

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 340**

51 Int. Cl.:

C07D 413/12	(2006.01)	A01N 43/40	(2006.01)
C07D 413/14	(2006.01)		
C07D 417/14	(2006.01)		
A01N 43/80	(2006.01)		
C07D 207/20	(2006.01)		
C07D 401/04	(2006.01)		
C07D 403/04	(2006.01)		
C07D 409/12	(2006.01)		
C07D 409/14	(2006.01)		
A01N 43/36	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2010 E 10726052 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2445906**

54 Título: **Compuestos insecticidas**

30 Prioridad:

22.06.2009 GB 0910768
22.06.2009 GB 0910767
24.07.2009 WO PCT/EP2009/059563
17.02.2010 EP 10153810

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2014

73 Titular/es:

SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (50.0%)
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH y
SYNGENTA LIMITED (50.0%)

72 Inventor/es:

RENOLD, PETER;
CASSAYRE, JÉRÔME YVES;
EL QACEMI, MYRIEM;
PABBA, JAGADISH y
PITTERNA, THOMAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 502 340 T3

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

DESCRIPCIÓN

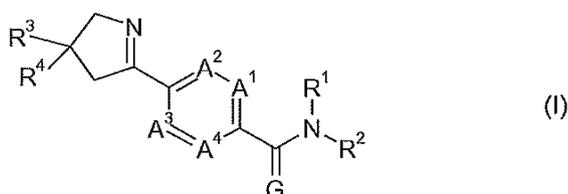
Compuestos insecticidas

- 5 La presente invención se refiere a determinados derivados de dihidro-pirrol con un anillo de cuatro miembros como grupo terminal, a procedimientos y productos intermedios para la preparación de estos derivados, a composiciones insecticidas, acaricidas, nematocidas y molusquicidas que comprenden estos derivados y a métodos de utilizar estos derivados para la represión de plagas de insectos, ácaros, nematodos y moluscos.
- 10 Determinados derivados de dihidro-pirrol con propiedades insecticidas se describen, por ejemplo, en los documentos JP 2007/091708 y JP 2008/133273.

15 El documento WO 2007/080131 describe determinados derivados de antranilamida con actividad insecticida. El documento WO 2009/097992 describe determinados derivados de antranilamida con actividad insecticida. El documento WO 2010/020522 describe determinados derivados tetracíclicos con actividad insecticida. Los documentos WO 2009/097992 y WO 2010/020522 caen dentro del Artículo 54(3) del CPE.

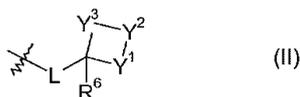
20 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que derivados de dihidro-pirrol con un anillo de cuatro miembros como grupo terminal tienen propiedades insecticidas.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un compuesto de fórmula (I)



en que

- 25 A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son, independientemente uno de otro, C-H, C-R⁵ o nitrógeno;
 G es oxígeno o azufre;
 R^1 es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈-, alquil C₁-C₈-carbonil- o alcoxi C₁-C₈-carbonil-;
 R^2 es un grupo de fórmula (II)



30 en que

- L es un enlace sencillo o alquileo C₁-C₆; e
 Y^1 , Y^2 e Y^3 son, independientemente de otro, CR⁸R⁹, C=O, C=N-OR¹⁰, N-R¹⁰, S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰ o SO=N-R¹⁰, con la condición de que al menos uno de Y^1 , Y^2 o Y^3 no sea CR⁸R⁹, C=O o C=N-OR¹⁰;
 R^3 es haloalquilo C₁-C₈;
 R^4 es arilo o arilo sustituido con uno a cinco R⁷, o heteroarilo o heteroarilo sustituido con uno a cinco R⁷;
 cada uno de R⁵ es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alqueno C₁-C₈, haloalqueno C₁-C₈, alquino C₁-C₈, haloalquino C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈, haloalquiltio C₁-C₈, alquil C₁-C₈-sulfinilo, haloalquil C₁-C₈-sulfinilo, alquil C₁-C₈-sulfonilo, haloalquil C₁-C₈-sulfonilo, o
 40 dos R⁵ en átomos de carbono adyacentes forman juntos un puente -CH=CH-CH=CH-;
 R^6 es hidrógeno o alquilo C₁-C₈;
 cada uno de R⁷ es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, haloalqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈, haloalquino C₂-C₈, hidroxilo, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, mercapto, alquiltio C₁-C₈, haloalquiltio C₁-C₈, alquil C₁-C₈-sulfinilo, haloalquil C₁-C₈-sulfinilo, alquil C₁-C₈-sulfonilo, haloalquil C₁-C₈-sulfonilo, alquil C₁-C₈-carbonilo, alcoxi C₁-C₈-carbonilo, arilo o arilo sustituido con cuatro a cinco R¹¹, o heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco R¹¹;
 cada uno de R⁸ y R⁹ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₈ o haloalquilo C₁-C₈;
 cada uno de R¹⁰ es independientemente hidrógeno, ciano, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alquil C₁-C₈-carbonilo, haloalquil C₁-C₈-carbonilo, alcoxi C₁-C₈-carbonilo, haloalcoxi C₁-C₈-carbonilo, alquil C₁-C₈-sulfonilo, haloalquil C₁-C₈-sulfonilo, aril-alquileo C₁-C₄ o aril-alquileo C₁-C₄, en que el resto arilo está sustituido con uno a tres R¹², o
- 50

heteroaril-alquileo o heteroaril-alquileo C₁-C₄, en que el resto heteroarilo está sustituido con uno a tres R¹²; cada uno de R¹¹ y R¹² es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈-carbonil-; o una sal o *N*-óxido del mismo.

5 Los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes isómeros geométricos u ópticos o formas tautoméricas. Esta invención cubre todos estos isómeros y tautómeros y sus mezclas en todas las proporciones, así como formas isotópicas tales como compuestos deuterados.

10 Los compuestos de la invención pueden contener uno o más átomos de carbono asimétricos, por ejemplo, en el grupo -CR³R⁴-, y pueden existir como enantiómeros (o como pares de diastereoisómeros) o como mezclas de los mismos.

15 Grupos alquilo (solos o como parte de un grupo mayor tal como alcoxi-, alquiltio-, alquilsulfinil-, alquilsulfonyl-, alquilcarbonil- o alcoxycarbonil-) pueden estar en forma de una cadena lineal o ramificada y son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, prop-2-ilo, butilo, but-2-ilo, 2-metil-prop-1-ilo o 2-metil-prop-2-ilo. Los grupos alquilo son, a menos que se indique lo contrario, preferiblemente grupos alquilo C₁-C₆, más preferiblemente C₁-C₄, lo más preferiblemente grupos alquilo C₁-C₃.

20 Grupos alquileo pueden estar en forma de una cadena lineal o ramificada y son, por ejemplo, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-CH₂- o -CH(CH₂CH₃)-. Los grupos alquileo son, a menos que se indique lo contrario, preferiblemente grupos alquileo C₁-C₃, más preferiblemente C₁-C₂, lo más preferiblemente C₁.

25 Los grupos alqueno pueden estar en forma de cadenas lineales o ramificadas, y pueden estar, en caso apropiado, en la configuración (E) o (Z). Ejemplos son vinilo y alilo. Los grupos alqueno son, a menos que se indique lo contrario, preferiblemente grupos alqueno C₂-C₆, más preferiblemente C₂-C₄, lo más preferiblemente C₂-C₃.

30 Los grupos alquino pueden estar en forma de cadenas lineales o ramificadas, Ejemplos son etinilo y propargilo. Los grupos alquino son, a menos que se indique lo contrario, preferiblemente grupos alquino C₂-C₆, más preferiblemente C₂-C₄, lo más preferiblemente C₂-C₃.

Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo.

35 Grupos haloalquilo (solos o como parte de un grupo mayor tal como haloalcoxi-, haloalquiltio-, haloalquilsulfinil-, haloalquilsulfonyl-, haloalquilcarbonil- o haloalcoxycarbonil-) son grupos alquilo que están sustituidos con uno o más de los átomos de halógeno iguales o diferentes y son, por ejemplo, difluorometilo, trifluorometilo, clorodifluorometilo o 2,2,2-trifluoro-etilo.

40 Grupos haloalqueno son grupos alqueno que están sustituidos con uno o más de los mismos o diferentes átomos de halógeno y son, por ejemplo, 2,2-difluoro-vinilo o 1,2-dicloro-2-fluoro-vinilo.

Grupos haloalquino son grupos alquino que están sustituidos con uno o más de los mismos o diferentes átomos de halógeno y son, por ejemplo, 1-cloro-prop-2-ino.

45 Grupos cicloalquilo pueden estar en forma mono- o bi-cíclica y son, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo y biciclo[2.2.1]heptan-2-ilo. Los grupos cicloalquilo son, a menos que se indique lo contrario, preferiblemente grupos cicloalquilo C₃-C₈, más preferiblemente C₃-C₆.

50 Grupos arilo son sistemas de anillos aromáticos que pueden estar en forma mono-, bi- o tri-cíclica. Ejemplos de tales anillos incluyen fenilo, naftilo, antraceno, indenilo o fenantreno. Grupos arilo preferidos son fenilo y naftilo, siendo el más preferido fenilo. Cuando se dice que un resto arilo está sustituido, el resto arilo está, a menos que se indique lo contrario, preferiblemente sustituido con uno a cuatro sustituyentes, más preferiblemente con uno a tres sustituyentes.

55 Grupos heteroarilo son sistemas de anillos aromáticos que contienen al menos un heteroátomo y que consisten en un solo anillo o en dos o más anillos condensados. Preferiblemente, los anillos individuales contendrán hasta tres heteroátomos y sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos, que se eligen preferiblemente de nitrógeno, oxígeno y azufre. Ejemplos de grupos monocíclicos incluyen piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, furanilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo y tiadiazolilo.

5 Ejemplos de grupos bicíclicos incluyen quinolinilo, cinolinilo, quinoxalinilo, indolilo, indazolilo, bencimidazolilo, benzotiofenilo y benzotiazolilo. Se prefieren grupos heteroarilo monocíclicos, siendo piridilo el más preferido. Cuando se dice que un resto heteroarilo está sustituido, el resto heteroarilo está, a menos que se indique lo contrario, preferiblemente sustituido con uno a cuatro sustituyentes, más preferiblemente con uno a tres sustituyentes.

10 Grupos heterociclilo se definen para incluir grupos heteroarilo y, además, sus análogos insaturados o parcialmente insaturados. Ejemplos de grupos monocíclicos incluyen tietanilo, pirrolidinilo, tetrahidrofuranilo, [1,3]dioxolanilo, piperidinilo, piperazinilo, [1,4]dioxanilo, y morfolinilo o sus versiones oxidadas tales como 1-oxo-tietanilo y 1,1-dioxo-tietanilo. Ejemplos de grupos bicíclicos incluyen 2,3-dihidro-benzofuranilo, benzo[1,3]dioxolanilo y 2,3-dihidro-benzo[1,4]dioxinilo. Cuando se dice que un resto heterociclilo está sustituido, el resto heterociclilo está, a menos que se indique lo contrario, preferiblemente sustituido con uno a cuatro sustituyentes, lo más preferiblemente con uno a tres sustituyentes.

