanos u otro disolvente hidrocarbonado. El ramnopiranósido puro puede aislarse entonces en alrededor de 65-75% del rendimiento total por destilación del licor en bruto al vacío.

La 3-O-etil-2,4-di-O-metil-ramnosa puede prepararse de una manera similar, partiendo de espinetoram. Otros derivados alquilados pueden producirse igualmente comenzando con los derivados espinosoid apropiadamente funcionalizado, que están hechos a partir de cualquier factor de espinosina que tenga uno o más grupos hidroxilo libres unidos a la ramnosa (por ejemplo, espinosina J) usando las condiciones descritas en DeAmicis et al. Patente de EE.UU. 6.001.981, 1999.

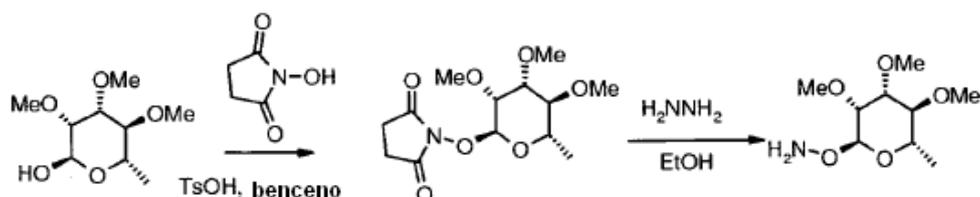


Se ha descrito un precursor de ramnosa que se alquila de forma selectiva con un sustituyente mayor en C3 (véase, por ejemplo, Pozsgay et al. *Can. J. Chem.* 1987, 65, 2764). Una ruta alternativa, que evita el uso de reactivos de estaño, se describe posteriormente. La reacción del piranósido de metilo de L-ramnosa con un equivalente de ácido fenilborónico, bajo condiciones que permiten la eliminación de agua, da por resultado la formación de un acetal de boro. El tratamiento de este acetal con un yoduro de alquilo y óxido de plata, en un disolvente aprótico polar tal como *N,N*-dimetilformamida (DMF), de 0°C a 110°C da por resultado una alquilación selectiva en C3-OH, dando el 3-O-alquil-metil-piranósido. Este material puede además metilarse adicionalmente en las posiciones 2-OH y 4-OH con yoduro de metilo, usando condiciones descritas anteriormente. La ramnosa totalmente alquilada puede entonces hidrolizarse como se describe anteriormente para dar 2,4-di-O-metil-3-O-alquil-L-ramnosa.



Ilustraciones para fabricar dichos intermedios de piranosa se dan en los Ejemplos.

- 5 También pueden hacerse intermedios de hidroxilamino-piranosa. Por ejemplo, pueden prepararse a partir del derivado de ramnosa correspondiente y *N*-hidroxisuccinimida (NHS) bajo condiciones en que el agua formada se elimina de forma azeotrópica, para formar un aducto de *N*-succinimidoil-hidroxilamina. En una realización, estas condiciones implican combinar ramnosa y NHS en tolueno o benceno, añadir una cantidad catalítica de un ácido tal como ácido *p*-toluensulfónico (TsOH), y calentar a reflujo en un aparato equipado con una trampa de Dean-Stark. La conversión al intermedio de hidroxilamina libre se consigue mediante tratamiento del aducto de succinimidoilo con exceso de hidrato de hidracina o hidracina anhidra en un disolvente alcohólico tal como MeOH o alcohol etílico (EtOH). La reacción de la hidroxilamina de O-ramnosilo con un aldehído o cetona que usa EtOH u otro disolvente alcohólico inferior de temperatura ambiente a reflujo produce entonces una O-ramnosil-oxima.

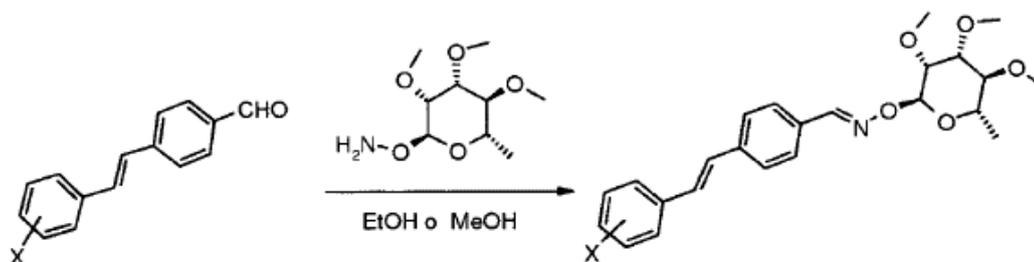


#### Preparación de intermedios de diarilo

- 15 Los compuestos de esta invención se preparan uniendo las piranosas descritas anteriormente a un intermedio de diarilo, Ar1-E[G]M-Ar2, por medio de una unión covalente J[L]KQ (definido anteriormente). Una amplia variedad de precursores de diarilo pueden usarse para preparar compuestos de esta invención, con tal que contengan un grupo funcional adecuado en Ar2 al que puede unirse el intermedio piranosa para formar la unión covalente. Grupos funcionales adecuados incluyen un grupo amino, oxoalquilo, formilo o ácido carboxílico. Estos intermedios pueden prepararse por métodos descritos anteriormente en la bibliografía química. Varios de estos métodos siguen.

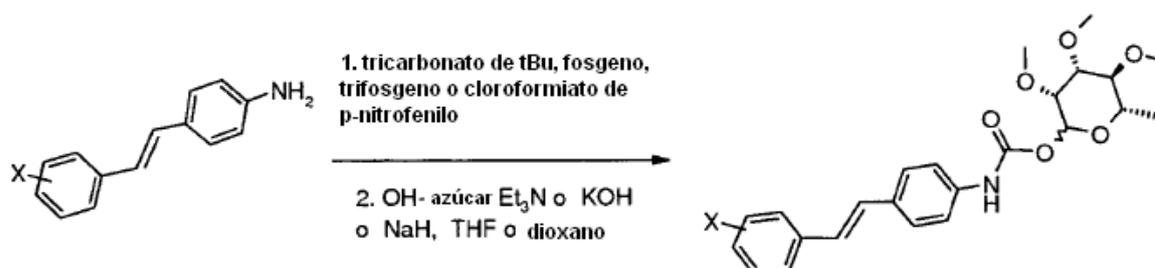
#### Preparación de compuestos unidos a oxima

- 20 Los compuestos unidos a oxima pueden prepararse a partir de aldehídos o cetonas de arilo correspondientes por reacción con el correspondiente 2-hidroxilamino-azúcar, en un disolvente orgánico tal como MeOH o EtOH, a temperaturas entre 0 y 100°C.



#### Preparación de compuestos unidos a carbamato

- 25 Los compuestos unidos a carbamato o tio-carbamato pueden prepararse a partir de las correspondientes arilaminas por conversión en o bien un isocianato, isotiocianato o *p*-nitrofenil-carbamato, seguido por tratamiento con el -ROH apropiado y una base orgánica o inorgánica en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano (THF), a temperaturas entre 0 y 100°C:



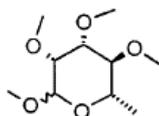
En estas reacciones, la configuración  $\alpha$  en C1 del resto ramnosa es normalmente el producto principal, aunque una cantidad menor del anómero  $\beta$  también se forma. Estos dos isómeros pueden separarse cromatográficamente, o pueden usarse como una mezcla.

- 5 La preparación de compuestos dentro del alcance de esta invención puede hacerse mediante la síntesis de un intermedio apropiado que contiene un grupo funcional ácido, aldehído, cetona o amino por unión al intermedio de piranosa.

### Ejemplos

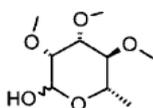
Estos ejemplos son con propósito de ilustración y no se van a construir como limitantes de la invención descrita en este documento a solo las realizaciones descritas.

- 10 Ejemplo 1: Preparación de (3R,4R, 5S,6S)-2,3,4,5-tetrametoxi-6-metil-tetrahidropirano (Compuesto E-1)



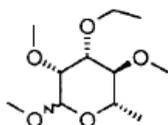
- 15 Una disolución de hidrato de L-ramnosa (40 gramos (g), 0,22 moles (mol)) en dimetilsulfóxido seco (DMSO; 450 mililitros (mL)) se colocó en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 2 litros (L) y se agitó mecánicamente mientras se añadía hidróxido de potasio en polvo (KOH; 75 g, 1,34 mol) de una vez. Se añadió yodometano (187 g, 1,32 moles) a esta disolución a una velocidad tal que la temperatura de la disolución se mantuvo por debajo de 30°C. Se usó un baño de hielo seco-acetona de forma intermitente para mantener esta temperatura. Después de completarse la adición (aproximadamente 2 horas (h)), la disolución se agitó unas 3 h adicionales, entonces se dejó estar a temperatura ambiente toda la noche. Esta disolución clara se extrajo entonces con hexanos (4 x 500 mL), y la disolución de hexano combinada se lavó con salmuera antes del secado y la evaporación del disolvente para proporcionar una disolución naranja clara (44 g, 92%). La destilación dio 40 g de un aceite incoloro, pe 150°C (0,5 mm de Hg).

- Ejemplo 2: Preparación de (3R,4R,5S,6S)-3,4,5-trimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-ol (Compuesto E-2)



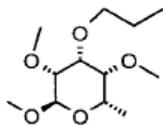
- 25 Una disolución de E-1 (35,7 g, 0,162 moles) en ácido clorhídrico 2 N (HCl; 300 mL) se calentó a 98°C durante 5 h, entonces se enfrió a temperatura ambiente, y se extrajo con diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 4 x 170 mL). Los extractos combinados se secaron sobre sulfato de magnesio (MgSO<sub>4</sub>) y de decoloraron con carbón vegetal. La concentración dio el compuesto del título (24,7 g, 74%) como un aceite viscoso. Una parte del producto en bruto (960 miligramos (mg)) se destiló al vacío usando un aparato Kuhgelrohr recogiendo 890 mg a 145-155°C (1-2 mm).

- Ejemplo 3: Preparación de (3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-2,3,5-trimetoxi-6-metil-tetrahidropirano (Compuesto E-3)



- 30 Se añadió ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98%, 300 mL, 5,6 moles) lentamente a una disolución agitada de alcohol metílico (2,5 litros (L)) en un matraz Erlenmeyer de 4 L. Cuando la disolución se había enfriado a temperatura ambiente, se añadió 3'-OEt espinosina J/L (350 g, 0,47 moles) (preparado como en DeAmicis et al., Patente de EE.UU. 6.001.981, 1999) y la disolución resultante se calentó a reflujo durante 6 h. La disolución enfriada se transfirió a un embudo de decantación de 4 L y se extrajo con hexanos (3 x 1 L). La disolución orgánica combinada se secó y se concentró *al vacío*, entonces se destiló usando un Kugelrohr para proporcionar un aceite incoloro (65 g, 60%), pe 165°C (10 mTorr).

- Ejemplo 4: Preparación de (2R,3R,4R,5R,6S)-2,3,5-trimetoxi-6-metil-4-propoxi-tetrahidropirano (Compuesto E-5)



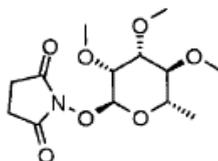
5 Etapa 1. (2R,3R,4R,5R,6S)-2-metoxi-6-metil-4-propoxi-tetrahidropiran-3,5-diol. Siguiendo el procedimiento descrito por Oshima et al. (*Tetrahedron Lett.* 1997, 38, 5001) para la preparación del éster de 3,4-boronato de  $\alpha$ -L-fucopiranosido de metilo, el  $\alpha$ -L-ramnopiranosido de metilo se convirtió en el éster de 2,3-boronato. El éster en bruto (10,0 g, 37,7 milimoles (mmoles)) se disolvió en tolueno (150 mL) y se trató con yodopropano (8,0 g, 47 mmoles), óxido de plata (21,8 g, 94,3 mmoles) y trietilamina (4,77 g, 47,1 mmoles). La disolución se calentó a 100°C y se dejó agitar toda la noche (16 h). Después de enfriar y filtrar, la disolución se concentró a un aceite gomoso y se purificó por cromatografía en gel de sílice eluyendo con un gradiente de acetato de etilo (EtOAc)-hexano para obtener 5,9 g de producto puro.

10 Etapa 2. El material de la Etapa 1 se metiló usando MeI y KOH, bajo las condiciones descritas en el Ejemplo 1 para suministrar el compuesto E-5.

Los intermedios de piranosa enumerados en la Tabla 1 se prepararon mediante las rutas descritas anteriormente e ilustradas en los Ejemplos 1-4.

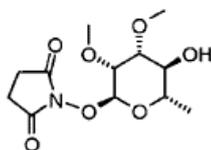
Un ejemplo de la preparación de intermedios de 2-O-succinimidoil-piranosa se describe posteriormente.

15 Ejemplo 5: Preparación de 1-((2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-trimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-iloxi)-pirrolidin-2,5-diona (Compuesto E-23)



20 A una disolución agitada de 2,3,4-tri-O-metil-L-ramnosa (6,5 g, 31,5 mmoles) y *N*-hidroxisuccinimida (5,4 g, 47 mmoles) en benceno (50 mL) se añadió ácido *p*-toluensulfónico (50 mg, cat.). La disolución se calentó a reflujo y se recogió agua (H<sub>2</sub>O) usando una trampa de Dean-Stark. Después de 4 h, la disolución se enfrió y la capa de tolueno sobrenadante se separó de una pequeña cantidad de goma insoluble. La fase orgánica se lavó con una disolución saturada de bicarbonato sódico (NaHCO<sub>3</sub>; 20 mL), entonces se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se concentró a un sólido. La recristalización a partir de éter (Et<sub>2</sub>O)-hexanos dio el compuesto del título (4,95 g, 52%) como un sólido de color crudo.

25 Ejemplo 6: Preparación de 1-((2S,3R,4R,5S,6S)-5-hidroxi-3,4-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-iloxi)-pirrolidin-2,5-diona (Compuesto E-24)

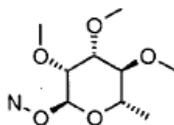


30 Una disolución de (2R,3R,4R,5S,6S)-5-benciloxi-3,4-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-ol (preparado según Wu et al., *Carbohydr. Res.* 1998, 306, 493; 10,5 g, 26,6 mmoles), *N*-hidroxisuccinimida (5,0 g, 50 mmoles) y TsOH (250 mg, cat.) en benceno (100 mL) se calentó a reflujo durante 24 h con eliminación de H<sub>2</sub>O usando una trampa de Dean-Stark. La disolución marrón se enfrió, se filtró, se lavó con disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub> y se concentró. El aceite gomoso se purificó por cromatografía en gel de sílice, eluyendo con hexanos-acetona al 70:30. La *O*-succinimida pura (7,5 g, 14,5 mmoles) se transfirió entonces a un aparato de hidrogenación Parr de 500 mL y se desbenciló usando Pd(OH)<sub>2</sub>/C (0,95 g) en EtOH (75 mL). La disolución, que absorbe 19 libras por pulgada cuadrada (psi) (131 kPa) de hidrógeno durante 24 h, se filtró después y se concentró, dejando un residuo sólido que se recristalizó a partir de EtOH para dar un sólido blanco (3,25 g).

Los intermedios de *O*-succinimidil-piranosa enumerados en la Tabla 2 se prepararon mediante las rutas descritas anteriormente e ilustradas en los Ejemplos 5 y 6.

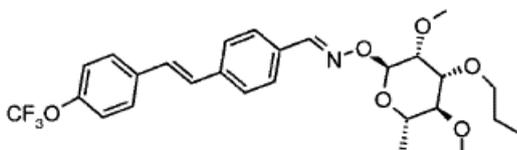
40 Un ejemplo de la preparación de intermedios de 2-hidroxilamino-piranosa a partir de los correspondientes intermedios de *O*-succinimidoil-piranosa se describe después.

Ejemplo 7: Preparación de O-((2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-trimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-hidroxilamina (Compuesto E-30)



- 5 El derivado de 2,3,4-tri-O-metil-N-succinimidil-ramnosa E-23 (0,50 g, 1,65 mmoles), preparado según el Ejemplo 5, se disolvió en EtOH absoluto (5 mL) y se trató con un exceso de hidrato de hidracina (0,4 g, 8 mmoles). La disolución se dejó agitar a temperatura ambiente durante 60 minutos (min), con lo cual se formó un voluminoso precipitado blanco. Se añadió EtOH adicional (5 mL), y la disolución se agitó a temperatura ambiente toda la noche. La disolución se filtró y se concentró, entonces se purificó por cromatografía (EtOAc al 100%) para suministrar 265 mg (74% de rendimiento) de la hidroxilamina como un sólido cristalino.
- 10 Los intermedios de piranosa en la Tabla 3 se prepararon mediante las rutas descritas anteriormente y como se ilustra en el Ejemplo 7.