15 Valores preferidos de A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , G, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , L, Y^1 , Y^2 , Y^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y m son, en cualquier combinación, como se indica a continuación.

Preferiblemente no más de dos de A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son nitrógeno.

20 Preferiblemente, A^1 es C-H o C- R^5 , lo más preferiblemente A^2 es C- R^5 .

Preferiblemente, A^2 es C-H o C- R^5 , lo más preferiblemente A^1 es C-H.

25 Preferiblemente, A^3 es C-H o C- R^5 , lo más preferiblemente A^3 es C-H.

Preferiblemente, A^4 es C-H o C- R^5 , lo más preferiblemente A^4 es C-H.

En un grupo preferido de compuestos, A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son, independientemente uno de otro, C-H o C- R^5 .

30 En un grupo preferido de compuestos A^1 es C- R^5 , A^2 es C-H, A^3 es C-H o nitrógeno y A^4 es C-H o nitrógeno.

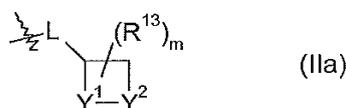
En otro grupo preferido de compuestos A^1 es C- R^5 , A^2 es C-H, A^3 es C-H o nitrógeno y A^4 es C-H.

35 En un grupo preferido adicional de compuestos A^1 es C- R^5 , A^2 es C-H, A^3 es C-H y A^4 es C-H.

Preferiblemente G es oxígeno.

40 Preferiblemente, R^1 es hidrógeno, metilo, etilo, metilcarbonyl- o metoxycarbonyl-, más preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo, lo más preferiblemente hidrógeno.

Preferiblemente R^2 es un grupo de fórmula (IIa)



en que

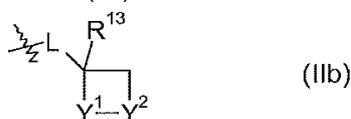
45 L es un enlace sencillo, metileno, etileno o propileno,

R^{13} es alquilo C_1-C_8 ,

m es 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, y

uno de Y^1 e Y^2 es S, SO, SO_2 , S=N- R^{10} , SO=N- R^{10} o C=N-OR¹⁰, p. ej., S, SO, SO_2 , S=N- R^{10} o SO=N- R^{10} , p. ej., S, SO, SO_2 o C=N-OR¹⁰, p. ej., S, SO o SO_2 , y el otro es CH_2 , en que cada uno de los H puede estar reemplazado por R^{13} .

50 Más preferiblemente, R^2 es un grupo de fórmula (IIb)



en que

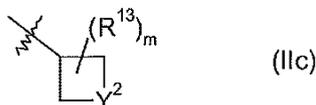
L es un enlace sencillo, metileno, etileno o propileno,

R^{13} es hidrógeno o alquilo C_1-C_8 , p. ej., alquilo C_1-C_8 , y

uno de Y^1 e Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$, p. ej., S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$ o $SO=N-R^{10}$, p. ej., S, SO, SO_2 o $C=N-OR^{10}$, p. ej., S, SO o SO_2 , y el otro es CH_2 .

5

Más preferiblemente R^2 es un grupo de fórmula (IIc)



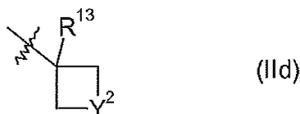
en que

R^{13} es alquilo C_1-C_8 , preferiblemente metilo,

10 m es 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, e

Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$, p. ej., S, SO, SO_2 o $C=N-OR^{10}$, p. ej., S, SO o SO_2 .

Incluso más preferiblemente, R^2 es un grupo de fórmula (II d)



15

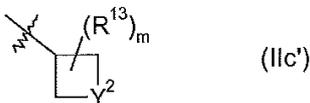
en que

R^{13} es hidrógeno o alquilo C_1-C_8 , p. ej., alquilo C_1-C_8 , p. ej., preferiblemente hidrógeno o metilo, e

Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$, p. ej., S, SO, SO_2 o $C=N-OR^{10}$, p. ej., S, SO o SO_2 .

20 Lo más preferiblemente, R^2 es-tietan-3-il-, 1-oxo-tietan-3-il-, 1,1-dioxo-tietan-3-il- o 3-metil-3-tietan-3-il-.

En otro grupo preferido de compuestos R^2 es un grupo de fórmula (IIc')



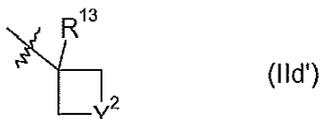
en que

25 R^{13} es alquilo C_1-C_8 ,

m es 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, e

Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$ o $SO=N-R^{10}$.

En otro grupo de compuestos preferidos, R^2 es un grupo de fórmula (II d')



30

en que

R^{13} es alquilo C_1-C_8 , e

Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$ o $SO=N-R^{10}$.

35 Preferiblemente, R^3 es clorodifluorometilo o trifluorometilo, lo más preferiblemente trifluorometilo.

Preferiblemente, R^4 es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco R^7 , más preferiblemente fenilo sustituido con uno a tres R^7 , incluso más preferiblemente R^4 es 3,5-dibromo-fenil-, 3,5-dicloro-fenil-, 3,5-bis-(trifluorometil)-fenil-, 3,4-dicloro-fenil-, 3,4,5-tricloro-fenil- o 3-trifluorometil-fenil-, lo más preferiblemente 3,5-dicloro-fenilo.

40

Preferiblemente, L es un enlace sencillo, metileno, etileno o propileno.

Más preferiblemente, L es metileno o un enlace sencillo.

45 Incluso más preferiblemente, L es un enlace sencillo.

Preferiblemente, Y^1 es CR^8R^9 , más preferiblemente CH_2 .

5 Preferiblemente, Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$, p. ej., S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$ o $SO=N-R^{10}$, más preferiblemente S, SO, SO_2 , $S=N-C\equiv N$, $SO=NH$, $SO=N-C\equiv N$, o $C=N-OR^{10}$, p. ej., S, SO, SO_2 , $S=N-C\equiv N$, $SO=NH$ o $SO=N-C\equiv N$, lo más preferiblemente S, SO, SO_2 o $C=N-OR^{10}$, p. ej., S, SO o SO_2 .

Preferiblemente, Y^3 es CR^8R^9 , más preferiblemente CH_2 .

10 Preferiblemente, cada uno de R^5 es independientemente halógeno, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 o alqueno C_1-C_8 , o dos R^5 en átomos de carbono adyacentes forman juntos un puente $-CH=CH-CH=CH-$, más preferiblemente cada uno de R^5 es independientemente bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo o vinilo, o dos R^5 en átomos de carbono adyacentes, preferiblemente R^5 en A^1 y A^2 , juntos forman un puente $-CH=CH-CH=CH-$, lo más preferiblemente cada uno de R^5 es independientemente metilo.

15 Preferiblemente, R^6 es metilo o hidrógeno.

20 Preferiblemente, cada uno de R^7 es independientemente halógeno, ciano, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 o alcoxi C_1-C_8 , más preferiblemente bromo, cloro, fluoro, ciano, metilo, trifluorometilo, metoxi o trifluorometoxi, preferiblemente bromo, cloro o trifluorometilo, lo más preferiblemente bromo o cloro.

Preferiblemente, cada uno de R^8 es independientemente hidrógeno o alquilo C_1-C_8 , más preferiblemente hidrógeno o metilo, lo más preferiblemente hidrógeno.

25 Preferiblemente, cada uno de R^9 es independientemente hidrógeno o alquilo C_1-C_8 , más preferiblemente hidrógeno o metilo, lo más preferiblemente hidrógeno.

30 Preferiblemente, cada uno de R^{10} es independientemente metilo, hidrógeno o ciano, p. ej., hidrógeno o ciano, preferiblemente metilo o hidrógeno, p. ej., hidrógeno.

35 Preferiblemente, cada uno de R^{11} es independientemente bromo, cloro, fluoro, ciano, nitro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi, más preferiblemente bromo, cloro, fluoro, nitro o metilo, lo más preferiblemente cloro, fluoro o metilo.

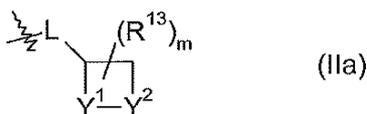
40 Preferiblemente, cada uno de R^{12} es independientemente bromo, cloro, fluoro, ciano, nitro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi, difluorometoxi o trifluorometoxi, más preferiblemente bromo, cloro, fluoro, nitro o metilo, lo más preferiblemente cloro, fluoro o metilo.

45 Preferiblemente, cada uno de R^{13} es independientemente metilo.

Preferiblemente m es 0 ó 1, lo más preferiblemente 0.

50 Un grupo de compuestos preferidos son aquellos en los que A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son, independientemente uno de otro, C-H o $C-R^5$, preferiblemente A^1 es $C-R^5$, A^2 es C-H, A^3 es C-H o nitrógeno y A^4 es C-H o nitrógeno;

45 G es oxígeno;
 R^1 es hidrógeno, metilo, etilo, metilcarbonil- o metoxicarbonil-;
 R^2 es un grupo de fórmula (IIa)



en que

50 L es un enlace sencillo, metileno metileno, etileno o propileno,
 m es 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, y
 uno de Y^1 e Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$, y el otro es CH_2 en que cada uno de los
 H puede estar reemplazado por R^{13} .

55 R^3 es haloalquilo C_1-C_8 ;
 R^4 es fenilo sustituido con uno a tres R^7 ;

cada uno de los R⁵ es independientemente halógeno, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈ o alqueno C₁-C₈, o dos R⁵ en átomos de carbono adyacentes forman juntos un puente -CH=CH-CH=CH-;

cada uno de los R⁷ es independientemente halógeno, ciano, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈ o alcoxi C₁-C₈;

5 cada uno de los R¹⁰ es independientemente metilo, hidrógeno o ciano;
R¹³ es alquilo C₁-C₈.

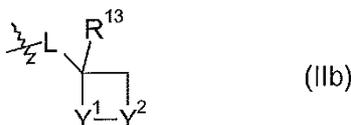
Otro grupo de compuestos preferidos son aquellos en los que

10 A¹, A², A³ y A⁴ son, independientemente uno de otro, C-H o C-R⁵, preferiblemente A¹ es C-R⁵, A² es C-H, A³ es C-H o nitrógeno y A⁴ es C-H;

G es oxígeno;

R¹ es hidrógeno, metilo o etilo;

R² es un grupo de fórmula (IIb)



15 en que

L es un enlace sencillo, metileno, etileno o propileno,
uno de Y¹ e Y² es S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰, SO=N-R¹⁰ o C=N-OR¹⁰, y el otro es CH₂;

R³ es clorodifluorometilo o trifluorometilo;

20 R⁴ es 3,5-dibromo-fenil-, 3,5-dicloro-fenil-, 3,5-bis-(trifluorometil)-fenil-, 3,4-dicloro-fenil-, 3,4,5-tricloro-fenil- o 3-trifluorometil-fenil-;

cada uno de los R⁵ es independientemente bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo o vinilo, o dos R⁵ en átomos de carbono adyacentes forman juntos un puente -CH=CH-CH=CH-;

cada uno de los R¹⁰ es independientemente metilo o hidrógeno;

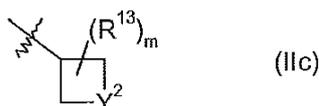
R¹³ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈.