Ejemplo 8: Preparación de O-((2S,3R,4R,5S,6S)-3,5-dimetoxi-6-metil-4-propoxi-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-trifluorometoxifenil)-vinil]-benzaldehído (Compuesto 1)

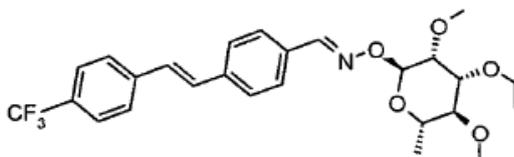


- 15 Etapa 1. 4-[(E)-2-(4-trifluorometoxifenil)-vinil]-benzocitrilo. A un matraz de fondo redondo purgado con nitrógeno se añadió fosfato de potasio, tribásico (617 mg, 2,9 mmoles) en dimetil-acetamida (DMA; 2 mL), 4-trifluorometoxibromobenceno (500 mg, 2,1 mmoles) y 4-cianovinilbenceno (322 mg, 2,5 mmoles), seguido por acetato de paladio (23 mg, 5% en moles). La disolución se calentó a 140°C con agitación durante 12 h. La disolución se dejó entonces enfriar a temperatura ambiente, se vertió en H<sub>2</sub>O, se extrajo con EtOAc, y se lavó con salmuera.
- 20 Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtraron y se concentraron. El material en bruto se purificó por cromatografía en columna (EtOAc en hexanos, 0-75%) para suministrar un sólido amarillo (543 mg, 90%) que se hizo puro mediante cromatografía de gases/análisis espectral de masas (GC-MS). Este material se usó directamente en la siguiente reacción sin purificación adicional.
- 25 Etapa 2. 4-[(E)-2-(4-trifluorometoxifenil)-vinil]-benzaldehído. Se disolvió el cianodifenilestireno (543 mg, 1,88 mmoles) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (10 mL) y se enfrió a -78°C en un baño de hielo seco/acetona. A esta disolución se añadió en gotas hidruro de diisobutilaluminio en hexanos (3,7 mL, 3,7 mmoles). La reacción se dejó agitar 4 h mientras se calentaba a temperatura ambiente. El aldehído deseado se formó exclusivamente por GC-MS. Se añadieron agua y metanol a la mezcla de reacción, lo que provocó el burbujeo y la formación de gel. La mezcla heterogénea se diluyó con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se filtró a través de una frita separadora de fase Biotage. La fase orgánica se recogió y se concentró para dar un sólido amarillo (450 mg, 81%) que fue producto puro por GC-MS. El producto se usó directamente en la siguiente reacción sin purificación adicional.
- 30

- 35 Etapa 3. O-((2S,3R,4R,5S,6S)-3,5-dimetoxi-6-metil-4-propoxi-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-trifluorometoxifenil)-vinil]-benzaldehído. El aldehído preparado en la Etapa 1 (0,1 g, 0,3 mmoles) y el Compuesto E-32 (0,3 mmoles) se disolvieron en EtOH absoluto (10 mL) y la disolución se calentó a 40°C con agitación toda la noche. Se añadió entonces agua (5 mL) a la disolución enfriada que provocó que se formara un precipitado blanco. La disolución se repartió entre H<sub>2</sub>O (5 mL) y EtOAc (3 x 5 mL), y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO<sub>4</sub>, se filtraron y se concentraron para dar un sólido amarillo oscuro. La purificación en cromatografía de columna en fase normal (gradiente de EtOAc-hexanos) dio el producto deseado (72 mg, 40%) como un sólido amarillo claro: pf 124-132°C; <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,13 (s, 1H), 7,63 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,54 (m, 4H), 7,21 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,11 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 5,63 (s, 1H), 3,71 (m, 1H), 3,70-3,50 (m, 4H), 3,59 (s, 3H), 3,55 (s, 3H), 3,20 (t, J = 9,0 Hz, 1H), 1,68 (m, 2H), 1,31 (d, J = 6,0 Hz, 3H), 0,98 (t, J = 7,6 Hz, 3H); ESIMS m/z 524 ([M+H]<sup>+</sup>).
- 40

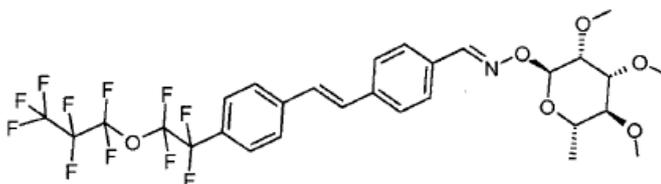
Los siguientes compuestos se prepararon usando las condiciones esbozadas en el Ejemplo 8.

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-trifluorometilfenil)-vinil]-benzaldehído (Compuesto 2)



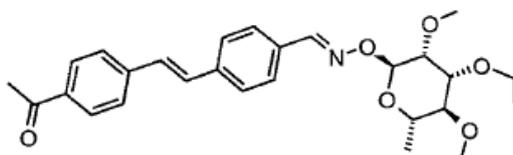
La formación de oxima rindió 60% de un sólido tostado: pf 150-153°C;  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  8,41 (s, 1H), 7,84 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H), 7,75-7,67 (m, 6H), 7,46 (s, 2H), 5,49 (d,  $J = 2,0$  Hz, 1H), 3,73-3,66 (br s, 2H), 3,56-3,47 (m, 3H), 3,45 (s, 3H), 3,43 (s, 3H), 3,04 (t,  $J = 10,0$  Hz, 1H), 1,17 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  494 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

- 5 O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-((E)-2-[4-(1,1,2,2-tetrafluoro-2-heptafluoropropiloxi-etil)-fenil]vinil]-benzaldehído (Compuesto 3)



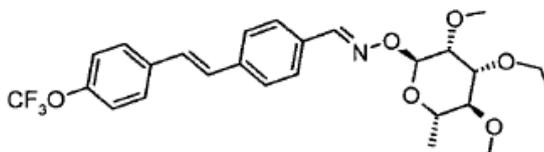
- 10 La formación de oxima rindió 84% de un aceite amarillo claro:  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  8,40 (s, 1H), 7,68 (m, 4H), 7,50 (m, 3H), 7,40 (d,  $J = 4,0$  Hz, 1H), 7,15 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 5,48 (s, 1H), 3,74 (m, 1H), 3,67 (m, 1H), 3,55-3,46 (m, 4H), 3,45 (s, 3H), 3,43 (s, 3H), 3,04 (t,  $J = 9,2$  Hz, 1H), 1,17 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  707 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ ).

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-acetil-fenil)-vinil]-benzaldehído (Compuesto 4)



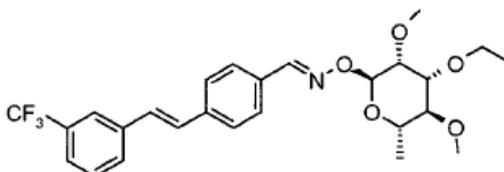
- 15 La formación de oxima rindió 56% de un sólido tostado: pf 164-167°C;  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  8,41 (s, 1H), 7,97 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H), 7,77 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H), 7,72 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H), 7,68 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H), 7,45 (s, 2H), 5,48 (s, 1H), 3,86 (s, 3H), 3,74 (br s, 1H), 3,73-3,66 (m, 1H), 3,54-3,46 (m, 3H), 3,45 (s, 3H), 3,43 (s, 3H), 3,04 (t,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 1,17 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  485 ( $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}]^+$ ).

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-trifluorometoxifenil)-vinil]-benzaldehído (Compuesto 5)



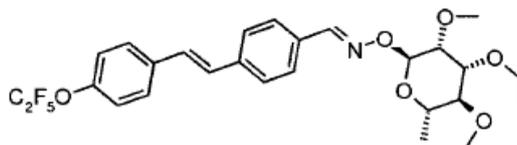
- 20 La formación de oxima rindió 24% de un sólido amarillo claro: pf 91-101°C;  $^1\text{H RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,13 (s, 1H), 7,63 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H), 7,55-7,51 (m, 3H), 7,23-7,17 (m, 3H), 7,11 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H), 5,64 (d,  $J = 3,0$  Hz, 1H), 3,79-3,60 (m, 5H), 3,59 (s, 3H), 3,55 (s, 3H), 3,20 (t,  $J = 9,0$  Hz, 1H), 1,32-1,24 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  532 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

- 25 O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(3-trifluorometilfenil)-vinil]-benzaldehído (Compuesto 6)



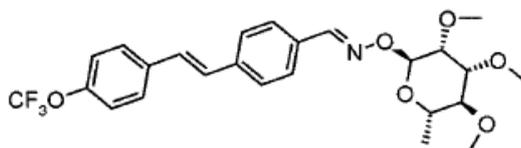
La formación de oxima rindió 62% de un aceite marrón:  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  8,40 (s, 1H), 7,99 (s, 1H), 7,94 (br s, 1H), 7,72-7,63 (m, 6H), 7,47 (s, 2H), 5,48 (s, 1H), 3,74 (m, 1H), 3,73-3,68 (m, 1H), 3,54-3,47 (m, 3H), 3,45 (s, 3H), 3,43 (s, 3H), 3,04 (t,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 1,17 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  494 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

- 5 O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-pentafluoroetiloxifenil)-vinil]-benzaldehído (Compuesto 7)



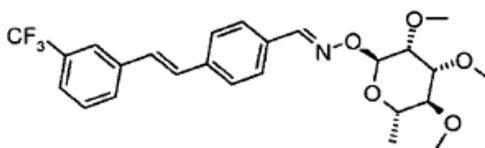
La formación de oxima rindió 7 mg (6%) de un cristal amarillo claro:  $^1\text{H RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,13 (s, 1H), 7,63 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H), 7,56-7,51 (m, 5H), 7,24 (d,  $J = 4,5$  Hz, 2H), 7,11 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H), 5,63 (d,  $J = 1,8$  Hz, 1H), 3,79-3,60 (m, 5H), 3,59 (s, 3H), 3,55 (s, 3H), 1,32-1,25 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  582 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

- 10 O-((2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-trimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-trifluorometiloxifenil)-vinil]-benzaldehído (Compuesto 8)



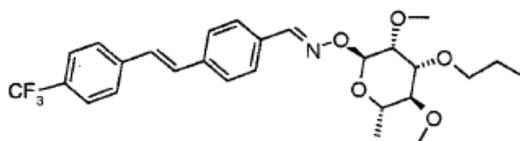
- 15 La formación de oxima rindió 37 mg (30%) de un sólido blanco: pf 120-128°C;  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,40 (s, 1H), 7,75 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H), 7,68-7,65 (m, 4H), 7,42-7,30 (m, 4H), 5,50 (s, 1H), 3,80-3,79 (m, 1H), 3,56-3,52 (m, 1H), 3,43 (s, 3H), 3,42 (s, 3H), 3,40-3,37 (m, 1H), 3,38 (s, 3H), 3,05 (t,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 1,17 (d,  $J = 4,0$  Hz, 3H); ESIMS  $m/z$  496 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-trimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(3-trifluorometilfenil)-vinil]-benzaldehído (Compuesto 9)



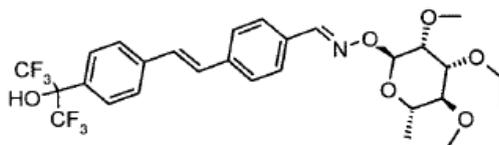
- 20 El material (65 mg, 50%) se aisló como un cristal claro:  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  8,40 (s, 1H), 7,98 (s, 1H), 7,72 (br s, 1H), 7,70 (dd,  $J = 12,0, 8,0$  Hz, 4H), 7,64 (br s, 2H), 7,48 (s, 2H), 5,51 (br s, 1H), 3,56-3,43 (m, 3H), 3,43 (s, 3H), 3,42 (s, 3H), 3,38 (s, 3H), 3,05 (t,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 1,17 (d,  $J = 4,0$  Hz, 3H); ESIMS  $m/z$  480 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-propoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-trifluorometilfenil)-vinil]-benzaldehído (Compuesto 10)



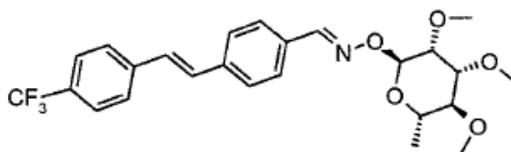
- 25 El material (210 mg, 77%) se aisló como un sólido incoloro: pf 163-166,  $^1\text{H RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,16 (s, 1H), 7,66 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,63 (s, 4H), 7,56 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,2 (s, 2H), 5,66 (s, 1H), 3,73-3,57 (m, 10H), 3,23 (t,  $J = 9$  Hz, 1H), 1,71 (m, 2H), 1,33 (d,  $J = 6$  Hz, 2H), 1,0 (t,  $J = 7,5$  Hz, 3H).

- 30 O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-[4-(2,2,2-trifluoro-1-hidroxi-1-trifluorometil-etil)-fenil]-vinil]-benzaldehído (Compuesto 11)



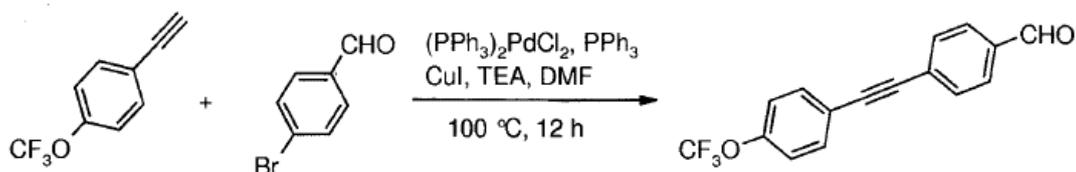
El material (250 mg, 86%) se aisló como una goma amarilla:  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,16 (s, 1H), 7,74 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,65-7,45 (m, 6H), 7,15 (s, 2H), 5,62 (d,  $J = 1,4$  Hz, 1H), 4,67 (s, 1H), 4,8-4,5 (m, 11H), 3,22 (t,  $J = 8$  Hz, 1H), 1,35-1,2 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  614 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

- 5 O-((2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-trimethoxy-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-trifluorometilfenil)-vinil]-benzaldehído (Compuesto 12)



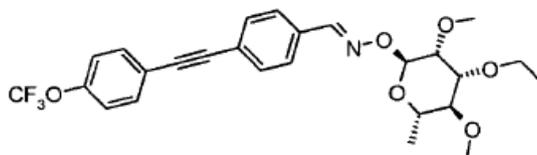
- 10 El material (95 mg, 56%) se aisló como un sólido blanco: pf 147-151°C;  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  8,42 (s, 1H), 7,85 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H), 7,76-7,67 (m, 6H), 7,47 (s, 2H), 5,52 (d,  $J = 4,0$  Hz, 1H), 3,80 (t,  $J = 4,0$  Hz, 1H), 3,56-3,51 (m, 1H), 3,43 (s, 3H), 3,42 (s, 3H), 3,41-3,39 (m, 1H), 3,38 (s, 3H), 3,04 (t,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 1,17 (d,  $J = 4,0$  Hz, 3H).

Ejemplo 9: Procedimiento general para acoplamiento de alquino a bromobenceno



- 15 El alquino (0,5 g, 2,7 mmoles), bromobenzaldehído (0,45 g, 2,4 mmoles), catalizador Pd (0,04 g, 0,06 mmoles), CuI (0,02 g, 0,12 mmoles), trifetilfosfina (0,03 g, 0,12 mmoles) y trietilamina (3,5 mL) se combinaron en 1,5 mL de DMF anhidro. La disolución se calentó a 100°C con agitación bajo atmósfera de nitrógeno durante un total de 12 h. La disolución se enfrió entonces a temperatura ambiente, se filtró a través de Celite, y se concentró a un sólido marrón que se purificó mediante cromatografía de columna de fase normal (EtOAc en hexanos) para dar el acetileno diarilado (512 mg, 65%), que se usó directamente sin caracterización adicional.

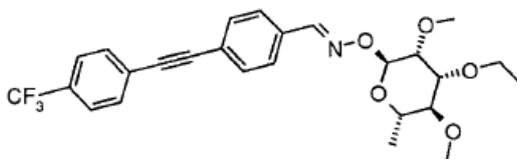
- 20 Ejemplo 10: Preparación de O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-(4-trifluorometoxifenil)-benzaldehído (Compuesto 13)



- 25 El aldehído (0,12 g, 0,42 mmoles) en EtOH (10 mL) se trató con intermedio de hidroxilamina E-31 (0,10 g, 0,42 mmoles) y la disolución se calentó a 50°C con agitación. Cuando la reacción se completó (por análisis LC-MS), la disolución se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó con  $\text{H}_2\text{O}$  y se extrajo con EtOAc (3 x 10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{MgSO}_4$ , se filtraron y se concentraron para dar un sólido amarillo que se purificó por cromatografía de columna de fase normal (EtOAc en hexanos). El producto deseado (120 mg, 56%) se aisló como un sólido amarillo pegajoso: pf 82-87°C,  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,13 (s, 1H), 7,63 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H), 7,55 (m, 4H), 7,21 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H), 5,63 (s, 1H), 3,75-3,60 (m, 5H), 3,59 (s, 3H), 3,55 (s, 3H), 3,19 (t,  $J = 9,0$  Hz, 1H), 1,32-1,27 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  509 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

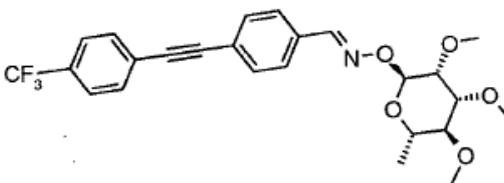
- 30 Los siguientes compuestos se prepararon usando condiciones esbozadas en los Ejemplos 9 y 10.

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-(4-trifluorometilfenil)-benzaldehído (Compuesto 14)



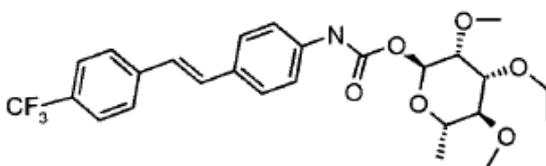
El producto se aisló como un sólido de color crudo (137 mg, 76%); pf 130-132°C;  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  8,46 (s, 1H), 7,81 (s, 4H), 7,73 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,70 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 5,49 (s, 1H), 3,75 (br s, 1H), 3,52 (m, 1H), 3,51-3,46 (m, 3H), 3,45 (s, 3H), 3,43 (s, 3H), 3,04 (t,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 1,19-1,15 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  492 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

- 5 O-((3R,4R,5S,6S)-3,4,5-trimethoxy-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-(4-trifluorometilfenil-etinil)-benzaldehído (Compuesto 15)



- 10 El producto (78 mg, 84%) se aisló como un sólido blanco: pf 128-136°C,  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,14 (s, 1H), 7,65-7,63 (m, 6H), 7,56 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H), 5,65 (s, 1H), 3,76-3,75 (m, 1H), 3,68-3,64 (m, 1H), 3,58 (s, 3H), 3,55 (s, 3H), 3,54 (s, 3H), 3,51-3,49 (m, 1H), 3,20 (t,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 1,32 (d,  $J = 4,0$  Hz, 3H); ESIMS  $m/z$  500 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

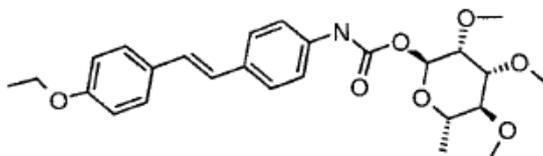
Ejemplo 11: Preparación de (2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de ácido {4-[(E)-2-(4-trifluorometilfenil)-vinil]-fenil}-carbámico (Compuesto 16)



- 15 A una disolución de 4-(4-trifluorometilfenilvinil)fenilamina (25 mg, 0,095 mmoles) en THF seco (4 mL) se añadió cloroformiato de 4-nitrofenilo (19 mg, 0,095 mmoles). La disolución se dejó agitar bajo nitrógeno durante 1 h, y entonces se añadió la ramnopiranos (Compuesto E-8; 20 mg, 0,95 mmoles), seguido por KOH en polvo (25 mg, 0,4 mmoles). La disolución se dejó agitar a temperatura ambiente durante 4 h, y entonces se diluyó con  $\text{Et}_2\text{O}$  (25 mL), se lavó con  $\text{H}_2\text{O}$ , se secó con  $\text{MgSO}_4$  y se concentró. El aceite rojo en bruto se purificó por cromatografía en gel de sílice para dar Compuesto 16:  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,61 (s, 4H), 7,52 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,47 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7,2 (d,  $J = 15$  Hz, 1H), 7,05 (d,  $J = 15$  Hz, 1H), 6,74 (s, 1H), 6,2 (d,  $J = 1,5$  Hz, 1H), 3,8-3,5 (m, 11H), 3,23 (t,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 1,33-1,25 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  531 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).
- 20

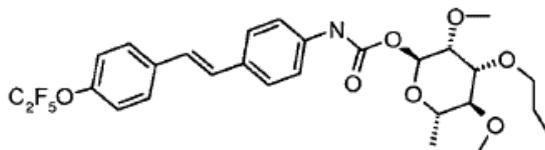
Los siguientes compuestos se prepararon usando las condiciones descritas en el Ejemplo 11.

(2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-tri-metoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de ácido {4-[(E)-2-(4-etoxifenil)-vinil]-fenil}-carbámico (Compuesto 17)



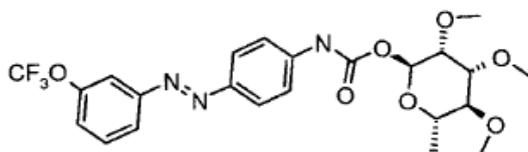
- 25 El material (68 mg, 40%) se aisló como una espuma amarilla:  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,38-7,22 (m, 8H), 6,84 (d,  $J = 8,24$  Hz, 2H), 6,64 (s, 1H), 5,65 (s, 1H), 4,06 (q,  $J = 7,24$  Hz, 2H), 3,76-3,75 (m, 1H), 3,68-3,64 (m, 1H), 3,58 (s, 3H), 3,55 (s, 3H), 3,54 (s, 3H), 3,51-3,49 (m, 1H), 3,20 (t,  $J = 8,0$  Hz, 1H), 1,38-1,28 (m, 6H); ESI  $m/z$  485 ( $[\text{M}]^+$ ).

- 30 (2S,3R,4R,5S,6S)-4-propoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de ácido {4-[(E)-2-(4-pentafluoroetiloifenil)-vinil]-fenil}-carbámico (Compuesto 18)



El material (18 mg, 12%) se aisló como un sólido gomoso.  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,5-7,45 (m, 6H), 7,21 (d,  $J$  = 8,4 Hz, 2H), 7,05 (s, 2H), 6,91 (s, 1H), 5,27 (br s, 1H), 3,8 (m, 1H), 3,69-3,50 (m, 10H), 3,23 (t,  $J$  = 8 Hz, 1H), 1,69 (m, 2H), 1,3 (d,  $J$  = 6 Hz, 3H), 0,98 (t,  $J$  = 7,5 Hz, 3H); ESIMS  $m/z$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

- 5 Ejemplo 12: Preparación de (2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de ácido [4-(3-trifluorometoxifenilazo)-fenil]-carbámico (Compuesto 19)

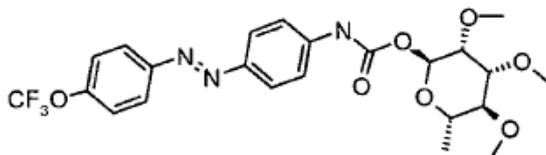


- 10 Etapa 1. 4-(3-trifluorometoxifenilazo)anilina. Se disolvió 3-trifluorometoxianilina (2,0 g, 11 mmoles) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL), y se trató con una mezcla de Oxone<sup>TM</sup> (11 g, 18 mmoles) en  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL), y la disolución se agitó durante 20 h a 25°C. La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 20 mL), las fases orgánicas combinadas se secaron ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y se evaporaron. El compuesto nitroso en bruto se disolvió en ácido acético (40 mL), se trató con *p*-fenilendiamina (2,0 g, 19 mmoles), y se dejó agitar durante 60 h. Los compuestos volátiles se eliminaron al vacío y el residuo se purificó por cromatografía en gel de sílice con 0 a 20% de EtOAc/hexano para dar la azoanilina (900 mg, 27%) como un aceite naranja:  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,77-7,84 (m, 3H), 7,71 (s, 1H), 7,46-7,52 (m, 1H), 7,22-7,26 (m, 1H), 6,71-6,75 (m, 2H), 4,12 (br s, 2H); ESIMS  $m/z$  282 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).
- 15

- 20 Etapa 2. Compuesto 19. Se disolvió 4-(3-trifluorometoxifenilazo)anilina (200 mg, 0,71 mmoles) en THF anhidro (5 mL), se trató con cloroformiato de 4-nitrofenilo (170 mg, 0,82 mmoles) y se agitó durante 1 h a 25°C. Se añadieron (3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-ol (175 mg, 0,78 mmoles) e hidruro sódico al 95% (NaH; 35 mg, 2,1 mmoles), y la mezcla se agitó durante 2 h. Se añadió  $\text{H}_2\text{O}$  (20  $\mu\text{L}$ , 1 mmol) y la agitación se continuó durante 1 h. La mezcla se diluyó con  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) y EtOAc (15 mL). La fase orgánica separada se lavó con  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) y salmuera (5 mL), se secó ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y se concentró. El residuo se purificó por cromatografía en gel de sílice con 0 a 30% de EtOAc/hexano para dar el compuesto del título (220 mg, 59%) como un aceite:  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,87-7,97 (m, 3H), 7,77 (s, 1H), 7,54-7,57 (m, 4H), 6,94 (s, 1H), 6,22 (s, 1H), 3,56-3,78 (m, 11H), 3,24 (t,  $J$  = 9,2 Hz, 1H), 1,28-1,36 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  528 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

- 25 Los siguientes compuestos se prepararon usando las condiciones descritas en el Ejemplo 12.

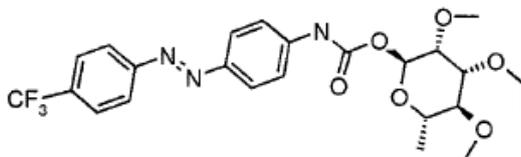
(2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de ácido [4-(4-trifluorometoxi-fenilazo)-fenil]-carbámico (Compuesto 20)



- 30 Etapa 1. 4-(4-trifluorometoxifenilazo)anilina.  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,79-7,83 (m, 4H), 7,25-7,33 (m, 2H), 6,72-6,75 (m, 2H), 4,09 (br s, 2H); ESIMS  $m/z$  282 (M+H).

Etapa 2. Compuesto 20. Pf 158-159°C;  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,95-7,92 (m, 4H), 7,59-7,57 (d,  $J$  = 8,6 Hz, 2H), 7,34 (d,  $J$  = 8,1 Hz, 2H), 6,86 (s, 1H), 6,21 (s, 1H), 3,8-3,5 (m, 11H), 3,22 (t,  $J$  = 9,4 Hz, 1H), 1,35-1,25 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  528 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

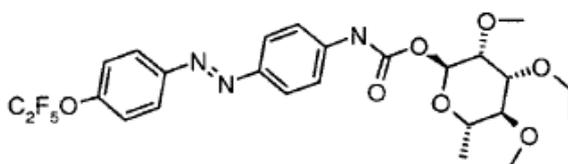
- 35 (2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de ácido [4-(4-trifluorometilfenilazo)-fenil]-carbámico (Compuesto 21)



Etapa 1. 4-(4-trifluorometilfenilazo)anilina.  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,81-7,91 (m, 4H), 7,72 (d,  $J = 8,2$  Hz, 2H), 6,71-6,75 (m, 2H), 4,12 (m, 2H), 4,12 (br s, 2H); ESIMS  $m/z$  266 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

- 5 Etapa 2. Compuesto 21. Pf 186-188°C;  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,89-8,2 (m, 4H), 7,77 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H), 7,60 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 6,91 (s, 1H), 6,21 (s, 1H), 3,77-3,57 (m, 11H), 3,22 (t,  $J = 9,4$  Hz, 1H), 1,34-1,28 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  512 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

(2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de ácido [4-(4-pentafluoroetiloxifenilazo)-fenil]-carbámico (Compuesto 22)



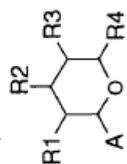
- 10 Etapa 1. 4-(4-pentafluoroetiloxifenilazo)anilina.  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,89-7,79 (m, 4H), 7,32 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H), 6,73-6,76 (m, 2H), 4,09 (br s, 2H); ESIMS  $m/z$  332 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

Etapa 2. Compuesto 22.  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7,96-7,92 (m, 4H), 7,60-7,57 (m, 2H), 7,38-7,35 (m, 2H), 6,86 (s, 1H), 6,26 (s, 1H), 3,75-3,45 (m, 11H), 3,22 (t,  $J = 9,3$  Hz, 1H), 1,33-1,26 (m, 6H); ESIMS  $m/z$  578 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

### Ensayo de compuestos

- 15 Los bioensayos en gusano soldado (BAW; *Spodoptera exigua*: Lepidoptera) se llevaron a cabo usando o bien un bioensayo de alto rendimiento (HTS) basado en plato de microtitrado de 96 pocillos o un ensayo de bandeja de dieta de 128 pocillos. El ensayo HTS se basa en una modificación de Lewer et al., *J. Nat. Prod.* 2006, 69, 1506. Los huevos de BAW se colocaron en lo alto de una dieta artificial (100  $\mu\text{L}$ ) en cada pocillo de un plato de microtitrado de 96 pocillos. La dieta se pretrató con compuestos de ensayo (12  $\mu\text{g}$  disueltos en 30  $\mu\text{L}$  de mezcla DMSO-acetona- $\text{H}_2\text{O}$ ) colocadas en una capa en lo alto de la dieta usando un sistema de manejo líquido y entonces se dejó secar durante varias horas. Los platos infestados se cubrieron entonces con una capa de relleno de algodón estéril y la tapa del plato, y entonces se dejó en la oscuridad a 29°C. La mortalidad se grabó a los 6 días de post-tratamiento. Cada plato tenía seis réplicas. El porcentaje de mortalidad se calculó a partir del promedio de las seis réplicas. En el caso del ensayo de dieta de 128 pocillos, tres a cinco larvas BAW en la segunda fase se colocaron en cada pocillo (3 mL) de la bandeja de dieta que se había llenado previamente con 1 mL de dieta artificial a la que se habían aplicado 50  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  del compuesto de ensayo (disuelto en 50  $\mu\text{L}$  de mezcla 90:10 de acetona-agua) (a cada uno de ocho pocillos) y después se dejó secar. Las bandejas se cubrieron con una cobertura auto-adhesiva clara, y se dejaron a 25°C, 14:10 luz-oscuridad durante seis días. El porcentaje de mortalidad se grabó para las larvas en cada pocillo; la actividad en los ocho pocillos se promedió entonces. Los resultados se indican en la Tabla 4. En la Tabla 4, bajo los encabezados BAW HTS y BAW 50, una "A" significa que el compuesto se ensayó y al menos se observó el 50 por ciento de mortalidad mientras, "B" significa que o bien (1) el compuesto se ensayó y se observó menos del 50 por ciento de mortalidad o (2) el compuesto no se ensayó.
- 20
- 25
- 30

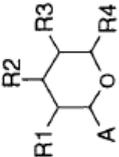
TABLA - 1



Fórmula general

Núm.	A	R1	R2	R3	R4	Azúcar	M.S.	Pe	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> , δ)
E-1	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa		150°C (0,5 mm de Hg)	5,28 (m, 1H), 3,85 (m, 1H), 3,66 (m, 1H), 3,60-3,50 (m, 1H), 3,58 (s, 3H), 3,53 (s, 6H), 3,37 (s, 3H), 3,16 (t, 1H), 1,31 (d, J = 6,2 Hz, 3H)
E-2	OH	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa		145-155°C (1 mm de Hg)	5,28 (s, 1H), 3,83 (m, 1H), 3,7-3,45 (m, 11H), 3,16 (t, J = 9,2 Hz, 1H), 3,0 (s, 1H), 1,31 (d, J = 6 Hz, 3H)
E-3	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	202,9 (M-MeOH)	165°C (10 mTorr)	4,71 (d, J = 1,8 Hz, 1H), 3,77-3,50 (m, 11H), 3,37 (s, 3H), 3,13 (t, J = 9,4 Hz, 1H), 1,32 (d, J = 6,3 Hz, 3H), 1,27 (t, J = 7,0 Hz, 3H)
E-4	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	299,1 (M+Na)	180°C (10 mTorr)	4,72 (d, J = 1,8 Hz) y 4,30 (s, 1H total), 4,0-3,35 (series de m, 10H), 3,2 (m, 2H), 1,3-1,1 (m, 15H)			
E-5	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa		175°C (10 mTorr)	4,70 (d, J = 1,8 Hz, 1H), 3,77-3,50 (m, 11H), 3,37 (s, 3H), 3,13 (t, J = 9,4 Hz, 1H), 1,62 (m, 2H), 1,32 (d, J = 6,3 Hz, 3H), 0,98 (t, J = 7,5 Hz, 3H)
E-6	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	O-alilo	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa		175°C (10 mTorr)	5,98 (m, 1H), 5,32 (d, 1H), 5,20 (d, 1H), 4,50 (s, 1H), 4,18 (d, 2H), 3,62-3,50 (m, 9H), 3,28 (s, 3H), 3,17 (t, J = 6,3 Hz, 1H), 1,33 (d, J = 6,3 Hz, 3H)
E-7	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa		165°C (5 mTorr)	4,71 (s, 1H), 3,62-3,50 (m, 11H), 3,35 (s, 3H), 3,17 (t, 1H), 1,6 (m, 2H), 1,4 (m, 2H), 1,33 (d, J = 6,3 Hz, 3H), 0,98 (t, J = 7,5 Hz, 3H)
E-8	OH	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	202,9 (M-H <sub>2</sub> O)	165°C (9 mTorr)	5,35 (m, J = 3,2, 2,0 Hz, 1H), 3,84-3,62 (m, 5H), 3,59 (s, 3H), 3,53 (s, 3H), 3,16 (t, J = 9,5 Hz, 1H), 2,73 (d, J = 3,4 Hz, 1H), 1,33-1,26 (m, 6H)