25 Todavía otro grupo de compuestos preferidos son aquellos en los que
A¹, A², A³ y A⁴ son, independientemente uno de otro, C-H o C-R⁵, preferiblemente A¹ es C-R⁵, A² es C-H, A³ es C-H o nitrógeno y A⁴ es C-H;

G es oxígeno;

30 R¹ es hidrógeno;

R² es un grupo de fórmula (IIc)



en que

35 m es 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, e

Y² es S, SO, SO₂ o C=N-OR¹⁰;

R³ es clorodifluorometilo o trifluorometilo;

R⁴ es 3,5-dibromo-fenil-, 3,5-dicloro-fenil-, 3,5-bis-(trifluorometil)-fenil-, 3,4-dicloro-fenil-, 3,4,5-tricloro-fenil- o 3-trifluorometil-fenil-;

40 cada uno de los R⁵ es independientemente bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo o vinilo, o dos R⁵ en átomos de carbono adyacentes forman juntos un puente -CH=CH-CH=CH-;

cada uno de los R¹⁰ es independientemente metilo o hidrógeno;

R¹³ es metilo.

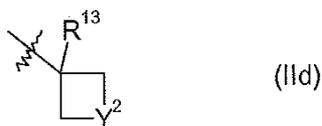
Un grupo adicional de compuestos preferidos son aquellos en los que

45 A¹ es C-R⁵, A² es C-H, A³ es C-H y A⁴ es C-H;

G es oxígeno;

R¹ es hidrógeno;

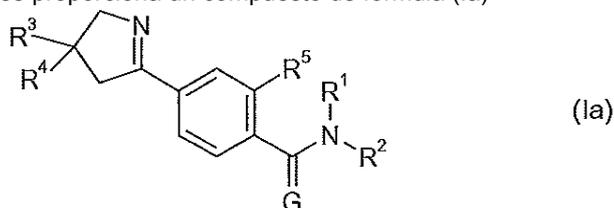
R² es un grupo de fórmula (IIc)



en que

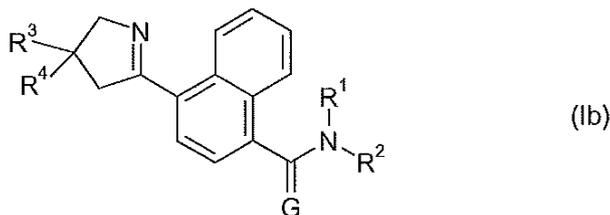
Y² es S, SO, SO₂;
 R³ es trifluorometilo;
 R⁴ es 3,5-dicloro-fenilo;
 cada uno de los R⁵ es independientemente metilo;
 R¹³ es hidrógeno o metilo.

En una realización preferida, se proporciona un compuesto de fórmula (Ia)



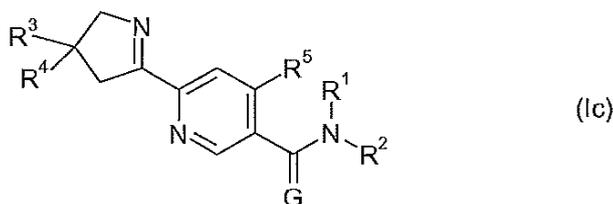
en donde G, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son como se define para un compuesto de fórmula (I); o una sal o *N*-óxido del mismo. Los valores preferidos de G, L, R¹, R², R³, R⁴, Y¹, Y², Y³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y m son como se definen para un compuesto de fórmula (I).

En una realización preferida, se proporciona un compuesto de fórmula (Ib)



en donde G, R¹, R², R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I); o una sal o *N*-óxido del mismo. Los valores preferidos de G, L, R¹, R², R³, R⁴, Y¹, Y², Y³, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y m son como se definen para un compuesto de fórmula (I).

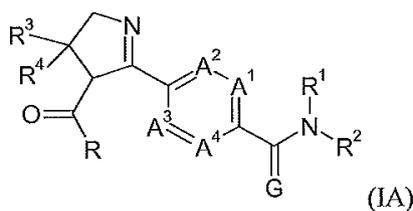
En una realización preferida, se proporciona un compuesto de fórmula (Ic)



en donde G, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son como se define para un compuesto de fórmula (I); o una sal o *N*-óxido del mismo. Los valores preferidos de G, L, R¹, R², R³, R⁴, Y¹, Y², Y³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y m son como se definen para un compuesto de fórmula (I).

Determinados compuestos intermedios son nuevos y como tales forman un aspecto adicional de la invención.

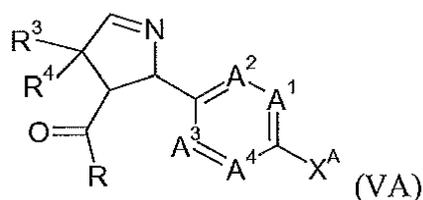
Un grupo de nuevos compuestos intermedios son compuestos de fórmula (IA)



en donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I); G es oxígeno y R es alcoxi C_1-C_6 . Las preferencias por A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son las mismas que las preferencias recogidas para los sustituyentes correspondientes de un compuesto de fórmula (I).

5

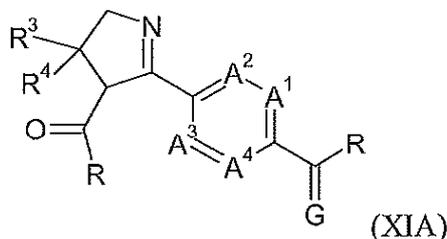
Un grupo adicional de nuevos compuestos intermedios son compuestos de fórmula (VA)



en donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I); R es alcoxi C_1-C_6 ; y X^A es un grupo lábil tal como un átomo de halógeno, preferiblemente bromo o cloro, más preferiblemente bromo. Las preferencias por A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son las mismas que las preferencias recogidas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

10

Un grupo adicional de nuevos compuestos intermedios son compuestos de fórmula (XIA)

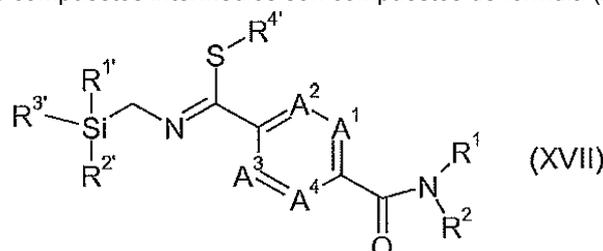


15

en donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I); cada uno de los R es independientemente alcoxi C_1-C_6 ; G es oxígeno y X^A es un grupo lábil tal como un átomo de halógeno, preferiblemente bromo o cloro, más preferiblemente bromo. Las preferencias por A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son las mismas que las preferencias recogidas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

20

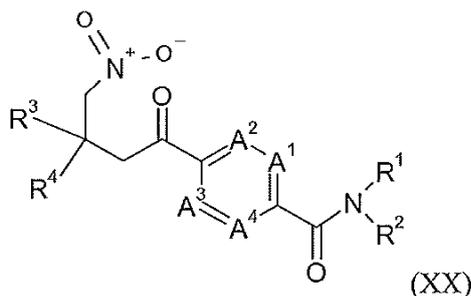
Un grupo adicional de nuevos compuestos intermedios son compuestos de fórmula (XVII)



en donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 y R^2 son como se define para un compuesto de fórmula (I), $R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{3'}$ son cada uno independientemente, alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, preferiblemente alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , fenilo o fenilo opcionalmente sustituido con uno a cinco grupos seleccionados independientemente entre halógeno y alquilo C_1-C_8 , $R^{4'}$ es fenilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, preferiblemente alquilo C_1-C_8 o haloalquilo C_1-C_8 . Las preferencias por A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 y R^2 son las mismas que las preferencias recogidas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

25

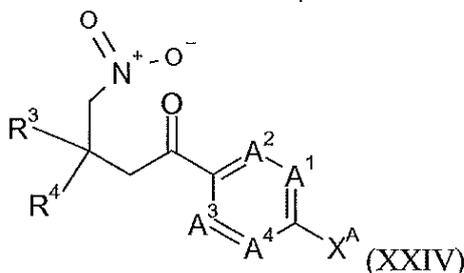
Un grupo adicional de nuevos compuestos intermedios son compuestos de fórmula (XX)



en donde A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I). Las preferencias por A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ y R⁴ son las mismas que las preferencias recogidas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

5

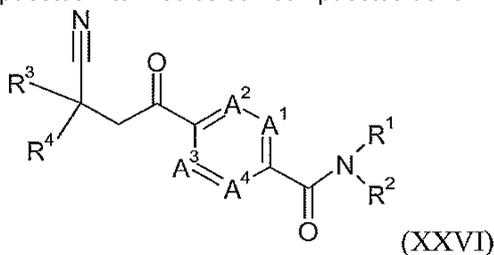
Un grupo adicional de nuevos compuestos intermedios son compuestos de fórmula (XXIV)



en donde A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I); y X^A es un grupo lábil tal como un átomo de halógeno, preferiblemente bromo o cloro, más preferiblemente bromo. Las preferencias por A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son las mismas que las preferencias recogidas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

10

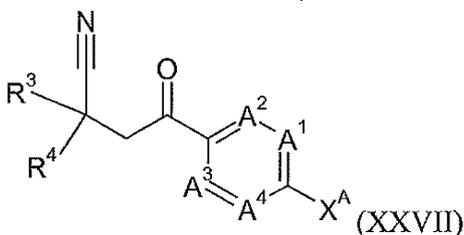
Un grupo adicional de nuevos compuestos intermedios son compuestos de fórmula (XXVI)



en donde A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I). Las preferencias por A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ y R⁴ son las mismas que las preferencias recogidas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

15

Un grupo adicional de nuevos compuestos intermedios son compuestos de fórmula (XXVII)



en donde A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I); y X^A es un grupo lábil tal como un átomo de halógeno, preferiblemente bromo o cloro, más preferiblemente bromo. Las preferencias por A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son las mismas que las preferencias recogidas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

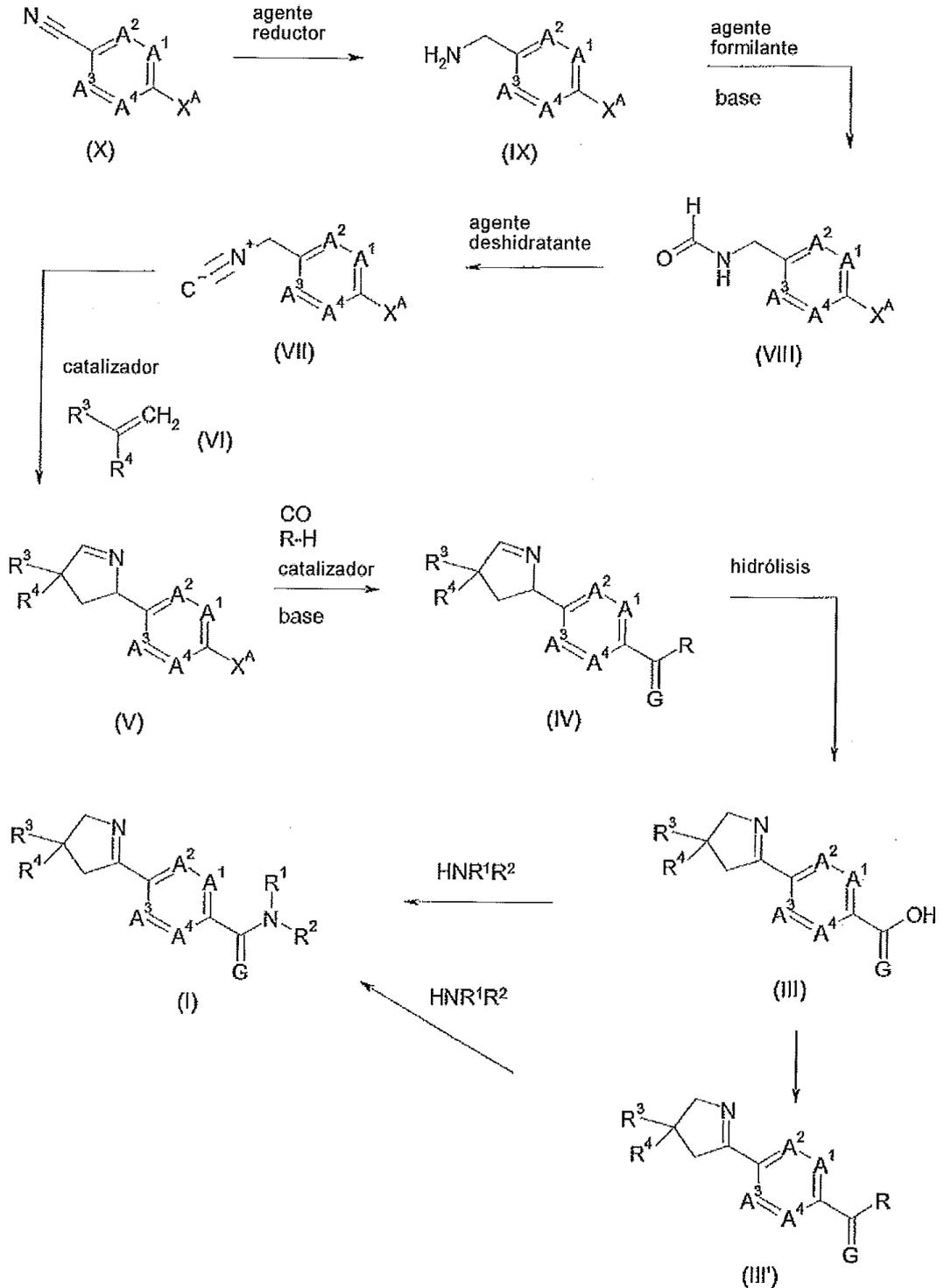
20

25

Los compuestos de la invención se pueden preparar por una diversidad de métodos, por ejemplo, como se

muestra en el Esquema 1.

Esquema 1

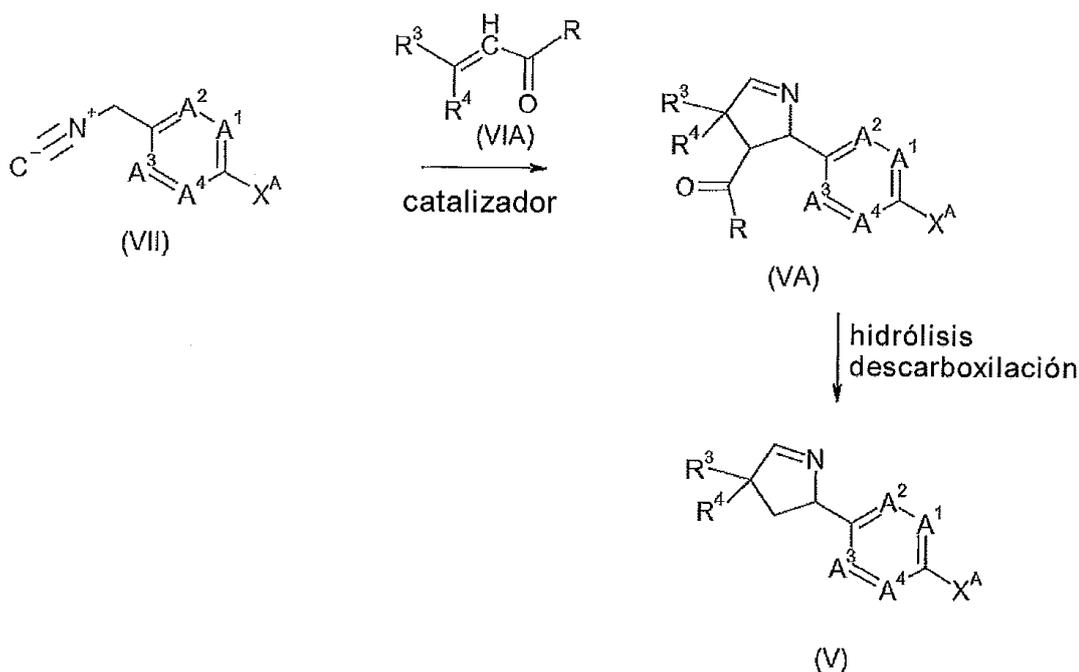


- 5 1) Una amina de fórmula (IX), en que A¹, A², A³ y A⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno tal como un átomo de bromo, se puede preparar haciendo reaccionar un benzonitrilo de fórmula (X), en que A¹, A², A³ y A⁴ son como se define para un compuesto de fórmula

- (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno tal como un átomo de bromo, con un agente reductor, por ejemplo un hidruro metálico tal como hidruro de litio y aluminio, en un disolvente tal como un disolvente aprótico tal como éter dietílico. La reacción se lleva a cabo preferiblemente bajo una atmósfera protectora tal como una atmósfera de argón. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+100^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente de 0°C a 80°C , en particular a 40°C . Benzonitrilos de fórmula (X) están disponibles comercialmente o se pueden preparar por métodos conocidos por una persona experta en la técnica.
- 2) Una formamida de fórmula (VIII), en que A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno tal como un átomo de bromo, se puede preparar haciendo reaccionar una amina de fórmula (IX) según se define bajo 1), con un agente formilante tal como formiato de etilo, en un disolvente, por ejemplo un exceso del agente formilante, en presencia de una base, por ejemplo una base orgánica tal como trietilamina. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+100^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente de 20°C a 90°C , en particular a la temperatura de reflujo del disolvente.
- 3) Un compuesto isociano de fórmula (VII), en que A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno tal como un átomo de bromo, se puede preparar haciendo reaccionar una formamida de fórmula (VIII) según se define en 2), con un agente deshidratante, por ejemplo un agente clorante tal como oxiclورو de fósforo, en un disolvente, por ejemplo un disolvente aprótico tal como diclorometano. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+50^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente de 0°C a 50°C , en particular a temperatura ambiente.
- 4) Un compuesto de fórmula (V), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno tal como un átomo de bromo, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto isociano de fórmula (VII) según se define en 3), con un compuesto de vinilo de fórmula (VI), en que R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), en presencia de un catalizador tal como óxido de cobre(I), en un disolvente, por ejemplo un disolvente aromático tal como tolueno. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+200^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente de 50°C a 150°C , en particular a 110°C . Compuestos de vinilo de fórmula (VI) son conocidos por la bibliografía (por ejemplo, por el documento EP 1.731.512) o se pueden preparar por métodos conocidos por una persona experta en la técnica.
- 5) Un éster carboxílico de fórmula (IV), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es alcoxi C_1 - C_8 , se pueden preparar por reacción de un compuesto de fórmula (V) según se define en 4), con monóxido de carbono y un alcohol de fórmula R-H, en donde R es alcoxi C_1 - C_8 tal como etanol, en presencia de un catalizador tal como dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) ("Pd(PPh₃)₂Cl₂") o aducto de 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno-paladio (II) y diclorometano ("Pd(dppf)Cl₂"), en presencia de una base tal como piridina, trietilamina, 4-(dimetilamino)-piridina ("DMAP"), diisopropiletilamina (base de Hunig) o acetato de sodio y, opcionalmente, en presencia de un disolvente, por ejemplo un disolvente polar tal como dimetilformamida. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+200^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente de 50°C a 150°C , en particular a 85°C . La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 1 a 200 bar, más preferiblemente de 2 a 10 bar, en particular a 6 bar.
- 6) Un ácido carboxílico de fórmula (III), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es OH, se puede preparar a partir de un éster carboxílico de fórmula (IV) según se define en 5), en condiciones estándares tales como tratamiento con un hidróxido alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, en un disolvente tal como etanol o tetrahidrofurano, en presencia de agua. Otra alternativa es el tratamiento del éster con un ácido tal como ácido trifluoroacético, en un disolvente tal como diclorometano, seguido de adición de agua. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+100^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente de 20°C a 80°C , en particular a 50°C .
- 7) Un haluro de ácido de fórmula (III'), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es Br, Cl o F, se puede preparar a partir de un ácido carboxílico de fórmula (III) según se define en 5), en condiciones estándares tales como tratamiento con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo, en un disolvente tal como diclorometano. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+100^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente de 0°C a 50°C , en particular a temperatura ambiente.
- 8) Un compuesto de fórmula (I), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno, se puede preparar haciendo reaccionar un ácido carboxílico de fórmula (III) o un haluro de ácido de fórmula (III'), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, con una amina de fórmula HNR^1R^2 , en que R^1 y R^2 son como se define para un compuesto de fórmula

- (I). Cuando se utiliza un ácido carboxílico, tales reacciones se llevan a cabo habitualmente en presencia de un reactivo de acoplamiento tal como *N,N'*-diclohexilcarbodiimida ("DCC"), hidrocloreuro de 1-etil-3-(3-dimetilamino-propil)carbodiimida ("EDC") o cloruro bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico ("BOP-Cl"), en presencia de una base y, opcionalmente, en presencia de un catalizador nucleofílico. Reacciones de este tipo se llevan a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a +200°C, más preferiblemente de 50°C a 150°C, en particular a 100°C. Cuando se utiliza un haluro de ácido, tales reacciones se llevan a cabo habitualmente en presencia de una base y, opcionalmente, en presencia de un catalizador nucleofílico. Alternativamente, cuando se utiliza un haluro de ácido, es posible llevar a cabo la reacción en un sistema bifásico que comprende un disolvente orgánico, preferiblemente acetato de etilo, y un disolvente acuoso, preferiblemente una disolución de hidrógeno-carbonato de sodio. Tales reacciones se llevan a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a 50°C, más preferiblemente de 0°C a 50°C, en particular a la temperatura ambiente. Catalizadores nucleofílicos adecuados incluyen hidroxibenzotriazol ("HOBT"). Disolventes adecuados incluyen dimetilacetamida, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo y tolueno. Aminas de fórmula (II) son conocidas por la bibliografía (por ejemplo, del documento WO 2007/080131) o pueden prepararse por métodos conocidos por una persona experta en la técnica.
- 9) Un compuesto de fórmula (I), en que A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) y G es azufre, se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (III), en que A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno, o un compuesto de fórmula (III'), en que R es Br, Cl o F, o un compuesto de fórmula (XI), en donde R es alcoxi C₁-C₈ (véase el Esquema 2), con un reactivo de tio-transferencia tal como el reactivo de Lawesson o pentasulfuro de fósforo, antes de la reacción con la amina de fórmula HNR¹R² según se describe en 8).