TABLA - 1



Fórmula general

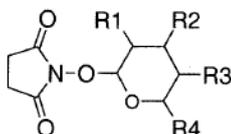
Núm.	A	R1	R2	R3	R4	Azúcar	M.S.	Pe	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> , δ)
E-9	OH	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	248,2 (M+)	203°C (5 mTorr)	5,2 (s) y 4,65 (dd, J = 1,2, 9 Hz, señales de protón anomérico, 1H total, relación 64:36 α:β); 4,10-3,45 (m, 8H), 3,36-3,20 (m, 2H), 1,37-1,13 (m, 12H)
E-10	OH	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	220,2 (M+)	185°C (5 mTorr)	5,24 (dd, J = 3,2, 2,0 Hz) y 4,61 (m, 1H total), 3,80 (m, 1H), 3,70-3,50 (m, 9H), 3,36-3,05 (m, 1H), 1,60 (m, 2H), 1,30 (m, 5H), 0,95 (t, J = 7,5 Hz, 3H)
E-11	OH	OCH <sub>3</sub>	O-alilo	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	254,9 (M+Na)	175°C (10 mTorr)	5,95 (m, 1H), 5,3 (m, 1H), 5,19 (m, 1H), 5,21 y 4,61 (ambos m, anómeros α y β, 1H total), 4,20 (m, 2H), 3,80 (m, 1H), 3,70-3,50 (m, 7H), 3,40-3,10 (m, 3H), 1,3 (m, 3H)
E-12	OH	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	248,2 (M+)	189°C (5 mTorr)	5,35 (dd, J = 3,2, 2,0 Hz) y 4,45 (m, 1H total), 3,80 (m, 1H), 3,70-3,50 (m, 10H), 3,36-3,05 (m, 1H), 2,73 (d, J = 3,4 Hz, 1H), 1,60 (m, 2H), 1,40 (m, 2H), 1,33 (d, J = 6 Hz, 3H), 0,95 (t, J = 7,5 Hz, 3H)
E-13	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub>	L-manosa			5,32 (s, 1H), 3,9 (m, 1H), 3,66-3,53 (series de m, 4H), 3,52 (s, 3H), 3,51 (s, 3H), 3,49 (s, 3H), 3,40 (s, 3H), 3,35 (m, 1H), 3,18 (d, J = 3 Hz, 1H)
E-14	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub>	D-glucosa			5,33 (d, J = 3,6 Hz) y 4,60 (d, J = 4 Hz, anómeros α y β, 1H total), 3,9 (m, 1H), 3,6-3,3 (series de s y m, 14 H), 3,28 (m, 3H), 1,7 (s, 1H)
E-15	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-H <sub>2</sub>	L-xilosa	207 (M+H)		4,77 (d, J = 3,5 Hz) y 4,15 (d, J = 7,4 Hz, 1H total en una relación 0,27:1 de α:β), 4,00 (dd, J = 11,6, 5,0 Hz, 1H), 4,03-2,93 (series de s y m, 16H)

TABLA - 1

Fórmula general

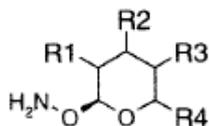
Núm.	A	R1	R2	R3	R4	Azúcar	M.S.	Pe	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> , δ)
E-16	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-H <sub>2</sub>	L-xilosa	175 (M-H <sub>2</sub> O)		5,23 (t, J = 3,4 Hz) y 4,60 (t, J = 6,3 Hz, 1H total en una relación 1,5:1 de α:β), 4,01-2,97 (series de s y m, 15H)
E-17	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-H <sub>2</sub>	L-ixosa	207 (M+H)		4,69 (d, J = 3,0 Hz, 1H, anómero α), 3,77 (dd, J = 10,8, 4,7 Hz, 1H), 3,62-3,32 (series de s y m, 16H)
E-18	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-H <sub>2</sub>	L-ixosa	175 (M-H <sub>2</sub> O)		5,18-5,11 (m, 1H, mezcla de anómeros α y β), 4,84 (d, J = 10,1 Hz, 0,4H), 3,98-3,37 (series de s y m, 14H), 3,11 (d, J = 4,2 Hz, 0,6H)
E-19	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub>	L-glucosa	205 (M-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> )		(600 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) 4,83 (d, J = 4,1 Hz) y 4,14 (d, J = 7,8 Hz, 1H total en una relación 0,2:1 de α:β), 3,66-3,36 (series de s y m, 18H), 3,29-3,26 (m, 1H), 3,17-3,13 (m, 1H), 3,01-2,94 (m, 1H)
E-20	-OH	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub>	L-glucosa	191 (M-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> )	Pf 63-67°C	5,33 (d, J = 3,7 Hz) y 4,58 (d, J = 7,9 Hz, 1H total en una relación 2,5:1 de α:β), 3,92-3,86 (m, 0,8H), 3,65-3,08 (series de s y m, 18H), 2,96 (dd, J = 8,8, 7,8 Hz, 0,2H)
E-21	-OCH <sub>3</sub>	-H <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> O-CH <sub>3</sub>	2-desoxi-D-glucosa	220 (M <sup>+</sup> )		4,81 (dd, J = 3,6, 1,1 Hz) y 4,34 (dd, J = 9,5, 1,9 Hz, 1H total en una relación 0,29: 1 de α:β), 3,71-3,23 (m, 16H), 3,18-3,05 (m, 1H), 2,33-2,16 (m, 1H), 1,60-1,41 (m, 1H)
E-22	-OCH <sub>3</sub>	-H <sub>2</sub>	-OCH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	L-oleandrosa			4,78 (d, J = 3,3 Hz, 1H), 3,52 (m, 1H), 3,47 (m, 1H), 3,45 (s, 3H), 3,30 (s, 3H), 3,19 (m, 1H), 2,67 (br s, 1H), 2,29 (dd, J = 4,8, 12,9 Hz, 1H), 1,51 (m, 1H), 1,32 (d, J = 6,3 Hz, 3H)

TABLA – 2



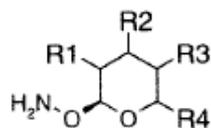
Núm.	R1	R2	R3	R4	Azúcar	M.S.	Pf	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> , δ)
E-23	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	326,2 [M+Na] <sup>+</sup>	135°C	5,35 (d, <i>J</i> = 2,0 Hz, 1H), 4,29 (m, 1H), 3,89 (dd, <i>J</i> = 3,3, 2,1 Hz, 1H), 3,55 (s, 3H), 3,54 (s, 3H), 3,52 (s, 3H), 3,51 (m, 1H), 3,18 (t, <i>J</i> = 9,3 Hz, 1H), 2,74 (s, 4H), 1,27 (d, <i>J</i> = 6,1 Hz, 3H)
E-24	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	288 [M-H]	163- 166°C	5,42 (s, 1H), 4,40 (m, 1H), 4,0 (m, 1H), 3,63 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1H), 3,55-3,45 (m, 7H), 2,78 (s, 4H), 2,2 (br s, 1H), 1,30 (d, <i>J</i> = 6,3 Hz, 3H)
E-25	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa			5,35 (m, 1H), 4,29 (m, 1H), 3,85 (m, 1H), 3,78-3,50 (m, 9H), 3,19 (t, <i>J</i> = 9,5 Hz, 1H), 2,75 (s, 4H), 1,33-1,26 (m, 6H)
E-26	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	354 [M+Na] <sup>+</sup>	69-71°C	5,35 (s, 1H), 4,29 (m, 1H), 3,84 (m, 1H), 3,78-3,50 (m, 9H), 3,19 (t, <i>J</i> = 9,5 Hz, 1H), 2,75 (s, 4H), 1,64 (m, 2H), 1,25 (d, <i>J</i> = 6,1 Hz, 3H), 0,95 (t, <i>J</i> = 7,5 Hz, 3H)
E-27	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa			5,32 (d, <i>J</i> = 1,8 Hz, 1H), 4,29 (m, 1H), 3,84 (m, 1H), 3,6-3,45 (m, 9H), 3,17 (t, <i>J</i> = 9,3 Hz, 1H), 2,73 (s, 4H), 1,6 (m, 2H), 1,4 (m, 2H), 1,26 (d, <i>J</i> = 5,7 Hz, 3H), 0,93 (t, <i>J</i> = 7,5 Hz, 3H)
E-28	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	D-glucosa			5,52 (d, <i>J</i> = 4 Hz, 1H), 4,45 (d, <i>J</i> = 10 Hz, 1H), 3,68-3,47 (m, 12H), 3,4-3,27 (series de m, 5H), 2,72 (s, 4H)
E-29	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	L-manosa			5,44 (s, 1H), 4,29 (m, 1H), 3,90 (m, 1H), 3,7-3,55 (m, 3H), 3,54 (s, 3H), 3,53 (s, 3H), 3,52 (s, 3H), 3,53 (m, 1H), 3,38 (s, 3H), 2,73 (s, 4H)

TABLA – 3



Núm.	R1	R2	R3	R4	Azúcar	M.S.	Pf	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> , δ)
E-30	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	221,7 (M+H <sup>+</sup> )	55°C	5,51 (s, 2H), 4,98 (d, J = 1,8 Hz, 1H), 3,60 (m, 2H), 3,55 (s, 3H), 3,50 (s, 3H), 3,48 (s, 3H), 3,35 (dd, J = 9,2, 3,3 Hz, 1H), 3,13 (t, J = 9,4 Hz, 1H), 1,34 (d, J = 6,2 Hz, 3H)
E-31	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	358,1 (M+Na <sup>+</sup> )	88°C	5,51 (s, 2H), 4,98 (d, J = 1,8 Hz, 1H), 3,60 (m, 4H), 3,55 (s, 3H), 3,48 (s, 3H), 3,35 (dd, J = 9,2, 3,3 Hz, 1H), 3,13 (t, J = 9,4 Hz, 1H), 1,34-1,26 (m, 6H)
E-32	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	249,1 (M+H <sup>+</sup> )	49°C	5,6 (s, 2H), 4,95 (d, J = 1,8 Hz, 1H), 3,6-3,3 (m, 11H), 3,13 (t, J = 9,3 Hz, 1H), 1,65 (m, 2H), 1,34 (d, J = 6,2 Hz, 3H), 0,97 (t, J = 7,5 Hz, 3H)
E-33	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa		40-42°C	5,6 (s, 2H), 4,97 (d, J = 1,8 Hz, 1H), 3,6-3,3 (m, 11H), 3,13 (t, J = 9,3 Hz, 1H), 1,62 (m, 2H), 1,40 (m, 2H), 1,34 (d, J = 6,2 Hz, 3H), 0,94 (t, J = 7,5 Hz, 3H)
E-34	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	264,1 (M+Na <sup>+</sup> )	Aceite	5,5 (s, 2H), 4,90 (s, 1H), 3,9 (m, 1H), 3,80-3,50 (m, 7H), 3,4 (m, 1H), 3,25 (t, J = 9 Hz, 1H), 1,35 (d, J = 6,3 Hz), 1,27 (m, 9H)
E-35	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OH	CH <sub>3</sub>	L-ramnosa	268 (M+AcOH)	Aceite	5,6 (br s, 2H), 4,96 (s, 1H), 3,7-3,5 (m, 3H), 3,48 (s, 3H), 3,42 (s, 3H), 3,25 (dd, J = 10, 3 Hz, 1H), 2,75 (br s, 1H), 1,7 (d, J = 7 Hz, 3H)
E-36	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	L-manosa	251,1 (M+H <sup>+</sup> )	58°C	5,5 (br s, 2H), 5,04 (d, J = 2 Hz, 1H), 3,65-3,58 (m, 4H), 3,52 (s, 3H), 3,48 (dos s, 6H), 3,42 (s, 3H), 3,45-3,39 (m, 2H)
E-37	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	L-fucosa		91°C	5,58 (s, 2H), 5,1 (d, J = 4 Hz, 1H), 3,60 (q, J = 6,8 Hz, 1H), 3,66 (m, 1H), 3,60 (s, 3H), 3,53 (s, 3H), 3,51 (s, 3H), 3,5-3,4 (m, 2H), 1,34 (d, J = 6,4 Hz, 3H)

TABLA – 3

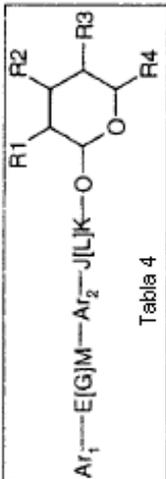
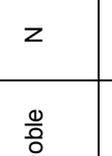
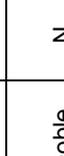
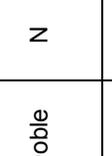
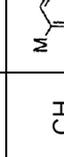
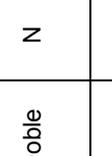
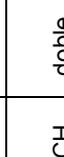
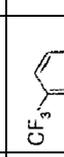
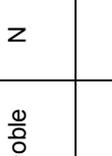
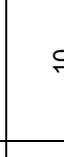
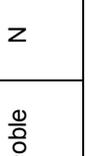


Núm.	R1	R2	R3	R4	Azúcar	M.S.	Pf	<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> , δ)
E-38	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	D-glucosa	251,8 (M+H <sup>+</sup> )	82°C	5,6 (br s, 2H), 5,1 (d, J = 4 Hz, 1H), 3,7 (s, 3H), 3,55 (s, 3H), 3,53 (s, 3H), 3,41 (s, 3H), 3,65-3,35 (series de m, 3H), 3,4 (m, 1H), 3,2 (m, 2H)

Tabla 4

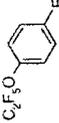
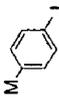
BAW 50		BAW HTS	Compuesto	Ar1	E	G	M	Ar2	J	L	K	R1	R2	R3	R4	Anómero	azúcar
A	A	A	1		CH	Doble	CH		CH	Doble	N	OCH3	OCH3H7	OCH3	CH3	α	L-ramnosa
A	A	A	2		CH	Doble	CH		CH	Doble	N	OCH3	OC2H5	OCH3	CH3	α	L-ramnosa
B	B	B	3		CH	doble	CH		CH	Doble	N	OCH3	OC2H5	OCH3	CH3	α	L-ramnosa
B	B	B	4		CH	doble	CH		CH	Doble	N	OCH3	OC2H5	OCH3	CH3	α	L-ramnosa
A	B	B	5		CH	doble	CH		CH	Doble	N	OCH3	OC2H5	OCH3	CH3	α	L-ramnosa
A	A	A	6		CH	doble	CH		CH	Doble	N	OCH3	OC2H5	OCH3	CH3	α	L-ramnosa
A	B	B	7		CH	doble	CH		CH	Doble	N	OCH3	OC2H5	OCH3	CH3	α	L-ramnosa



<div style="text-align: center;">  <p>Tabla 4</p> </div>																
BAW 50	BAW HTS	Compuesto	Ar1	E	G	M	Ar2	J	L	K	R1	R2	R3	R4	Anómero	azúcar
A	A	8		CH	doble	CH		CH	Doble	N	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-ramnosa
A	B	9		CH	doble	CH		CH	Doble	N	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-ramnosa
A	A	10		CH	doble	CH		CH	Doble	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-ramnosa
B	A	11		CH	doble	CH		CH	Doble	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-ramnosa
A	A	12		CH	doble	CH		CH	Doble	N	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-ramnosa
A	A	13		C	Triple	C		CH	Doble	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-ramnosa
A	A	14		C	Triple	C		CH	Doble	N	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	α	L-ramnosa

BAW 50		BAW HTS	Compuesto	Ar1	E	G	M	Ar2	J	L	K	R1	R2	R3	R4	Anómero	azúcar
A	A	15		C	Triple	C	C		CH	Doble	N	OCH3	OCH3	OCH3	CH3	α	L-ramnosa
A	A	16		CH	doble	CH	CH		NH	sencillo	CO	OCH3	OC2H5	OCH3	CH3	α	L-ramnosa
A	B	17		CH	doble	CH	CH		NH	sencillo	CO	OCH3	OCH3	OCH3	CH3	α	L-ramnosa
A	B	18		CH	doble	CH	CH		NH	sencillo	CO	OCH3	OC3H7	OCH3	CH3	α	L-ramnosa
A	A	19		N	doble	N	N		N	sencillo	CO	OCH3	OC2H5	OCH3	CH3	α	L-ramnosa
A	A	20		N	doble	N	N		N	sencillo	CO	OCH3	OC2H5	OCH3	CH3	α	L-ramnosa
B	A	21		N	doble	N	N		N	sencillo	CO	OCH3	OC2H5	OCH3	CH3	α	L-ramnosa



BAW 50		BAW HTS	Compuesto	Ar1	E	G	M	Ar2	J	L	K	R1	R2	R3	R4	Anómero	azúcar
A	A	22			N	doble	N		N	sencillo	CO	OCH3	OC2H5	OCH3	CH3	α	L-ramnosa



**Derivados de ácido y sal y solvatos**

Los compuestos descritos en esta invención pueden estar en forma de sales de adición de ácido pesticidamente aceptables.