Esquema 1a

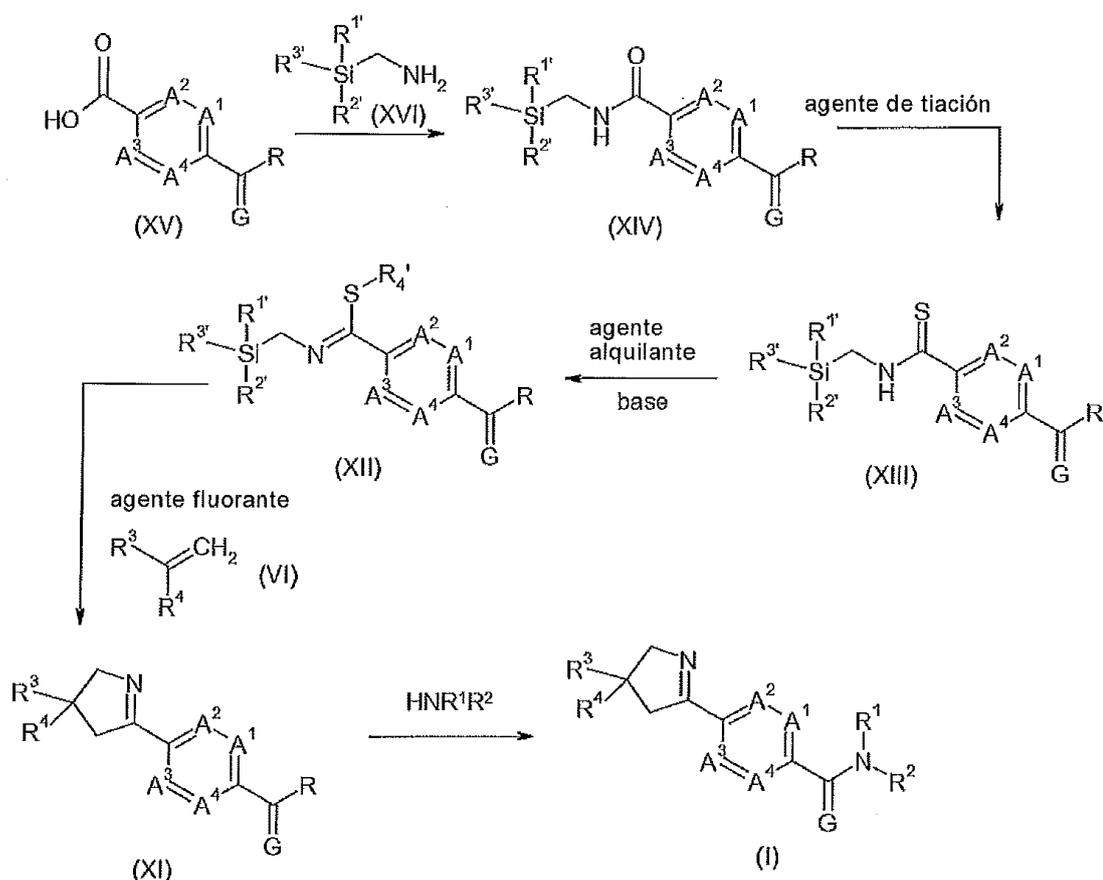


- 9a) Alternativamente, un compuesto de fórmula (V), en que A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno tal como un átomo de bromo, se puede preparar mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (VA), en que A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno tal como un átomo de bromo y R es alcoxi C₁-C₆ bajo condiciones hidrolíticas, seguido de descarboxilación del compuesto intermedio ácido. Tales condiciones son, por ejemplo, tratamiento con un hidróxido alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, en un disolvente tal como etanol o tetrahidrofurano, en presencia de agua. Otra alternativa es el tratamiento del éster con un ácido tal como ácido trifluoroacético, en un disolvente tal como diclorometano, seguido de adición de agua. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de

-20°C a +100°C, más preferiblemente de 20°C a 80°C, en particular a 50°C.

9b) Un compuesto de fórmula (VA), en que A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno tal como un átomo de bromo, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto isociano de fórmula (VII) según se define en 3), con un compuesto de vinilo de fórmula (VIA), en que R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) y R es alcoxi C₁-C₆, en presencia de un catalizador tal como óxido de cobre(I), en un disolvente, por ejemplo un disolvente aromático, tal como tolueno. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a +200°C, más preferiblemente de 50°C a 150°C, en particular a 110°C. Compuestos de vinilo de fórmula (VIA) son conocidos por la bibliografía (por ejemplo, de J. Org. Chem. (2003), 68(15), 5925-5929) o se pueden preparar por métodos conocidos por una persona experta en la técnica.

Esquema 2



10) Un compuesto de fórmula (XIV), en que A¹, A², A³ y A⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I), R es alcoxi C₁-C₆, R¹, R² y R³ representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno, se pueden preparar haciendo reaccionar un ácido carboxílico de fórmula (XV), en que A¹, A², A³ y A⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I), R es alcoxi C₁-C₆, con una amina (XVI), en que R¹, R² y R³ representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido. Tales reacciones se llevan a cabo habitualmente en presencia de un reactivo de acoplamiento tal como N,N'-diclohexilcarbodiimida ("DCC"), hidrocloreuro de 1-etil-3-(3-dimetilamino-propil)carbodiimida ("EDC") o cloruro de bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico ("BOP-Cl"), en presencia de una base y, opcionalmente, en presencia de un catalizador nucleofílico. Tales reacciones se llevan a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a +200°C, más preferiblemente de 50°C a 150°C, en particular a 100°C. Catalizadores nucleofílicos adecuados incluyen hidroxibenzotriazol ("HOBT"). Disolventes adecuados incluyen dimetilacetamida, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo y tolueno. Aminas de fórmula (XVI) y ácidos carboxílicos de fórmula (XV) son conocidos de la bibliografía o pueden prepararse por métodos conocidos por una persona experta en la técnica.

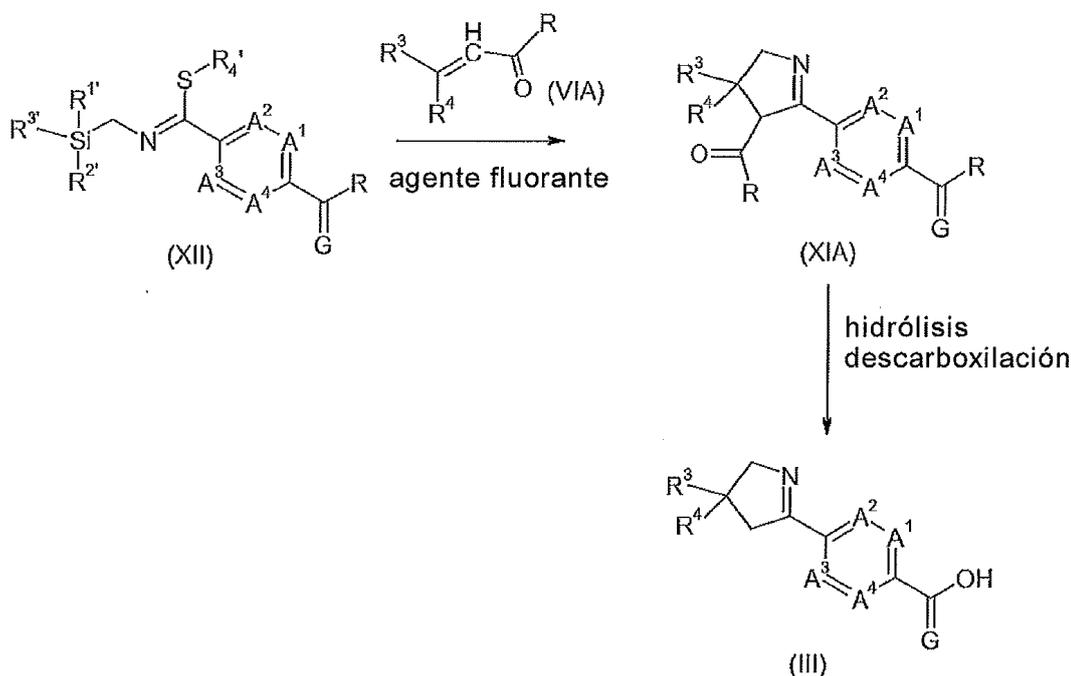
11) Un compuesto de fórmula (XIII), en que A^1, A^2, A^3, A^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), R es alcoxi C_1-C_6 , R^1, R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido se puede preparar haciendo reaccionar un ácido carboxílico de fórmula (XIV), en que A^1, A^2, A^3 y A^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), R es alcoxi C_1-C_6 , R^1, R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno, con un reactivo de tio-transferencia tal como reactivo de Lawesson o pentasulfuro de fósforo en un disolvente, por ejemplo un disolvente aromático, tal como tolueno. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+200^\circ\text{C}$, más preferiblemente de 50°C a 150°C , en particular a 110°C .

12) Un compuesto de fórmula (XII), en que A^1, A^2, A^3, A^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), R es alcoxi C_1-C_6 , R^1, R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno, R^4 representa alquilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (XIII), en que A^1, A^2, A^3 y A^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), R es alcoxi C_1-C_6 , R^1, R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno, con un agente alquilante R^4-X , en que X es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno tal como un átomo de yodo y una base tal como carbonato de sodio o carbonato de potasio en un disolvente tal como acetonitrilo. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+100^\circ\text{C}$, más preferiblemente de 0°C a 50°C , en particular a la temperatura ambiente.

13) Un compuesto de fórmula (XI), en que $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3$ y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es alcoxi C_1-C_6 , se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (XII), en que A^1, A^2, A^3 y A^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), R es alcoxi C_1-C_6 , R^1, R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, R^4 representa alquilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno, con un compuesto de vinilo de fórmula (VI), en que R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), en presencia de un reactivo de flúor tal como fluoruro de potasio o fluoruro de tetrabutilamonio, en un disolvente, por ejemplo THF. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+500^\circ\text{C}$, más preferiblemente de 0°C a 100°C , en particular a temperatura ambiente. Compuestos de vinilo de fórmula (VI) son conocidos por la bibliografía (por ejemplo, por el documento EP 1.731.512) o se pueden preparar por métodos conocidos por una persona experta en la técnica.