5 Por medio de ejemplo no limitante, una función amina puede formar sales con ácidos clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, acético, benzoico, cítrico, malónico, salicílico, málico, fumárico, oxálico, succínico, tartárico, láctico, glucónico, ascórbico, maleico, aspártico, bencenosulfónico, metanosulfónico, etanosulfónico, hidroximetanosulfónico e hidroxietanosulfónico.

10 De forma adicional, por medio de ejemplo no limitante, una función ácida puede formar sales que incluyen las derivadas de metales alcalinos o alcalinotérreos, y las derivadas de amonio y aminas. Ejemplos de cationes preferidos incluyen cationes de sodio, potasio, magnesio y aminio.

15 Las sales se preparan poniendo en contacto la forma base libre con una cantidad suficiente del ácido deseado para producir una sal. Las formas de base libre pueden regenerarse tratando la sal con una disolución de base acuosa diluida adecuada tal como hidróxido sódico (NaOH), carbonato de potasio, amoníaco y bicarbonato sódico, acuoso diluido. Como un ejemplo, en muchos casos, un pesticida se modifica a una forma más soluble en agua, por ejemplo, sal de dimetilamina de ácido (2,4-diclorofenoxi)acético es una forma más soluble en agua de ácido (2,4-diclorofenoxi)acético, un herbicida bien conocido.

Los compuestos descritos en esta invención pueden formar además complejos estables con moléculas de disolvente que permanecen intactas después de que las moléculas de disolvente no complejadas se eliminan de los compuestos. Estos complejos se denominan a menudo como "solvatos".

**20 Estereoisómeros**

Ciertos compuestos descritos en esta invención pueden existir como uno o más estereoisómeros. Los diversos estereoisómeros incluyen isómeros geométricos, diastereómeros y enantiómeros. Así, los compuestos descritos en esta invención incluyen mezclas racémicas, estereoisómeros individuales y mezclas ópticamente activas. Se apreciará por los expertos en la técnica que un estereoisómeros puede ser más activo que los otros. Los estereoisómeros individuales y las mezclas ópticamente activas pueden obtenerse por procedimientos sintéticos selectivos, por procedimientos sintéticos convencionales que usan materiales de partida resueltos, o por procedimientos de resolución convencional.

**Plagas**

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar plagas.

30 En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar plagas del Filum Nematoda.

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar plagas del Filum Arthropoda.

35 En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar plagas del Subfilum Chelicerata.

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar plagas de la Clase Arachnida.

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar plagas del Subfilum Myriapoda.

40 En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar plagas de la Clase Symphyla.

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar plagas del Subfilum Hexapoda.

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar plagas de la Clase Insecta.

45 En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Coleoptera (escarabajos). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluye, aunque no está limitada a, *Acanthoscelides* spp. (gorgojos), *Acanthoscelides obtectus* (gorgojo de las judías), *Agrius planipennis* (barrenador esmeralda del fresno), *Agriotes* spp. (gusanos de alambre), *Anoplophora glabripennis* (escarabajo de cuerno largo asiático), *Anthonomus* spp. (gorgojos), *Anthonomus grandis* (picudo del algodón), *Aphidius* spp., *Apion* spp. (gorgojos), *Apogonia* spp. (larvas), *Ataenius spretulus* (Ataenius negro del césped), *Atomaria linearis* (atomaria de la remolacha), *Aulacophore* spp., *Bothynoderes punctiventris* (cloenus de la remolacha), *Bruchus* spp. (gorgojos), *Bruchus pisorum* (gorgojo del

guisante), *Cacoesia* spp., *Callosobruchus maculatus* (gorgojo del frijol), *Carpophilus hemipteras* (escarabajo de la fruta seca), *Cassida vittata*, *Cerosterna* spp., *Cerotoma* spp. (crisomelas), *Cerotoma trifurcata* (escarabajo de la hoja de la judía), *Ceutorhynchus* spp. (gorgojos), *Ceutorhynchus assimilis* (ceutorrinco de la colza), *Ceutorhynchus napi* (ceutorrinco de la col), *Chaetocnema* spp. (crisomelas), *Colaspis* spp. (escarabajos del suelo), *Conoderus scalaris*, *Conoderus stigmus*, *Conotrachelus nenuphar* (ceutorrinco del ciruelo), *Cotinus nitidis* (ronrón verde), *Crioceris asparagi* (escarabajo del esparrago), *Cryptolestes ferrugineus* (caroma achatada), *Cryptolestes pusillus* (gusano blanco de los granos), *Cryptolestes turcicus* (escarabajo del grano turco), *Ctenicera* spp. (gusanos de alambre), *Curculio* spp. (gorgojos), *Cyclocephala* spp. (larvas), *Cylindropterus adpersus* (gorgojo del tallo del girasol), *Deporaus marginatus* (gorgojo cortador de hoja del mango), *Dermestes lardarius* (escarabajo de las despensas), *Dermestes maculatus* (dermestido), *Diabrotica* spp. (crisomelas), *Epilachna varivestis* (escarabajo de la judía mejicano), *Faustinus cubae*, *Hylobius pales* (gorgojo de la rosa), *Hypera* spp. (gorgojos), *Hypera postica* (gorgojo de la alfalfa), *Hyperdoes* spp. (gorgojo hyperodes), *Hypothenemus hampei* (escarabajo del grano de café), *Ips* spp. (barrenadores), *Lasioderma serricorne* (escarabajo del cigarro), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la patata de Colorado), *Liogenys fuscus*, *Liogenys suturalis*, *Lissorhoptrus oryzophilus* (gorgojo del agua del arroz), *Lyctus* spp. (escarabajos de la madera/carcoma del polvo de salvadera), *Maecolaspis jolivetii*, *Megascelis* spp., *Melanotus communis*, *Meligethes* spp., *Meligethes aeneus* (escarabajuelo de los nabos), *Melolontha melolontha* (abejorro común europeo), *Oberea brevis*, *Oberea linearis*, *Oryctes rhinoceros* (escarabajo rinoceronte), *Oryzaephilus mercator* (escarabajo del grano mercante), *Oryzaephilus surinamensis* (gorgojo dentado), *Otiorhynchus* spp. (gorgojos), *Oulema melanopus* (escarabajo de la hoja del cereal), *Oulema oryzae*, *Pantomorus* spp. (gorgojos), *Phyllophaga* spp. (escarabajo de mayo/junio), *Phyllophaga cuyabana*, *Phyllotreta* spp. (crisomelas), *Phynchites* spp., *Popillia japonica* (escarabajo japonés), *Prostephanus truncatus* (barrenador grande de los granos), *Rhizopertha dominica* (barrenador pequeño de los granos), *Rhizotrogus* spp. (escarabajo de San Juan), *Rhynchophorus* spp. (gorgojos), *Scolytus* spp. (escarabajos de la madera), *Shenophorus* spp. (gorgojo), *Sitona lineatus* (gorgojo de la hoja del guisante), *Sitophilus* spp. (gorgojos del grano), *Sitophilus granaries* (gorgojo del granero), *Sitophilus oryzae* (gorgojo del arroz), *Stegobium paniceum* (escarabajo de la tienda), *Tribolium* spp. (escarabajos de la harina), *Tribolium castaneum* (escarabajo rojo de la harina), *Tribolium confusum* (escarabajo americano de la harina), *Trogoderma variabile* (gorgojo de los productos almacenados) y *Zabrus tenebioides*.

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Dermaptera (tijeretas).

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Dictyoptera (cucarachas). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluyen, aunque no está limitada a, *Blattella germanica* (cucaracha alemana), *Blatta orientalis* (cucaracha oriental), *Parcoblatta pennsylvanica*, *Periplaneta americana* (cucaracha americana), *Periplaneta australasiae* (cucaracha australiana), *Periplaneta brunnea* (cucaracha marrón), *Periplaneta fuliginosa* (cucaracha café ahumada), *Pycnoscelus surinamensis* (cucaracha de Surinam) y *Supella longipalpa* (cucaracha de banda marrón).

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Diptera (moscas). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluye, aunque no está limitada a, *Aedes* spp. (mosquitos), *Agromyza frontella* (minador de hoja de alfalfa), *Agromyza* spp. (moscas minadoras de hojas), *Anastrepha* spp. (moscas de la fruta), *Anastrepha suspensa* (mosca de la fruta del Caribe), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Batrocera* spp. (moscas de la fruta), *Batrocera cucurbitae* (mosca del melón), *Batrocera dorsalis* (mosca de la fruta oriental), *Ceratitis* spp. (moscas de la fruta), *Ceratitis capitata* (mosca de la fruta mediterránea), *Chrysops* spp. (moscas del venado), *Cochliomyia* spp. (moscas carniceras), *Contarinia* spp. (cecidomias), *Culex* spp. (mosquitos), *Dasineura* spp. (cecidomias), *Dasineura brassicae* (cecidomia de la col), *Delia* spp., *Delia platura* (mosca de la semilla), *Drosophila* spp. (moscas del vinagre), *Fannia* spp. (mosca de la inmundicia), *Fannia canicularis* (mosca doméstica menor), *Fannia scalaris* (mosca de la letrina), *Gasterophilus intestinalis* (mosca del caballo), *Gracillia perseae*, *Haematobia irritans* (mosca de los cuernos), *Hylemyia* spp. (moscas de la raíz), *Hypoderma lineatum* (larva del ganado), *Liriomyza* spp. (moscas minadoras de hojas), *Liriomyza brassica* (minadora de la serpentina), *Melophagus ovinus* (garrapata de la oveja), *Musca* spp. (moscas), *Musca autumnalis* (mosca de la cara), *Musca domestica* (mosca doméstica), *Oestrus ovis* (mosca de la oveja), *Oscinella frit* (mosca frit), *Pegomyia betae* (minadora de la remolacha), *Phorbia* spp., *Psila rosae* (mosca de la zanahoria), *Rhagoletis cerasi* (mosca de las bayas), *Rhagoletis pomonella* (larva de la manzana), *Sitodiplisis mosellana* (cecidomia naranja de la flor del trigo), *Stomoxys calcitrans* (mosca del establo), *Tabanus* spp. (moscas del caballo) y *Tipula* spp. (tipula de los prados).

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Hemiptera (chinches). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluye, aunque no está limitada a, *Acrosternum hilare* (chinche hedionda verde), *Blissus leucopterus* (chinche del prado), *Calocoris norvegicus* (chinche de la patata), *Cimex hemipterus* (chinche tropical de la cama), *Cimex lectularius* (chinche de la cama), *Dagbertus fasciatus*, *Dichelops furcatus*, *Dysdercus suturellus* (chinche manchador), *Edessa mediatubunda*, *Eurygaster maura* (chinche del cereal), *Euschistus heros*, *Euschistus servus* (chinche hedionda marrón), *Helopeltis antonii*, *Helopeltis theivora* (chinche marchitadora del té), *Lagynotomus* spp. (chinches hediondas), *Leptocoris oratorius*, *Leptocoris varicornis*, *Lygus* spp. (chinches de las plantas), *Lygus hesperus* (chinche del oeste), *Maconellicoccus hirsutus*, *Neurocolpus longirostris*, *Nezara viridula* (chinche hedionda verde del sur), *Phytocoris* spp. (chinches de las plantas), *Phytocoris californicus*, *Phytocoris relativus*, *Piezodorus guildingi*, *Poecilocapsus lineatus* (chinches de las plantas con cuatro líneas), *Psallus vaccinicola*, *Pseudacysta perseae*, *Scaptocoris castanea* y *Triatoma* spp. (chinches chupadoras de sangre/vinchucas).

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Homoptera (pulgonés, cochinillas, moscas blancas, saltahojas). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluyen, aunque no está limitada a, *Acrythosiphon pisum* (pulgón del guisante), *Adelges* spp. (adélgidos), *Aleurodes proletella* (mosca blanca de la col), *Aleurodicus disperses*, *Aleurothrixus floccosus* (mosca blanca de los citros), *Aluacaspis* spp., *Amsrasca bigutella bigutella*, *Aphrophora* spp. (saltahojas), *Aonidiella aurantii* (cochinilla roja de california), *Aphis* spp. (pulgonés), *Aphis gossypii* (pulgón del algodón), *Aphis pomi* (pulgón de la manzana), *Aulacorthum solani* (pulgón de la patata), *Bemisia* spp. (moscas blancas), *Bemisia argentifolii*, *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Brachycolus noxius* (pulgón ruso), *Brachycorynella asparagi* (pulgón del espárrago), *Brevennia rehi*, *Brevicoryne brassicae* (pulgón de la col), *Ceroplastes* spp. (cochinillas), *Coccus* spp. (cochinillas), *Dysaphis plantaginea* (pulgón rojo del manzano), *Empoasca* spp. (saltahojas), *Eriosoma lanigerum* (pulgón lanífero), *Icerya purchasi* (cochinilla acanalada), *Idioscopus nitidulus* (saltahoja del mango), *Laodelphax striatellus* (saltaplantas pequeño marrón), *Lepidosaphes* spp., *Macrosiphum* spp., *Macrosiphum euphorbiae* (pulgón de la patata), *Macrosiphum granarium* (pulgón del grano inglés), *Macrosiphum rosae* (pulgón del rosal), *Macrosteles quadrilineatus* (saltahojas de la margarita), Mahanarva frimbiolata, *Metopolophium dirhodum* (pulgón del grano del rosal), *Mictis longicornis*, *Myzus persicae* (pulgón verde del melocotonero), *Nephotettix* spp. (saltahojas), *Nephotettix cinctipes* (saltahojas verde), *Nilaparvata lugens* (saltaplantas marrón), *Parlatoria pergandii* (cochinilla de la paja), *Parlatoria ziziphi* (piojo negro de los agrios), *Peregrinus maidis* (chincharritas del maíz), *Philaenus* spp. (afróforas), *Phylloxera vitifoliae* (filoxera de la uva), *Physokermes piceae* (cochinilla de la picea), *Planococcus* spp. (chinches harinosas), *Pseudococcus* spp. (chinches harinosas), *Pseudococcus brevipes* (chinche harinosa del manzano), *Quadraspidiotus perniciosus* (cochinilla de San José), *Rhaphalosiphum* spp. (pulgonés), *Rhaphalosiphum maida* (pulgón de la hoja de maíz), *Rhaphalosiphum padi* (pulgón del fruto de la avena), *Saissetia* spp. (cochinillas), *Saissetia oleae* (cochinilla negra), *Schizaphis graminum* (chinche verde), *Sitobion avenae* (pulgón del grano inglés), *Sogatella furcifera* (saltaplantas de espalda blanca), *Therioaphis* spp. (pulgonés), *Toumeyella* spp. (cochinillas), *Toxoptera* spp. (pulgonés), *Trialeurodes* spp. (moscas blancas), *Trialeurodes vaporariorum* (mosca blanca doméstica), *Trialeurodes abutiloneus* (mosca blanca de las con bandas), *Unaspis* spp. (cochinillas), *Unaspis yanonensis* (cochinilla cabeza de flecha) y *Zulia entreriana*.

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Hymenoptera (hormigas, avispas y abejas). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluye, aunque no está limitada a, *Acromyrmex* spp., *Athalia rosae*; *Atta* spp. (hormigas cortadoras de hojas), *Camponotus* spp. (hormigas carpinteras), *Diprion* spp. (moscas de la sierra), *Formica* spp. (hormigas), *Iridomyrmex humilis* (hormiga argentina), *Monomorium* spp., *Monomorium minumum* (hormiga negra pequeña), *Monomorium pharaonis* (hormiga faraón), *Neodiprion* spp. (moscas de la sierra), *Pogonomyrmex* spp. (hormigas cosechadoras), *Polistes* spp. (avispa del papel), *Solenopsis* spp. (hormigas de fuego), *Tapinoma sessile* (hormiga doméstica olorosa), *Tetranomium* spp. (hormigas del pavimento), *Vespula* spp. (camisas amarillas) y *Xylocopa* spp. (abejas carpinteras).

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Isoptera (termitas). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluye, aunque no está limitada a, *Coptotermes* spp., *Coptotermes curvignathus*, *Coptotermes frenchii*, *Coptotermes formosanus* (termita subterránea de Formosa), *Cornitermes* spp. (termitas nasute), *Cryptotermes* spp. (termitas de la madera seca), *Heterotermes* spp. (termitas subterráneas del desierto), *Heterotermes aureus*, *Kaloterms* spp. (termitas de madera seca), *Incistitermes* spp. (termitas de la madera seca), *Macrotermes* spp. (termitas de crecimiento en hongo), *Marginitermes* spp. (termitas de la madera seca), *Microcerotermes* spp. (termitas cosechadoras), *Microtermes obesi*, *Procornitermes* spp., *Reticulitermes* spp. (termitas subterráneas), *Reticulitermes banyulensis*, *Reticulitermes grassei*, *Reticulitermes flavipes* (termita subterránea de este), *Reticulitermes hageni*, *Reticulitermes hesperus* (termita subterránea del oeste), *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes speratus*, *Reticulitermes tibialis*, *Reticulitermes virginicus*, *Schedorhinotermes* spp. y *Zootermopsis* spp. (termitas de la madera podrida).

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Lepidoptera (polillas y mariposas). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluye, aunque no está limitada a, *Achoea janata*, *Adoxophyes* spp., *Adoxophyes orana*, *Agrotis* spp. (gusanos cortadores), *Agrotis ipsilon* (gusano cortador negro), *Alabama argillacea* (gusano de la hoja del algodón), *Amorbia cuneana*, *Amyelosis transitella* (gusano de la naranja navel), *Anacamptodes defectaria*, *Anarsia lineatella* (polilla del melocotonero), *Anomis sabulifera* (lagarta del yute), *Anticarsia gemmatalis* (langosta del maní), *Archips argyrospila* (oruga del árbol frutal), *Archips rosana* (oruga de la rosa), *Argyrotaenia* spp. (polilla del tortrix), *Argyrotaenia citrana* (tortrix naranja), *Autographa gamma*, *Bonagota cranaodes*, *Borbo cinnara* (caecia del arroz), *Bucculatrix thurberiella* (perforador de la hoja del algodón), *Caloptilia* spp. (minadores de las hojas), *Capua reticulana*, *Carposina niponensis* (polilla del melocotón), *Chilo* spp., *Chlumetia transversa* (barrenador de las yemas del mango), *Choristoneura rosaceana* (enrollador de hojas de banda oblicua), *Chrysodeixis* spp., *Cnaphalocerus medinalis* (enrollador de hojas de césped), *Colias* spp., *Conpomorpha cramerella*, *Cossus cossus* (polilla carpintera), *Crambus* spp. (palomillas), *Cydia funebrana* (polilla de la ciruela), *Cydia molesta* (polilla de la fruta oriental), *Cydia nignicana* (polilla del guisante), *Cydia pomonella* (polilla de la manzana), *Darna diducta*, *Diaphania* spp. (barrenadores del tallo), *Diatraea* spp. (barrenadores del maíz), *Diatraea saccharalis* (barrenador de la caña de azúcar), *Diatraea grandiosella* (barrenador del maíz del suroeste), *Earias* spp. (gusanos), *Earias insulata* (gusano de Egipto), *Earias vitella* (gusano áspero del norte), *Ecdytopopha aurantianum*, *Elasmopalpus lignosellus* (barrenador gusano saltarín), *Epiphysias postruttana* (polilla marrón clara del manzano), *Ephestia* spp. (polillas de la harina), *Ephestia cautella* (polilla del almendro), *Ephestia elutella* (polilla del tabaco), *Ephestia kuehniella* (polilla de la harina del mediterráneo), *Epimeces* spp., *Epinotia aporema*, *Erionota thrax* (mosca

de la banana), *Eupoecilia ambiguella* (polilla de la uva), *Euxoa auxiliaris* (gusano cortador soldado), *Feltia* spp. (gusanos cortadores), *Gortyna* spp. (barrenadores del tallo), *Grapholita molesta* (polilla de la fruta oriental), *Hedylepta indicata* (minador de la hoja de judía), *Helicoverpa* spp. (polillas nocturnas), *Helicoverpa armigera* (gusano del algodón), *Helicoverpa zea* (gusano/gusano del maíz), *Heliothis* spp. (polillas nocturnas), *Heliothis virescens* (gusano de las yemas del tabaco), *Hellula undalis* (gusano de la col), *Indarbela* spp. (barrenadores de la raíz), *Keiferia lycopersicella* (gusano alfiler), *Leucinodes orbonalis* (barrenador de la berenjena), *Leucoptera malifoliella*, *Lithocolletis* spp., *Lobesia botrana* (polilla de la uva), *Loxagrotis* spp. (polillas nocturnas), *Loxagrotis albicosta* (gusano cortador de la judía del oeste), *Lymantria dispar* (lagarta peluda), *Lyonetia clerkella* (minador de hoja del manzano), *Mahasena corbeti* (oruga de bolsón de aceite de palma), *Malacosoma* spp. (gusano telarañoso), *Mamestra brassicae* (gusano soldado de la col), *Maruca testulatis* (taladrador de las vainas), *Metisa plana* (oruga de bolsón), *Mythimna unipuncta* (gusano soldado), *Neoleucinodes elegantalis* (barrenador pequeño del tomate), *Nymphula depunctalis* (gusano del arroz), *Operophtera brumata* (polilla de invierno), *Ostrinia nubilalis* (barrenador del maíz europeo), *Oxydia vesulia*, *Pandemis cerasana* (tortrix común), *Pandemis heparana* (tortrix marrón de la manzana), *Papilio demodocus*, *Pectinophora gossypiella* (gusano rosado), *Peridroma* spp. (gusanos cortadores), *Peridroma saucia* (trozador), *Perileucoptera coffeella* (minador blanco de la hoja del café), *Phthorimaea operculella* (polilla del tubérculo de la patata), *Phyllocnistis citrella*, *Phyllonorycter* spp. (minadores de hojas), *Pieris rapae* (gusano de la col importada), *Plathypena scabra*, *Plodia interpunctella* (polilla india de la comida), *Plutella xylostella* (palomilla de dorso de diamante), *Polychrosis viteana* (polilla de la uva), *Prays endocarpa*, *Prays oleae* (polilla del olivo), *Pseudaletia* spp. (polillas nocturnas), *Pseudaletia unipunctata* (gusano soldado), *Pseudoplusia includens* (enrollador de la semilla de soja), *Rachiplusia nu*, *Scirpophaga incertulas*, *Sesamia* spp. (barrenadores del tallo), *Sesamia inferens* (barrenadores rosados del tallo de arroz), *Sesamia nonagrioides*, *Setora nitens*, *Sitotroga cerealella* (polilla de los cereales), *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera* spp. (gusanos soldado), *Spodoptera exigua* (gusano soldado), *Spodoptera frugiperda* (cogollero), *Spodoptera oridania* (gusano soldado del sur), *Synanthedon* spp. (barrenadores de la raíz), *Thecla basilides*, *Thermisia gemmatalis*, *Tineola bisselliella* (polilla de la ropa), *Trichoplusia ni* (enrollador de la col), *Tuta absoluta*, *Yponomeuta* spp., *Zeuzera coffeae* (barrenador rojo de la rama) y *Zeuzera pyrina* (polilla leopardo).

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Mallophaga (piojo mascador). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluye, aunque no está limitada a, *Bovicola ovis* (piojo mordedor de la oveja), *Menacanthus stramineus* (piojo del pollo) y *Menopon gallinae* (piojo de la gallina común).

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Orthoptera (saltamontes, langostas y grillos). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluye, aunque no está limitada a, *Anabrus simplex* (grillo mormón), *Gryllotalpidae* (grillo-topos), *Locusta migratoria*, *Melanoplus* spp. (saltamontes), *Microcentrum retinerve* (esperanzas de alas angulares), *Pterophylla* spp. (esperanzas), *Schistocerca gregaria*, *Scudderia furcata* (esperanzas de matas en tijera) y *Valanga nigricornis*.

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Phthiraptera (piojo chupador). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluye, aunque no está limitada a, *Haematopinus* spp. (piojo del ganado y cerdo), *Linognathus ovillus* (piojo de la oveja), *Pediculus humanus capitis* (piojo del cuerpo humano), *Pediculus humanus humanus* (piojo del cuerpo humano) y *Pthirus pubis* (ladilla).

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Siphonaptera (pulgas). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluye, aunque no está limitada a, *Ctenocephalides canis* (pulga del perro), *Ctenocephalides felis* (pulga del gato) y *Pulex irritans* (pulga del ser humano).

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Thysanoptera (trips). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluye, aunque no está limitada a, *Frankliniella fusca* (trips del tabaco), *Frankliniella occidentalis* (trips de las flores del oeste), *Frankliniella Schultzei*, *Frankliniella williamsi* (trips del maíz), *Heliothrips haemorrhoidalis* (trips de invernadero), *Rhipiphorothrips cruentatus*, *Scirtothrips* spp., *Scirtothrips citri* (trips de los cítricos), *Scirtothrips dorsalis* (trips amarillos del té), *Taeniothrips rhopalantennalis* y *Thrips* spp.

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Thysanura (pececillos de plata). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluye, aunque no está limitada a, *Lepisma* spp. (pececillo de plata) y *Thermobia* spp. (insectos de fuego).

En otra realización, la invención descrita en este documento puede usarse para controlar Acarina (ácaros y garrapatas). Una lista no exhaustiva de estas plagas incluye, aunque no está limitada a, *Acarapsis woodi* (ácaros de la tráquea de abejas melíferas), *Acarus* spp. (ácaros de la comida), *Acarus siro* (ácaro del grano), *Aceria mangiferae* (ácaro del mango), *Aculops* spp., *Aculops lycopersici* (deca de los tomates), *Aculops pelekasi*, *Aculus pelekasi*, *Aculus schlechtendali* (ácaro del manzano), *Amblyomma americanum* (garrapata estrella solitaria), *Boophilus* spp. (garrapatas), *Brevipalpus obovatus* (ácaro del aligustre), *Brevipalpus phoenicis* (ácaro plano rojo y negro), *Demodex* spp. (ácaros de la sarna), *Dermacentor* spp. (garrapatas duras), *Dermacentor variabilis* (garrapata del perro americana), *Dermatophagoides pteronyssinus* (ácaro del polvo), *Eotetranychus* spp., *Eotetranychus carpini* (arañuela amarilla), *Epitimerus* spp., *Eriophyes* spp., *Ixodes* spp. (garrapatas), *Metatetranychus* spp., *Notoedres cati*, *Oligonychus* spp., *Oligonychus coffee*, *Oligonychus ilicus* (ácaro rojo del sur), *Panonychus* spp., *Panonychus citri* (ácaro rojo de los cítricos), *Panonychus ulmi* (ácaro rojo europeo), *Phyllocoptura oleivora* (ácaro del cítrico),



- F1050, famfur, fenamifos, fenazaflor, fenazaquina, óxido de fenbutatina, fenclorfos, fenetacarb, fenflutrina, fenitrotiona, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxacrim, fenoxicarb, fempirtrina, fenpropatrina, fenpiroximato, fensona, fensulfotona, fentiona, fentiona-etilo, fentrifanilo, fenvalerato, fipronilo, FKI-1033, flonicamid, fluacripirima, fluazurona, flubendiamida, flubenzimina, flucofurona, fluciclofurona, flucitrinato, fluenetilo, flufenerim, flufenoxurona, flufenprox, flumetrina, fluorbenside, fluvalinato, fonofos, formetanato, formotiona, formparanato, fosmetilano, fospirato, fostiazato, fostietano, fostietano, furatiocarb, furetrina, furfural,
- 5 Gamma-cihalotrina, gamma-HCH,
- Halfenprox, halofenozida, HCH, HEOD, heptacloro, heptenofos, heterofos, hexaflumurona, hexitiazox, HHDN, hidrametilnona, cianuro de hidrógeno, hidropreno, hiquincarb,
- 10 Imiciafos, imidacloprid, imidaclotiz, imiprotrina, indoxacarb, yodometano, IPSP, isamidofos, isazofos, isobenzano, isocarbofos, isodrina, isofenfos, isoprocarb, isoprotiolano, isotioato, isoxationa, ivermectina,
- Jasmolina I, jasmolina II, jodfenfos, hormona juvenil I, hormona juvenil II, hormona juvenil III, JS118,
- Kelevan, kinopreno,
- Lambda-cihalotrina, arseniato de plomo, lepimectina, leptofos, lindano, lirimfos, lufenurona, litidationa,
- 15 Malationa, malonobeno, mazidox, mecarbam, mecarfona, menazona, mefosfolano, cloruro mercurioso, mesulfeno, mesulfenfos, metaflumizona, metam, metacrifos, metamidofos, metidationa, metiocarb, metocrotfos, metomilo, metopreno, metoxicloro, metoxifenozida, bromuro de metilo, isotiocianato de metilo, metilcloroformo, cloruro de metileno, metoflutrina, metolcarb, metoxidiazona, mevinfos, mexacarbato, milbemectina, milbemecin-oxima, mipafox, mirex, MNAF, monocrotfos, morfotiona, moxidectina,
- 20 Naftolofos, naled, naftaleno, nereistoxina, *N*-etil-2,2-dimetilpropionamida-2-(2,6-dicloro- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-tolil)-hidrazona nicotina, nifluridida, nikkomicinas, nitenpiram, nitiazina, nitrilacarb, novalurona, noviflumurona,
- Ometoato, oxamilo, oxidemeton-metilo, oxideprofos, oxidisulfotona,
- Paradichlorobenceno, parationa, parationa-metilo, penflurona, pentaclorofenol, pentmetrina, permetrina, fenkaptona, fenotrina, fentoato, forato, fosalona, fosfolano, fosmet, fosnicloro, fosfamidona, fosfina, fosfocarb, foxima, foxima-metilo, butóxido de piperonilo, pirimetafos, pirimicarb, pirimifos-etilo, pirimifos-metilo, arsenito de potasio, tiocianato de potasio, pp'-DDT, praletrina, precoceno I, precoceno II, precoceno III, primidofos, proclonol, profenofos, proflutrina, promacilo, promecarb, propafos, propargita, propetamfos, propoxur, protidationa, protiofos, protoato, protrifenbute, piraclfos, pirafluprol, pirazofos, piresmetrina, piretrina I, piretrina II, piridabeno, piridalilo, piridafentiona, pirifluquinazona, pirimidifeno, piritato, piriprol, piriproxifeno,
- 25
- 30 Qcide, quassia, quinalfos, quinalfos-metilo, quinotiona, quantiofos,
- Rafoxanida, resmetrina, rotenona, ryania,
- Sabadilla, escrandano, selamectina, silafluofeno, arsenito sódico, fluoruro sódico, hexafluorosilicato sódico, tiocianato sódico, sofamida, espinetoram, espinosad, espiroclifeno, espiromesifeno, espirotetramat, sulcofurona, sulfiram, sulfuramida, sulfotep, sulfoxaflor, azufre, fluoruro de sulfurilo, sulprofos,
- 35 Tau-fluvalinato, tazimcarb, TDE, tebufenozida, tebufenpirad, tebupirimfos, teflubenzurona, teflutrina, temefos, TEPP, teralletrina, terbufos, tetracloroetano, tetraclorvinfos, tetradifona, tetrametrina, tetrametilflutrina, tetranactina, tetrasul, teta-cipermetrina, tiacloprid, tiametoxam, ticrofos, tiocarboxima, tiociclám, tiodicarb, tiofanox, tiometona, tionazina, tioquinox, tiosultap, turingiensina, tolfenpirad, tralometrina, transflutrina, transpermetrina, triaratenó, triazamato, triazofos, triclorfona, triclormetafos-3, tricloronato, trifenofos, triflumurona, trimetacarb, tripreno,
- 40 Vamidotiona, vaniliprol, verticilida,
- XMC, xililcarb,
- Zeta-cipermetrina y zolaprofos.
- Adicionalmente, puede usarse cualquier combinación de los pesticidas anteriores.
- 45 La invención descrita en este documento puede usarse además con herbicidas y fungicidas, tanto por razones de economía como de sinergia.
- La invención descrita en este documento puede usarse con antimicrobianos, bactericidas, desfoliantes, protectores, sinergistas, algicidas, atrayentes, desecantes, feromonas, repelentes, baños de inmersión, avicidas, desinfectantes, semioquímicos y molusquicidas (estas categorías no necesariamente son mutuamente exclusivas) por razones de economía y sinergia.