14) Un compuesto de fórmula (I), en que $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3$ y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, se puede preparar haciendo reaccionar un ácido carboxílico de fórmula (III) o un haluro de ácido de fórmula (III'), en que A^1, A^2, A^3, A^4, R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es Br, Cl o F (que puede obtenerse a partir de un compuesto de la fórmula (XI), en que $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3$ y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es alcoxi C_1-C_6) con una amina de fórmula HNR^1R^2 , en que R^1 y R^2 son como se define para un compuesto de fórmula (I) en las condiciones descritas en 8).

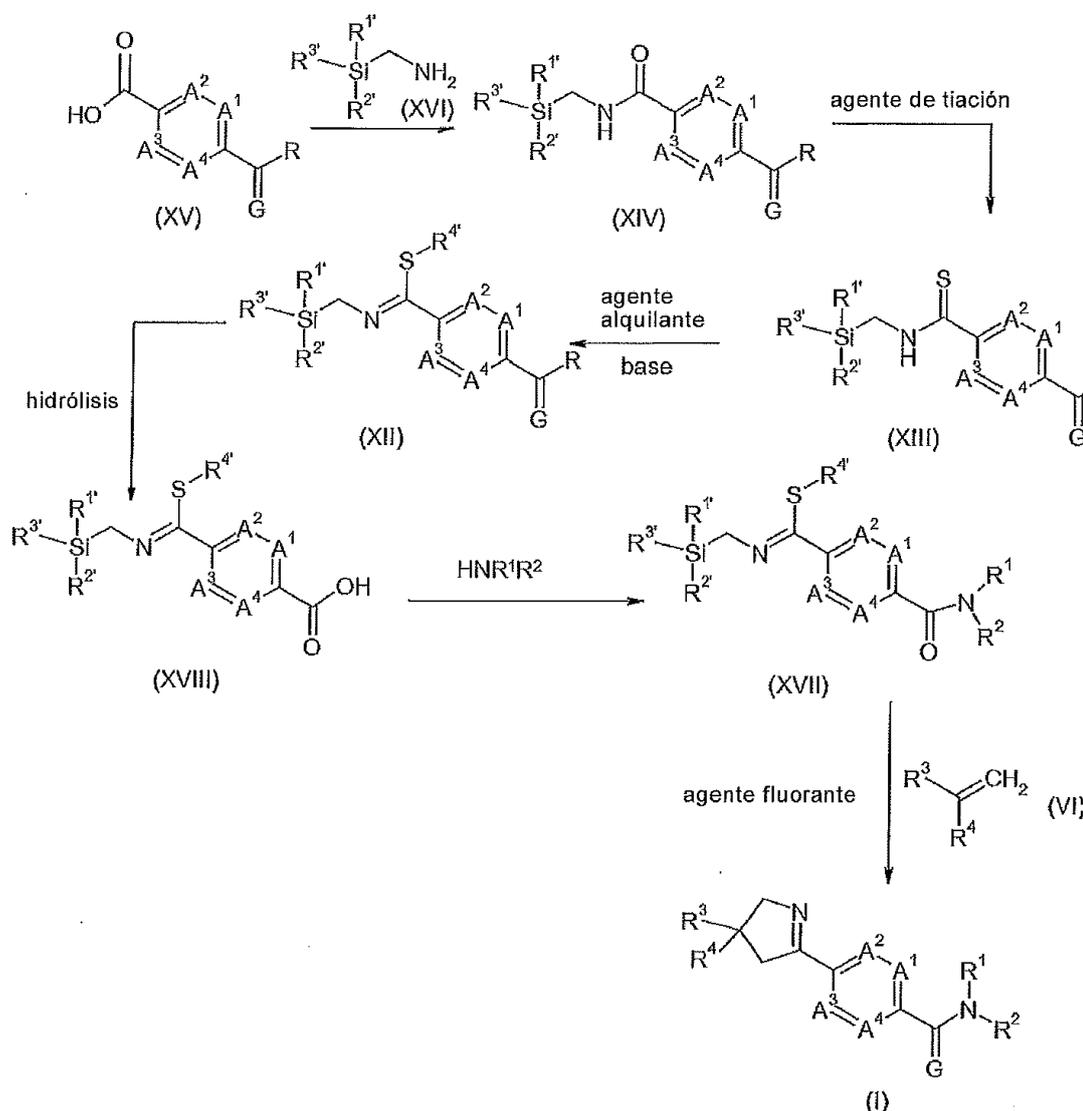
Esquema 2a



14a) Alternativamente, un compuesto de fórmula (III), en que A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, se puede preparar mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (XIA), en que A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) y R es alcoxi C₁-C₆ bajo condiciones hidrolíticas, seguido de descarboxilación. Tales condiciones son, por ejemplo, tratamiento con un hidróxido alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, en un disolvente tal como etanol o tetrahidrofurano, en presencia de agua. Otra alternativa es el tratamiento del éster con un ácido tal como ácido trifluoroacético, en un disolvente tal como diclorometano, seguido por adición de agua. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a +100°C, más preferiblemente de 20°C a 80°C, en particular a 50°C.

14b) Un compuesto de fórmula (XIA), en que A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) y R es alcoxi C₁-C₆, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (XII), en que A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I), R es alcoxi C₁-C₆, R^{1'}, R^{2'} y R^{3'} representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, R^{4'} representa alquilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno, con un compuesto de vinilo de fórmula (VIA), en que R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) y R es alcoxi C₁-C₆, en presencia de un reactivo de flúor tal como fluoruro de potasio o fluoruro de tetrabutilamonio, en un disolvente, por ejemplo THF. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a +500°C, más preferiblemente de 0°C a 100°C, en particular a la temperatura ambiente. Compuestos de vinilo de fórmula (VIA) son conocidos por la bibliografía (por ejemplo, de J. Org. Chem. (2003), 68(15), 5925-5929) o se pueden preparar por métodos conocidos por una persona experta en la técnica.

Esquema 3



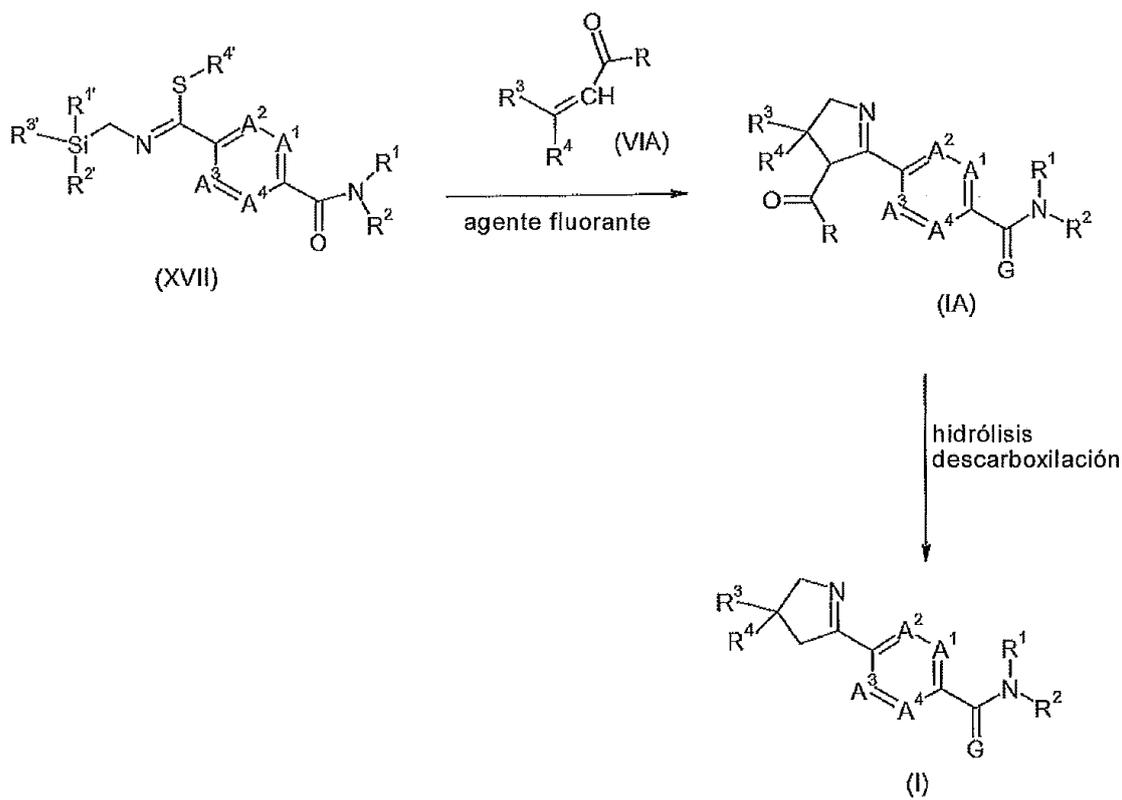
15) Ácidos carboxílicos de fórmula (XVIII), en que A^1, A^2, A^3, A^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), R^1, R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, R^4 representa alquilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno, pueden formarse a partir de ésteres de fórmula (XII), en donde R es alcoxi C_1-C_6 . Es conocido para una persona experta en la técnica que existen muchos métodos para la hidrólisis de dichos ésteres, dependiendo de la naturaleza del grupo alcoxi. Un método ampliamente utilizado para lograr dicha transformación es el tratamiento del éster con un hidróxido alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de litio, en un disolvente tal como etanol o tetrahidrofurano, en presencia de agua. Otro es el tratamiento del éster con un ácido tal como ácido trifluoroacético, en un disolvente tal como diclorometano, seguido de adición de agua. La reacción se lleva a cabo a temperaturas de 0°C a 150°C , preferiblemente de 15°C a 100°C , en particular a 50°C .

16) Un compuesto de fórmula (XVII), en que A^1, A^2, A^3 y A^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), R^1, R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, R^4 representa alquilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno, se puede formar por reacción de ácidos de fórmula (XVIII), en que A^1, A^2, A^3 y A^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), R^1, R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, R^4 representa alquilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno, con una amina de fórmula HNR^1R^2 , en que R^1 y R^2 son como se define para un compuesto de fórmula (I) en las condiciones descritas en 8).

17) Un compuesto de fórmula (I), en que $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3$ y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (XVII), en que $A^1, A^2,$

5 A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno, R^1 , R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido y R^4 representa alquilo opcionalmente sustituido, con un compuesto de vinilo de fórmula (VI), en que R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), en presencia de un reactivo de flúor tal como fluoruro de potasio o fluoruro de tetrabutilamonio, en un disolvente, por ejemplo THF, en las condiciones descritas en 13).