Adicionalmente, los siguientes compuestos comúnmente conocidos pueden usarse con esta invención, luensulfona, fufenozida, pimetozina, IKA-2002, IKI-2002, ZJ0967, IPP-10, JT-L001, N-etil-2,2-dicloro-1-metilciclopropanocarboxamida-2-(2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluoro-p-tolil)hidrazona.

5 Para más información consultar "Compendium of Pesticide Common Names" localizado en <http://www.alanwood.net/pesticides/index.html> como de la fecha de presentación de este documento. Consultar también "The Pesticide Manual" 14ª edición, editado por C D S Tomlin, derechos de autor 2006 por British Crop Production Council.

### Mezclas sinérgicas

10 La invención descrita en este documento puede usarse con otros compuestos tal como los mencionados bajo el encabezado "Mezclas" para formar mezclas sinérgicas donde el modo de acción de los compuestos en las mezclas son iguales, similares o diferentes.

15 Ejemplos de modos de acción incluyen, aunque no están limitados a: inhibidor de acetilcolinesterasa, modulador del canal de sodio; inhibidor de biosíntesis de quitina; antagonista del canal de cloruro a través de GABA; agonista del canal cloruro a través de GABA y glutamato; agonista del receptor de acetilcolina; inhibidor de MET I; inhibidor de ATPasa estimulado por Mg; receptor de acetilcolina nicotínica; disruptor de membrana del intestino medio y disruptor de fosforilación oxidativa.

Adicionalmente, los siguientes compuestos se conocen como sinérgicos y pueden usarse con la invención descrita en este documento: butóxido de piperonilo, piprotal, isome de pipilo, sesamex, sesamolina y sulfóxido.

### Formulaciones

20 Un pesticida es raramente adecuado para la aplicación en su forma pura. Normalmente es necesario añadir otras sustancias de manera que el pesticida pueda usarse a la concentración necesaria y en una forma apropiada, permitiendo la facilidad de aplicación, manejo, transporte, almacenaje y la máxima actividad pesticida. Así, los pesticidas se formulan en, por ejemplo, cebos, emulsiones concentradas, polvos, concentrados emulsionables, fumigantes, geles, gránulos, microencapsulados, tratamientos de semilla, concentrados en suspensión, suspoemulsiones, comprimidos, líquidos solubles en agua, gránulos dispersables en agua o fluidos secos, polvos humectables, y disoluciones de volumen ultrabajo.

Para información adicional en tipos de formulación véase "Catalogue of Pesticide Formulation Types and International Coding System" Technical Monograph núm. 2, 5ª Edición por CropLife International (2002).

30 Los pesticidas se aplican más habitualmente como suspensiones o emulsiones acuosas preparadas a partir de formulaciones concentradas de dichos pesticidas. Dichas formulaciones solubles en agua, suspensibles en agua o emulsificables, son o bien sólidos, normalmente conocidos como polvos humectables o gránulos dispersables en agua, o líquidos normalmente conocidos como concentrados emulsificables o suspensiones acuosas. Los polvos humectables, que pueden estar compactados para formar gránulos dispersables en agua, comprenden una mezcla íntima del pesticida, un vehículo y tensioactivos. La concentración del pesticida es normalmente de aproximadamente 10% a aproximadamente 90% en peso. El vehículo se elige normalmente de entre las arcillas de atapulgita, las arcillas de montmorillonita, las tierras diatomeas o los silicatos purificados. Los tensioactivos efectivos, que comprenden de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% del polvo humectable, se encuentran entre ligninas sulfonadas, naftalensulfonatos condensados, naftalensulfonatos, alquilbencenosulfonatos, sulfatos de alquilo y tensioactivos no iónicos tales como aductos de óxido de etileno de alquilfenoles.

40 Los concentrados emulsificables de pesticidas comprenden una concentración conveniente de un pesticida, tal como de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 gramos por litro de líquido disuelto en un vehículo que es o bien disolvente miscible en agua o una mezcla de disolvente orgánico inmiscible en agua y emulsificadores. Los disolventes orgánicos útiles incluyen compuestos aromáticos, especialmente xilenos y fracciones de petróleo, especialmente las partes de petróleo naftalénicas y olefínicas de alta ebullición tales como nafta aromática pesada. Otros disolventes orgánicos pueden usarse también, tal como los disolventes terpénicos que incluyen derivados de rosina, cetonas alifáticas tal como ciclohexanona, y alcoholes complejos tales como 2-etoxietanol. Emulsionantes adecuados para concentrados emulsificables se eligen de tensioactivos aniónicos y no iónicos convencionales.

50 Las suspensiones acuosas comprenden suspensiones de pesticidas insolubles en agua dispersos en un vehículo acuoso a una concentración en el intervalo de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% en peso. Las suspensiones se preparan moliendo finamente el pesticida y mezclándolo vigorosamente en un vehículo comprendido por agua y tensioactivos. Los ingredientes, tal como sales inorgánicas y gomas sintéticas o naturales, pueden también añadirse, para aumentar la densidad y viscosidad del vehículo acuoso. Es a menudo más eficaz moler y mezclar el pesticida al mismo tiempo que se prepara la mezcla acuosa y se homogeneiza en una herramienta tal como un molino de arena, molino de bolas u homogeneizador tipo pistón.

55 Los pesticidas también pueden aplicarse como composiciones granulares que son particularmente útiles para aplicaciones en el suelo. Las composiciones granulares normalmente contienen de aproximadamente 0,5% a

- aproximadamente 10% en peso del pesticida, dispersas en un vehículo que comprende arcilla o una sustancia similar. Dichas composiciones se preparan normalmente disolviendo el pesticida en un disolvente adecuado y aplicándolo a un vehículo granular que se ha pre-formado al tamaño apropiado de partícula, en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 3 mm. Dichas composiciones pueden formularse además haciendo una masa o pasta del vehículo y el compuesto y rompiendo y secando para obtener el tamaño de partícula granular deseado.
- 5 Los polvos que contienen un pesticida se preparan mezclando íntimamente el pesticida en forma de polvo con un vehículo agrícola en polvo adecuado, tal como arcilla de caolín, roca volcánica molida y similares. Los polvos pueden contener adecuadamente de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% del pesticida. Pueden aplicarse como una cobertura de semilla, o como una aplicación del follaje con una máquina sopladora de polvo.
- 10 Es igualmente práctico aplicar un pesticida en forma de una disolución en un disolvente orgánico apropiado, normalmente aceite de petróleo, tal como los aceites de pulverizado, que se usan ampliamente en química agrícola.
- Los pesticidas pueden aplicarse además en forma de una composición en aerosol. En dichas composiciones el pesticida se disuelve o dispersa en un vehículo, que es una mezcla propulsora que genera presión. La composición en aerosol se empaqueta en un envase a partir del que se dispensa la mezcla a través de una válvula de atomizado.
- 15 Los cebos de pesticida se forman cuando el pesticida se mezcla con comida o un atrayente o ambos. Cuando las plagas comen el cebo también consumen el pesticida. Los cebos pueden tomar la forma de gránulos, geles, polvos fluidos, líquidos o sólidos. Se usan en refugios de plagas.
- Los fumigantes son pesticidas que tienen una presión de vapor relativamente alta y por tanto pueden existir como un gas en concentraciones suficientes para matar plagas en el suelo o espacios cerrados. La toxicidad del fumigante es proporcional a su concentración y el tiempo de exposición. Se caracterizan por una buena capacidad para la difusión y actúan penetrando en el sistema respiratorio de la plaga o absorbiéndose a través de la cutícula de la plaga. Los fumigantes se aplican para controlar plagas de productos almacenados bajo láminas antigás, en habitaciones o edificios sellados al gas o en cámaras especiales.
- 20 Los pesticidas pueden estar microencapsulados mediante suspensión de partículas o gotas de pesticida en polímeros de plástico de diversos tipos. Alterando la química del polímero o cambiando los factores en el procesado, las microcápsulas pueden formarse de diversos tamaños, solubilidad, grosor de la pared, y grados de penetrabilidad. Estos factores gobiernan la velocidad con que el ingrediente activo en éstos se libera, lo que, a su vez, afecta el rendimiento residual, velocidad de acción y olor del producto.
- 25 Los concentrados de disolución de aceite se hacen disolviendo pesticida en un disolvente que contendrá el pesticida en disolución. Las disoluciones en aceite de un pesticida normalmente proporcionan la sofocación y muerte más rápida de plagas que otras formulaciones debido a que los disolventes en sí mismos tienen acción pesticida y la disolución de la cubierta cerosa del tegumento aumenta la velocidad de absorción del pesticida. Otras ventajas de las disoluciones de aceite incluyen mejor estabilidad de almacenaje, mejor penetración de grietas y mejor adhesión a superficies grasas.
- 30 Otra realización es una emulsión de aceite en agua, en donde la emulsión comprende glóbulos oleosos que están provistos cada uno con un recubrimiento de cristal líquido lamelar y están dispersos en una fase acuosa, en donde cada glóbulo oleoso comprende al menos un compuesto que es agrícolamente activo, y está recubierto de forma individual con una capa monolamelar u oligolamelar que comprende: (1) al menos un agente de superficie activa lipófilo no iónico, (2) al menos un agente de superficie activa hidrófilo no iónico y (3) al menos un agente de superficie activa iónico, en donde los glóbulos que tienen un diámetro de partícula medio de menos que 800 nanómetros. Información adicional en la realización se describe en la publicación de patente de EE.UU. 20070027034 publicada el 1 de febrero de 2007, que tiene el número de serie de Solicitud de Patente 11/495.228. Para facilitar el uso, esta realización se denominará como "OIWE".
- 35 Para información adicional consultar "Insect Pest Management" 2ª edición por D. Dent, derechos de autor CAB International (2000). Adicionalmente, para información más detallada consultar "Handbook of Pest Control – The Behavior, Life History, and Control of Household Pests" por Arnold Mallis, 9ª edición, derechos de autor 2004 por GIE Media Inc.
- 40
- 45

#### Otros componentes de formulación

- 50 Generalmente, la invención descrita en este documento cuando se usa en una formulación, dicha formulación puede contener además otros componentes. Estos componentes incluyen, aunque no están limitados a, (esta es una lista no exhaustiva y no mutuamente exclusiva), humectantes, extensores, adhesivos, penetrantes, tampones, agentes secuestrantes, agentes de reducción de deslizamiento, agentes de compatibilidad, agentes anti-espumantes, agentes limpiadores y emulsificadores. Unos pocos componentes se describen inmediatamente.
- 55 Un agente humectante es una sustancia que cuando se añade a un líquido aumenta la extensión o poder de penetración del líquido reduciendo la tensión superficial entre el líquido y la superficie en que se extiende. Los agentes humectantes se usan para dos funciones principales en formulaciones agroquímicas: durante el procesado

y la fabricación para aumentar la velocidad de humectación de los polvos en agua para hacer concentrados para líquidos solubles o concentrados en suspensión; y durante la mezcla de un producto con agua en un tanque de pulverizado para reducir el tiempo de humectación de polvos humectantes y para mejorar la penetración del agua en gránulos dispersables en agua. Ejemplos de agentes humectantes usados en polvo humectable, concentrado en suspensión y formulaciones de gránulo dispersable en agua son: laurilsulfato sódico; dioctilsulfosuccinato sódico; etoxilatos de alquilfenol; y etoxilatos de alcohol alifático.

Un agente dispersante es una sustancia que adsorbe en la superficie de partículas y ayuda a conservar el estado de dispersión de las partículas y evita que se vuelvan a agregar. Los agentes dispersantes se añaden a formulaciones agroquímicas para facilitar la dispersión y suspensión durante la fabricación, y para asegurar la redispersión de partículas en agua en un tanque de pulverizado. Se usan ampliamente en polvos humectables, concentrados en suspensión y gránulos dispersables en agua. Los tensioactivos que se usan como agentes dispersantes tienen la capacidad de adsorberse fuertemente en una superficie de partícula y proporcionar una barrera cargada o estérica a la reagregación de partículas. Los tensioactivos usados más comúnmente son aniónicos, no iónicos o mezclas de los dos tipos. Para formulaciones en polvo humectables, los agentes de dispersión más comunes son lignosulfonatos sódicos. Para concentrados en suspensión, se obtienen muy buena adsorción y estabilización usando polielectrolitos, tales como condensados de formaldehído de naftalensulfonato sódico. También se usan ésteres de fosfato de tristirilfenol-etoxilato. Compuestos no iónicos tales como condensados de óxido de alquilariletileno y copolímeros en bloque EO-PO se combinan a veces con compuestos aniónicos como agentes dispersantes para concentrados en suspensión. En años recientes, nuevos tipos de tensioactivos poliméricos de muy alto peso molecular se han desarrollado como agentes dispersantes. Estos tienen "esqueletos" hidrófobos muy largos y un gran número de cadenas de óxido de etileno que forman los "dientes" de un tensioactivo en "peine". Estos polímeros de alto peso molecular pueden dar muy buena estabilidad a largo plazo a los concentrados en suspensión porque los esqueletos hidrófobos tienen muchos puntos de anclaje en las superficies de la partícula. Ejemplos de agentes dispersantes usados en formulaciones agroquímicas son: lignosulfonatos sódicos; condensados de formaldehído de naftalensulfonato sódico; ésteres de fosfato de tristirilfenol-etoxilato; etoxilatos de alcohol alifático; etoxilatos de alquilo; copolímeros en bloque EO-PO; y copolímeros injertados.

Un agente emulsificante es una sustancia que estabiliza una suspensión de gotas de una fase líquida en otra fase líquida. Sin el agente emulsificante los dos líquidos se separarían en dos fases líquidas inmiscibles. Las mezclas emulsificantes usadas más normalmente contienen alquilfenol o alcohol alifático con 12 o más unidades de óxido de etileno y la sal de calcio soluble en aceite de ácido dodecilbenceno-sulfónico. Un intervalo de valores de equilibrio hidrófilo-lipófilo ("HLB") de 8 a 18 proporcionará normalmente buenas emulsiones estables. La estabilidad de emulsión puede mejorarse a veces mediante la adición de una pequeña cantidad de un tensioactivo copolímero en bloque EO-PO.

Un agente solubilizante es un tensioactivo que formará micelas en agua a concentraciones por encima de la concentración micelar crítica. Las micelas son entonces capaces de disolver o solubilizar materiales insolubles en agua dentro de la parte hidrófoba de la micela. El tipo de tensioactivo usado normalmente para la solubilización son compuestos no iónicos: monooleatos de sorbitán; etoxilatos de monooleato de sorbitán y ésteres de oleato de metilo.

Los tensioactivos se usan a veces, o bien solos o con otros aditivos tal como aceites minerales o vegetales como adyuvantes para mezclas en tanque de pulverizado para mejorar el rendimiento biológico del pesticida en la diana. Los tipos de tensioactivos usados para biomejora dependen generalmente de la naturaleza y modo de acción del pesticida. Sin embargo, a menudo hay compuestos no iónicos tales como: etoxilatos de alquilo; etoxilatos de alcohol alifático lineal; etoxilatos de amina alifática.

Un vehículo o diluyente en una formulación agrícola es un material añadido al pesticida para dar a un producto de la resistencia necesaria. Los vehículos son normalmente materiales con altas capacidades absorbentes, mientras los diluyentes son normalmente materiales con bajas capacidades absorbentes. Los vehículos y diluyentes se usan en la formulación de polvos, polvos humectables, gránulos y gránulos dispersables en agua.

Los disolventes orgánicos se usan principalmente en la formulación de concentrados emulsificables, formulaciones ULV, y a formulaciones granulares de menor extensión. A veces se usan mezclas de disolventes. Los primeros grupos principales de disolventes son aceites parafínicos alifáticos tales como queroseno o parafinas refinadas. El segundo grupo principal y el más común comprende los disolventes aromáticos tales como xileno y fracciones de mayor peso molecular de disolventes aromáticos C<sub>9</sub> y C<sub>10</sub>. Los hidrocarburos clorados son útiles como co-disolventes para evitar la cristalización de pesticidas cuando la formulación se emulsifica en agua. Los alcoholes se usan a veces como co-disolventes para aumentar el poder disolvente.