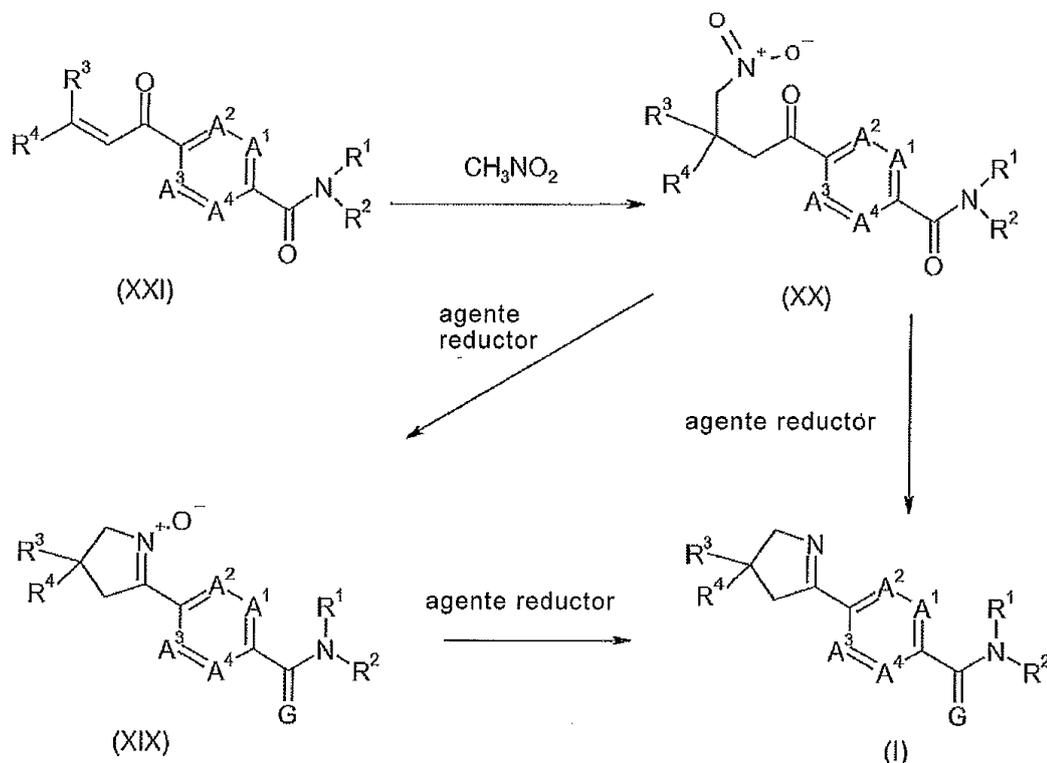
Esquema 3a



10 17a) Alternativamente, un compuesto de fórmula (I), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define en esta memoria y G es oxígeno, se puede preparar mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (IA), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es alcoxi C_1 - C_6 , bajo condiciones hidrolíticas, seguido de descarboxilación. Tales condiciones son, por ejemplo, el tratamiento con un hidróxido alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, en un disolvente tal como etanol o tetrahidrofurano, en presencia de agua. Otra alternativa es el tratamiento del éster con un ácido tal como ácido trifluoroacético, en un disolvente tal como diclorometano, seguido de la adición de agua. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+100^\circ\text{C}$, más preferiblemente de 20°C a 80°C , en particular a 50°C .

20 17b) Un compuesto de fórmula (IA), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es alcoxi C_1 - C_6 , se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (XVII), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), R^1 , R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, R^4 representa alquilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno, con un compuesto de vinilo de fórmula (VIA), en que R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y R es alcoxi C_1 - C_6 , en presencia de un reactivo de flúor tal como fluoruro de potasio o fluoruro de tetrabutilamonio, en un disolvente, por ejemplo THF. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+100^\circ\text{C}$, más preferiblemente de 0°C a 100°C , en particular a la temperatura ambiente. Compuestos de vinilo de fórmula (VIA) son conocidos por la bibliografía (por ejemplo, de J. Org. Chem. (2003), 68(15), 5925-5929) o se pueden preparar por métodos conocidos por una persona experta en la técnica.

30 Esquema 4



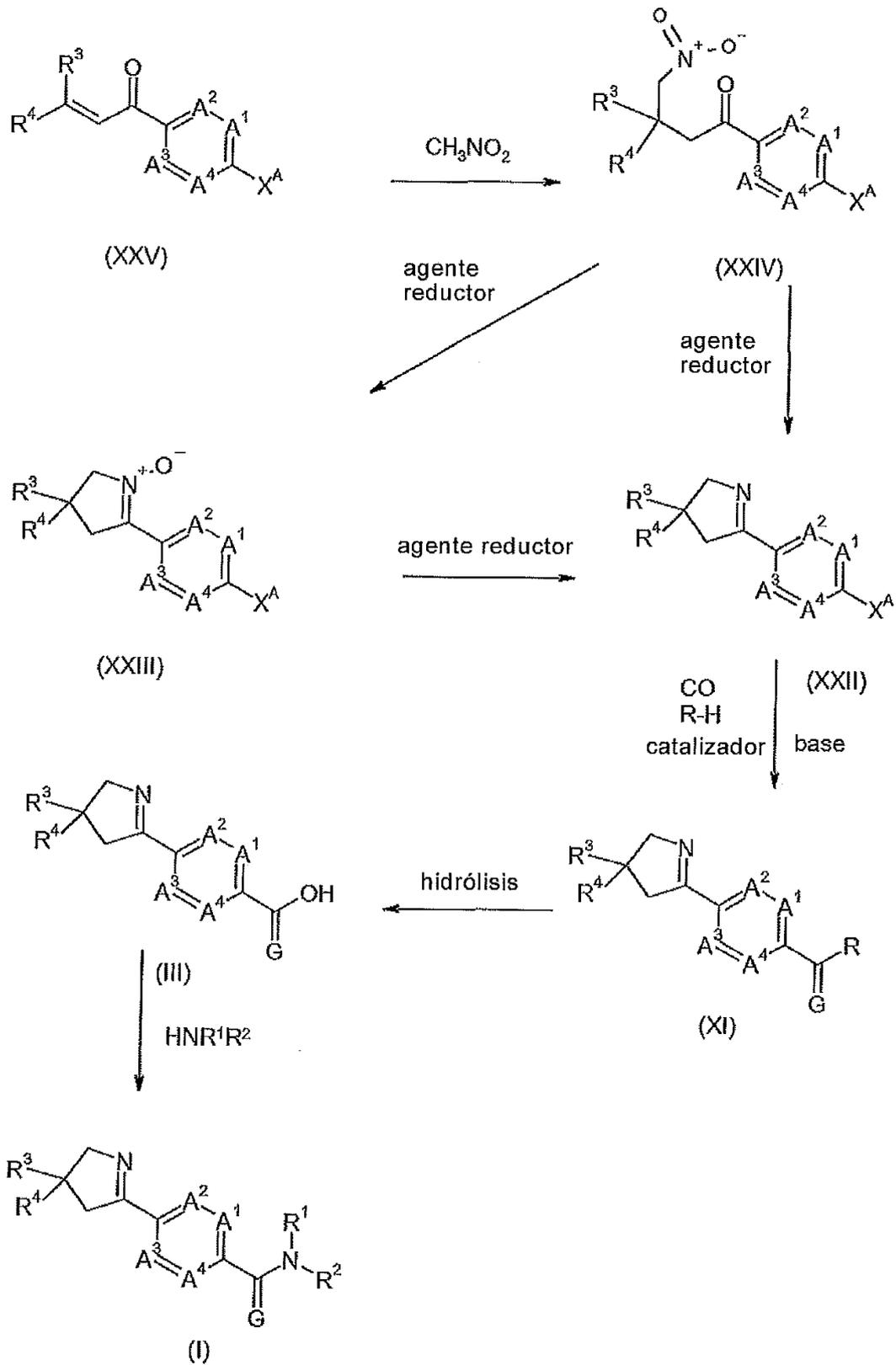
18) Un compuesto de fórmula (I), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se define en esta memoria y G es oxígeno, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XX), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, con un agente reductor tal como Zn/HCl, en un disolvente, por ejemplo agua o DMF o mezclas de los mismos. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+500^\circ\text{C}$, más preferiblemente de 0°C a 100°C , en particular a 80°C .

19) Un compuesto de fórmula (XX), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XXI), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno (que puede prepararse de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 2009/080250) con nitrometano en presencia de una base tal como NaOH, en un disolvente, por ejemplo agua o DMF o mezclas de los mismos. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+500^\circ\text{C}$, más preferiblemente de 0°C a 100°C , en particular a temperatura ambiente.

20) Alternativamente, un compuesto de fórmula (I), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se define en esta memoria y G es oxígeno, como se muestra en el **Esquema 4** se puede preparar a partir de un compuesto de la fórmula (XX), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno a través de un compuesto intermedio (XIX) en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se definen para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, por ejemplo bajo condiciones de reacción descritas en 18).

Condiciones experimentales representativas para esta transformación también se describen en Tetrahedron Letters 2003, 44, 3701-3703.

25 **Esquema 5**



21) Un compuesto de fórmula (III), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno, se puede preparar a partir de un compuesto de la fórmula (XI), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$ en las condiciones

descritas en 6).

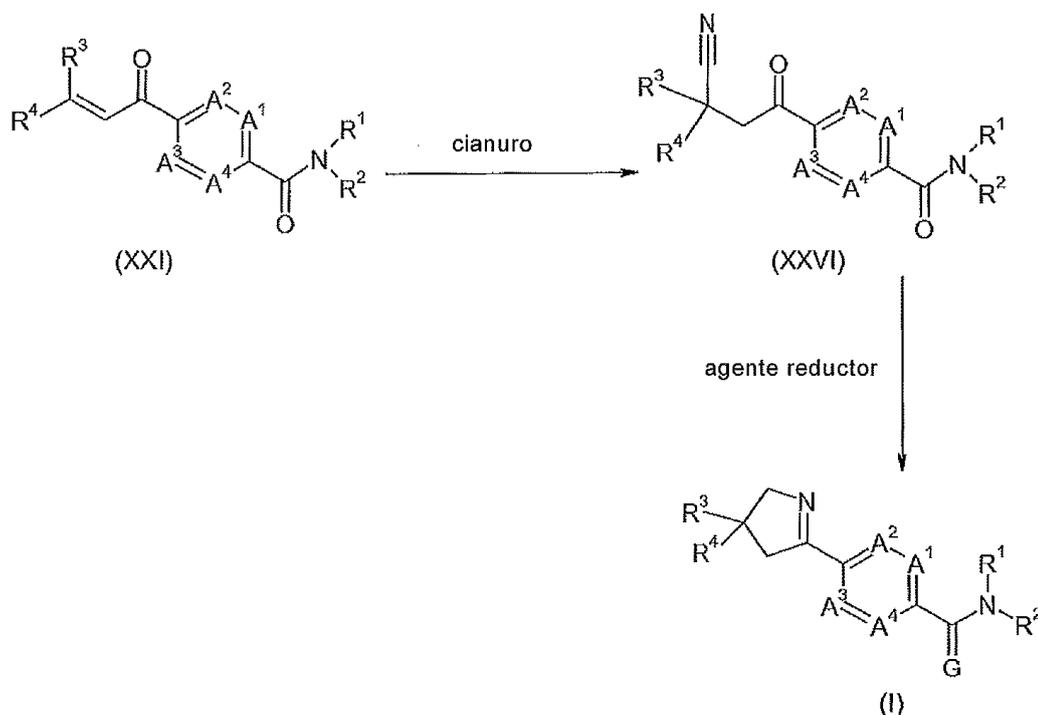
22) Un compuesto de fórmula (XI), en que A^1, A^2, A^3, A^4, R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es alcoxi C_1-C_6 , se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XXII), en que $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3$ y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno como se describe en 5).