Los espesantes o agentes gelificantes se usan principalmente en la formulación de concentrados en suspensión, emulsiones y suspoemulsiones para modificar la reología o propiedades de flujo del líquido y para evitar la separación y depósito de las partículas dispersas o gotas. Los agentes espesantes, gelificantes y semi-depositados caen generalmente en dos categorías, a saber, partículas insolubles en agua y polímeros solubles en agua. Es posible producir formulaciones de concentrado en suspensión usando arcillas y sílices. Ejemplos de estos tipos de materiales, incluyen, aunque no están limitados a, montmorillonita, por ejemplo, bentonita; silicato de magnesio y aluminio y atapulgita. Los polisacáridos solubles en agua se han usado como agentes espesantes-gelificantes

5 durante muchos años. Los tipos de polisacáridos usados más comúnmente son extractos naturales de semillas y algas o son derivados sintéticos de celulosa. Ejemplos de estos tipos de materiales incluyen, aunque no están limitados a, goma guar; goma de algarroba; carragenano; alginatos; metilcelulosa; carboximetilcelulosa sódica (SCMC); hidroxietilcelulosa (HEC). Otros tipos de agentes anti-depósito se basan en almidones modificados, poliacrilatos, poli(alcohol de vinilo) y poli(óxido de etileno). Otro buen agente anti-depósito es la goma de xantano.

Los microorganismos provocan deterioro de productos formulados. Por lo tanto se usan agentes conservantes para eliminar o reducir su efecto. Ejemplos de dichos agentes incluyen, aunque no están limitados a: ácido propiónico y su sal sódica; ácido sórbico y sus sales de sodio o potasio; ácido benzoico y su sal sódica; sal sódica de ácido *p*-hidroxibenzoico; *p*-hidroxibenzoato de metilo y 1,2-benzisotiazolin-3-ona (BIT).

10 La presencia de tensioactivos, que disminuyen la tensión interfacial, a menudo provoca que las formulaciones basadas en agua espumen durante las operaciones de mezcla en la producción y en la aplicación a través de un tanque de pulverizado. Para reducir la tendencia a espumar, se añaden a menudo agentes anti-espumantes o bien durante la etapa de producción o antes de rellenar las botellas. Generalmente, hay dos tipos de agentes anti-espumantes, a saber, siliconas y no siliconas. Las siliconas son normalmente emulsiones acuosas de polisiloxano de dimetilo mientras que los agentes anti-espumantes que no son de silicona son aceites insolubles en agua, tal como octanol y nonanol, o sílice. En ambos casos, la función del agente anti-espumante es desplazar el tensioactivo de la interfase aire-agua.

15 Para información adicional véase “Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations” editado por D.A. Knowles, derechos de autor de 1998 por Kluwer Academic Publishers. Además, véase “Insecticides in Agriculture and Environment – Restrospects and Prospects” por A.S. Perry, I. Yamamoto, I. Ishaaya y R. Perry, derechos de autor de 1998 por Springer-Verlag.

### Aplicaciones

25 La cantidad actual de pesticida a aplicar a sitios con plagas no es crítica y puede determinarse fácilmente por los expertos en la técnica. En general, las concentraciones de aproximadamente 0,01 gramos de pesticida por hectárea a aproximadamente 5000 gramos de pesticida por hectárea se espera que proporcionen buen control.

El sitio en que se aplica un pesticida puede ser cualquier sitio habitado por una plaga, por ejemplo, cultivos vegetales, árboles frutales y de frutos secos, vides, plantas ornamentales, animales domésticos, superficies interiores y exteriores de edificios y el suelo alrededor de los edificios.

30 Generalmente, con cebos, los cebos se colocan en el suelo donde, por ejemplo, las termitas pueden entrar en contacto con el cebo. Los cebos pueden aplicarse también a una superficie de un edificio, (horizontal, vertical o superficie inclinada) donde, por ejemplo, hormigas, termitas, cucarachas y moscas, pueden entrar en contacto con el cebo.

Por la única capacidad de los huevos de algunas plagas de resistir a pesticidas, pueden ser deseables las aplicaciones repetidas para controlar las nuevas larvas emergidas.

35 El movimiento sistémico de pesticidas en las plantas puede utilizarse para controlar plagas en una parte de la planta aplicando los pesticidas a una parte diferente de la planta. Por ejemplo, el control de insectos que se alimentan de hojas puede controlarse por irrigación por goteo o aplicación en surco, o tratando la semilla antes de plantarla. El tratamiento de la semilla puede aplicarse a todos los tipos de semillas, incluyendo aquellas de las que germinarán plantas transformadas genéticamente para expresar características especializadas. Ejemplos representativos incluyen semillas o plantas que expresan proteínas y/o ARN de doble hebra tóxico para plagas de invertebrados, tal como *Bacillus thuringiensis*, toxinas Bt Cry, toxinas Bt Vip, ARNi u otras toxinas insecticidas, las que expresan resistencia herbicida, tal como semillas “Roundup Ready”, o aquellas con genes extraños “apilados” que expresan toxinas insecticidas, resistencia herbicida, mejora de la nutrición o cualquier otra característica beneficiosa. Además, dichos tratamientos de semilla con la invención descrita en este documento pueden mejorar adicionalmente la capacidad de una planta de resistir mejor las condiciones de crecimiento estresantes. Esto da por resultado una planta más sana, más vigorosa, que puede llevar a mayores rendimientos en el tiempo de cosecha.

45 Será fácilmente evidente que la invención puede usarse con plantas transformadas genéticamente para expresar características especializadas, tal como *Bacillus thuringiensis*, ARNi u otras toxinas insecticidas, o las que expresan resistencia herbicida, o aquellas con genes extraños “apilados” que expresan toxinas insecticidas, resistencia herbicida, mejora de la nutrición o cualquier otra características beneficiosa.

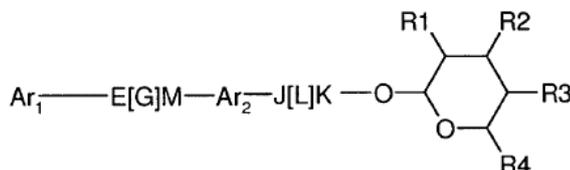
50 La invención descrita en este documento es adecuada para controlar endoparásitos y ectoparásitos en el sector de la medicina veterinaria o en el campo de la cría de animales (que para evitar dudas incluye animales domésticos, por ejemplo, gatos, perros y pájaros). Los compuestos según la invención se aplican en este documento de una manera conocida, tal como por administración oral en forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, bebidas, gránulos, por aplicación dérmica en forma de, por ejemplo, baño de desinfección, pulverizado, vertido, punteado y empolvado, o por administración parenteral en forma de, por ejemplo, una inyección.

La invención descrita en este documento puede emplearse además de forma ventajosa en la cría de ganado, por ejemplo, buey, oveja, cerdos, pollos y gansos. Se administran formulaciones adecuadas de forma oral a los animales con el agua de beber o la comida. Las dosificaciones y formulaciones que son adecuadas dependen de las especies.

- 5 Antes de que un pesticida pueda usarse o venderse comercialmente, dicho pesticida sufre prolongados procedimientos de evaluación por diversas autoridades gubernamentales (local, regional, estatal, nacional e internacional). Se especifican voluminosas solicitudes de datos por las autoridades reguladoras y deben dirigirse a través de la generación de datos y el sometimiento por el registrante del producto o por otro en representación del registrante del producto. Estas autoridades gubernamentales revisan entonces dichos datos y si se concluye una
- 10 determinación de seguridad, proveen al usuario o vendedor potencial con la aprobación de registro del producto. A partir de ahí, en esa localidad donde el registro del producto se concede y soporta, dicho usuario o vendedor puede usar o vender dicho pesticida.

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que tiene la siguiente fórmula:



en donde:

- 5 (a) Ar<sub>1</sub> es fenilo sustituido, en donde dicho fenilo sustituido tiene uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O e (hidroxi)(halo)alquilo C<sub>1</sub>-6;
- (b) E es N, C o CR<sub>5</sub>;
- (c) G es un doble o triple enlace;
- 10 (d) M es N, C o CR<sub>5</sub>, (con tal que cuando E es un átomo de nitrógeno "N" entonces M es un átomo de nitrógeno "N", y cuando E es un átomo de carbono "C", entonces M es un átomo de carbono "C", y cuando E es "CR<sub>5</sub>" entonces M es "CR<sub>5</sub>";
- (e) Ar<sub>2</sub> es
- (1) furanilo, fenilo, piridazinilo, piridilo, pirimidinilo, tienilo o
- 15 (2) furanilo sustituido, fenilo sustituido, piridazinilo sustituido, piridilo sustituido, pirimidinilo sustituido o tienilo sustituido,
- en donde dicho furanilo sustituido, fenilo sustituido, piridazinilo sustituido, piridilo sustituido, pirimidinilo sustituido y tienilo sustituido, tienen uno o más sustituyentes independientemente seleccionados de H, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, S(=O)<sub>n</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), S(=O)<sub>n</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)H, C(=O)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)S(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O, (hidroxi)(halo)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilo, fenoxi, fenilo sustituido y fenoxi sustituido (en donde dicho fenilo sustituido y fenoxi sustituido tienen uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de H, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, halocicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxicicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, S(=O)<sub>n</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), S(=O)<sub>n</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OSO<sub>2</sub>(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)H, C(=O)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)O(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)S(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)C(=O)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) fenilo y fenoxi);
- 20 (f) J es O, N, NR<sub>5</sub>, CR<sub>5</sub> o C=O;
- (g) L es un enlace sencillo o doble;
- (h) K es CR<sub>5</sub>, C=O, N, NR<sub>5</sub> o C=S;
- (i) R<sub>1</sub> es H, OH, F, Cl, Br, I, oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) o NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>;
- 25 (j) R<sub>2</sub> es H, F, Cl, Br, I, oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) o NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>;
- 30 (k) R<sub>3</sub> es H, OH, F, Cl, Br, I, oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) o NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>;
- 35 (l) R<sub>4</sub> es H, OH, F, Cl, Br, I, oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) o NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>;
- 40 (m) R<sub>5</sub> es H, OH, F, Cl, Br, I, oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) o NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>;
- 45 (n) R<sub>6</sub> es H, OH, F, Cl, Br, I, oxo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), (alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)O(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OC(=O)(alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) o NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>;

(l) R4 es H, alquilo C<sub>1-6</sub>, haloalquilo C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, haloalcoxi C<sub>1-6</sub>, alqueniloxi C<sub>2-6</sub>, (alquilo C<sub>1-6</sub>)O(alquilo C<sub>1-6</sub>);

(m) R5 es (cada uno independientemente) H, alquilo C<sub>1-6</sub>, haloalquilo C<sub>1-6</sub>, cicloalquilo C<sub>3-6</sub> o halocicloalquilo C<sub>3-6</sub>; y

5 (n) R<sub>x</sub> y R<sub>y</sub> se seleccionan independientemente de H, alquilo C<sub>1-6</sub>, haloalquilo C<sub>1-6</sub>, hidroxialquilo C<sub>1-6</sub>, cicloalquilo C<sub>3-6</sub>, halocicloalquilo C<sub>3-6</sub>, hidroxicicloalquilo C<sub>3-6</sub>, cicloalcoxi C<sub>3-6</sub>, halocicloalcoxi C<sub>3-6</sub>, hidroxicicloalcoxi C<sub>3-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, haloalcoxi C<sub>1-6</sub>, alqueno C<sub>2-6</sub>, alquinilo C<sub>2-6</sub>, S(=O)<sub>n</sub>(alquilo C<sub>1-6</sub>), S(=O)<sub>n</sub>(haloalquilo C<sub>1-6</sub>), OSO<sub>2</sub>(alquilo C<sub>1-6</sub>), OSO<sub>2</sub>(haloalquilo C<sub>1-6</sub>), C(=O)H, C(=O)OH, C(=O)(alquilo C<sub>1-6</sub>), C(=O)O(alquilo C<sub>1-6</sub>), C(=O)(haloalquilo C<sub>1-6</sub>), C(=O)O(haloalquilo C<sub>1-6</sub>), C(=O)(cicloalquilo C<sub>3-6</sub>), C(=O)O(cicloalquilo C<sub>3-6</sub>), C(=O)(alqueno C<sub>2-6</sub>), C(=O)O(alqueno C<sub>2-6</sub>), (alquilo C<sub>1-6</sub>)O(alquilo C<sub>1-6</sub>), (alquilo C<sub>1-6</sub>)S(alquilo C<sub>1-6</sub>), C(=O)(alquilo C<sub>1-6</sub>)C(=O)O(alquilo C<sub>1-6</sub>), fenilo y fenoxi.

2. Un compuesto según la reivindicación 1, en donde el fenilo sustituido Ar<sub>1</sub> tiene uno o más sustituyentes seleccionados independientemente de haloalquilo C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, haloalcoxi C<sub>1-6</sub> y (haloalquilo C<sub>1-6</sub>)O(haloalquilo C<sub>1-6</sub>)O.

15 3. Un compuesto según la reivindicación 1, en donde Ar<sub>2</sub> es fenilo.

4. Un compuesto según la reivindicación 1, en donde J es N, NR5 o CR5.

5. Un compuesto según la reivindicación 1, en donde K es C=O o N.

6. Un compuesto según la reivindicación 1, en donde R1, R2 y R3 son cada uno independientemente un alcoxi C<sub>1-6</sub>.

7. Un compuesto según la reivindicación 1, en donde R5 es H.

20 8. Un compuesto según la reivindicación 1 seleccionado del grupo que consiste en

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-3,5-dimetoxi-6-metil-4-propoxi-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-trifluorometoxifenil)-vinil]-benzaldehído,

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-trifluorometilfenil)-vinil]-benzaldehído,

25 O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-[4-(1,1,2,2-tetrafluoro-2-heptafluoropropiloxi-etil)-fenil]-vinil]-benzaldehído,

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-acetil-fenil)-vinil]-benzaldehído,

30 O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-trifluorometoxifenil)-vinil]-benzaldehído,

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(3-trifluorometilfenil)-vinil]-benzaldehído,

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-pentafluoroetiloxifenil)-vinil]-benzaldehído,

35 O-((2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-trimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-trifluorometiloxifenil)-vinil]-benzaldehído,

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-trimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(3-trifluorometilfenil)-vinil]-benzaldehído,

40 O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-propoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-trifluorometilfenil)-vinil]-benzaldehído,

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-[4-(2,2,2-trifluoro-1-hidroxi-1-trifluorometil-etil)-fenil]-vinil]-benzaldehído,

O-((2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-trimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-[(E)-2-(4-trifluorometilfenil)-vinil]-benzaldehído,

45 O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-(4-trifluorometoxifeniletinil)-benzaldehído,

- O-((2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-(4-trifluorometilfeniletinil)-benzaldehído,
- O-((3R,4R,5S,6S)-3,4,5-trimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il)-oxima de 4-(4-trifluorometilfeniletinil)-benzaldehído,
- 5 (2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de ácido {4-[(E)-2-(4-trifluorometilfenil)-vinil]-fenil}-carbámico,
- (2S,3R,4R,5S,6S)-3,4,5-tri-metoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de ácido {4-[(E)-2-(4-etoxifenil)-vinil]-fenil}-carbámico,
- (2S,3R,4R,5S,6S)-4-propoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de {4-[(E)-2-(4-pentafluoroetiloxifenil)-vinil]-fenil}-carbámico,
- 10 (2S,3R,4R,5S,6S)-3,5-dimetoxi-4-etoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de ácido [4-(3-trifluorometoxifenilazo)-fenil]-carbámico,
- (2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de ácido [4-(4-trifluorometoxi-fenilazo)-fenil]-carbámico,
- 15 (2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de ácido [4-(4-trifluorometilfenilazo)-fenil]-carbámico, y
- (2S,3R,4R,5S,6S)-4-etoxi-3,5-dimetoxi-6-metil-tetrahidropiran-2-il-éster de ácido [4-(4-pentafluoroetiloxifenilazo)-fenil]-carbámico.
9. Un compuesto que es una sal de adición de ácido pesticidamente aceptable de un compuesto según la reivindicación 8.
- 20 10. Un procedimiento que comprende aplicar un compuesto según la reivindicación 1 a un sitio para controlar plagas en donde el sitio se selecciona de cultivos vegetales, árboles frutales y de frutos secos, viñas, plantas ornamentales.
11. Una composición que comprende una mezcla de un compuesto según la reivindicación 7 con al menos un pesticida distinto.
12. Un procedimiento para aplicar un compuesto según la reivindicación 1 a una semilla.
- 25 13. Un procedimiento para aplicar un compuesto según la reivindicación 1 a una semilla que se ha transformado genéticamente para expresar una o más características especializadas.
14. Un procedimiento para aplicar un compuesto según la reivindicación 1 a una planta transformada genéticamente que se ha transformado genéticamente para expresar una o más características especializadas.