23) Un compuesto de fórmula (XXII), en que A^1, A^2, A^3, A^4, R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XXIV), en que A^1, A^2, A^3, A^4, R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I), y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno en las condiciones descritas en 18).

24) Alternativamente, compuestos de fórmula (XXII), en que A^1, A^2, A^3, A^4, R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno tal como se muestra en el **Esquema 5** se pueden preparar a partir de un compuesto de la fórmula (XXIV), en que A^1, A^2, A^3, A^4, R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno, a través de un compuesto intermedio (XIII), en que A^1, A^2, A^3, A^4, R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno, por ejemplo bajo las condiciones de reacción descritas en 18).

25) Un compuesto de fórmula (XXIV), en que A^1, A^2, A^3, A^4, R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XXV) en que A^1, A^2, A^3, A^4, R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno (que puede prepararse de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 2009/080250) en condiciones como las descritas en 19).

Esquema 6

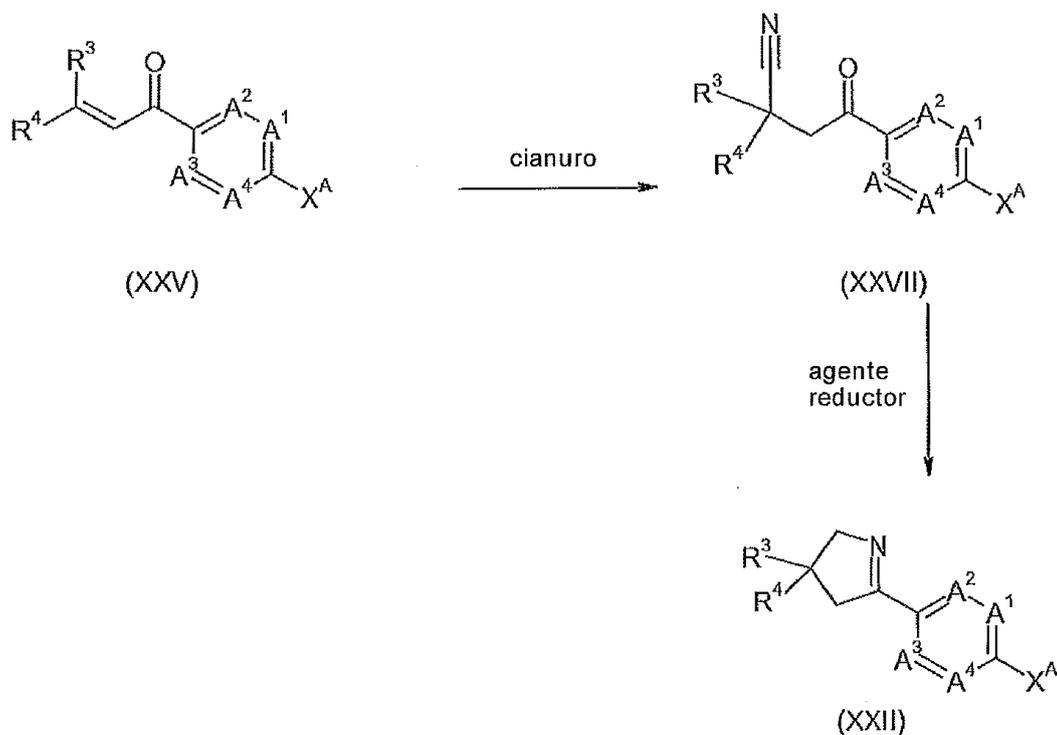


26) Alternativamente, un compuesto de fórmula (I), en que $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3$ y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula

(XXVI), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, con un agente reductor tal como Ni Raney/ H_2 , en un disolvente, por ejemplo metanol o etanol. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+500^\circ\text{C}$, más preferiblemente de 0°C a 100°C . Condiciones experimentales representativas para esta transformación se describen por Allen, C.F.H y Wilson, C.V. en Org Synth. (1947), 27.

27) Un compuesto de fórmula (XXVI), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XXI), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno (que puede prepararse de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 2009/080250) con una fuente de cianuro tal como cianuro de sodio, cianuro de potasio, cianuro de trimetilsililo, acetona cianhidrina o cianuro de dietilaluminio, en un disolvente, por ejemplo tolueno, tetrahidrofurano, acetona, ácido acético, etanol o agua, o mezclas de los mismos. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de -20°C a $+500^\circ\text{C}$, más preferiblemente de 0°C a 100°C , en particular a temperatura ambiente. Condiciones experimentales representativas para esta transformación se describen en Tetrahedron, 64(17), 3642-3654; 2008.

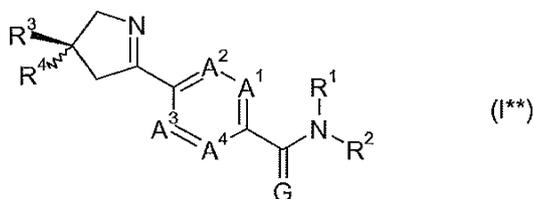
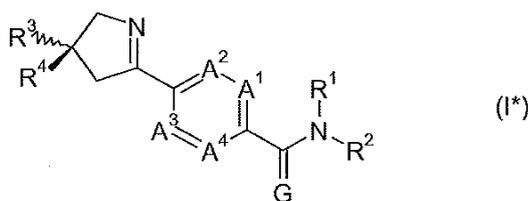
Esquema 7



28) Un compuesto de fórmula (XXII), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XXVII), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno (que puede prepararse de acuerdo con los métodos descritos en el documento WO 2009/080250) en las condiciones descritas en 26).

29) Un compuesto de fórmula (XXVII), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno, se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XXV), en que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son como se define para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo lábil, por ejemplo un átomo de halógeno tal como un átomo de bromo y G es oxígeno, en las condiciones descritas en 27).

Compuestos de fórmula (I) contienen un centro quiral que da lugar a enantiómeros de la fórmula (I*) y (I**).



Mezclas enantioméricamente enriquecidas de compuestos de fórmula (I*) o (I**) se pueden preparar, por ejemplo, de acuerdo con los esquemas 4 ó 5 mediante la formación del compuesto intermedio XX o XXIV a través de una adición de Michael asimétrica, véase, por ejemplo, J. Org. Chem. 2008, 73, 3475-3480 y las referencias citadas en el mismo". Alternativamente, dichas mezclas enantioméricamente enriquecidas se pueden preparar de acuerdo con los esquemas 6 ó 7 por adición estereoselectiva de cianuro, véase, por ejemplo, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 6072-6073.

Un compuesto de fórmula (I) puede ser una mezcla de compuestos I* y I** en cualquier relación, p. ej., en una relación molar de 1:99 a 99:1, p. ej., 10:1 a 1:10, p. ej. sustancialmente una relación molar 50:50. Por ejemplo, en una mezcla enantioméricamente enriquecida de fórmula I**, la proporción molar de compuesto I** en comparación con la cantidad total de los dos enantiómeros es, por ejemplo, mayor que 50%, p. ej. al menos 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 o al menos 99%. Del mismo modo, en una mezcla enantioméricamente enriquecida de fórmula I*, la proporción molar del compuesto de fórmula I* en comparación con la cantidad total de los dos enantiómeros es, por ejemplo, mayor que 50%, p. ej. al menos 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 o al menos 99%.

Los compuestos de fórmula (I) se pueden utilizar para reprimir las infestaciones de plagas de insectos tales como Lepidoptera, Diptera, Hemiptera, Thysanoptera, Orthoptera, Dictyoptera, Coleoptera, Siphonaptera, Hymenoptera e Isoptera y también otras plagas de invertebrados, por ejemplo plagas de ácaros, nematodos y moluscos. A insectos, ácaros, nematodos y moluscos se les alude colectivamente en lo que sigue como plagas. Las plagas que se pueden reprimir mediante el uso de los compuestos de la invención, incluidas aquellas plagas asociadas con la agricultura (término que incluye el desarrollo de cultivos para alimentos y productos fibrosos), la horticultura y la cría de animales, animales de compañía, silvicultura y el almacenamiento de productos de origen vegetal (tales como frutas, granos y madera); aquellas plagas asociadas con el deterioro de las estructuras hechas por el hombre y la transmisión de enfermedades del hombre y los animales; y también plagas molestas (tales como moscas).

Los compuestos de la invención pueden utilizarse por ejemplo en césped, plantas ornamentales, tales como flores, arbustos, árboles de hoja ancha o de hoja perenne, por ejemplo coníferas, así como para la inyección de árbol, la gestión de plagas y similares.

Ejemplos de especies de plagas que pueden ser reprimidas por los compuestos de fórmula (I) incluyen: *Myzus persicae* (pulgón), *Aphis gossypii* (pulgón), *Aphis fabae* (pulgón), *Lygus spp.* (cápsides), *Dysdercus spp.* (cápsides), *Nilaparvata lugens* (cochinilla), *Nephotettix incticeps* (chicharritas), *Nezara spp.* (chinches hediondas), *Euschistus spp.* (chinches hediondas), *Leptocorisa spp.* (chinches hediondas), *Frankliniella occidentalis* (trips), *Thrips spp.* (trips), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la patata de Colorado), *Anthonomus grandis* (picudo del algodón), *Aonidiella spp.* (cochinillas), *Trialeurodes spp.* (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Ostrinia nubilalis* (barrenador del maíz europeo), *Spodoptera littoralis* (rosquilla negra), *Heliothis virescens* (gusano cogollero del tabaco), *Helicoverpa armigera* (gusano del algodón), *Helicoverpa zea* (gusano del algodón), *Sylepta derogata* (rodillo de hoja de algodón), *Pieris brassicae* (mariposa blanca), *Plutella xylostella* (polilla), *Agrotis spp.* (gusanos cortadores), *Chilo suppressalis* (barrenador del tallo del arroz), *Locusta migratoria* (langosta), *Chortiocetes terminifera* (langosta), *Diabrotica spp.* (gusanos de la raíz), *Panonychus ulmi* (ácaro rojo europeo), *Panonychus citri* (ácaro rojo de los cítricos), *Tetranychus urticae* (ácaro araña bimaclado), *Tetranychus cinnabarinus* (carmin araña roja), *Phyllocoptruta oleivora* (ácaro de los cítricos), *Polyphagotarsonemus latus* (ácaros amplios), *Brevipalpus spp.* (ácaros planos), *Boophilus microplus* (garrapata común de los bovinos),

5 *Dermacentor variabilis* (garrapata del perro americano), *Ctenocephalides felis* (pulga del gato), *Liriomyza spp.* (Minador de las hojas), *Musca domestica* (mosca doméstica), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles spp.* (mosquitos), *Culex spp.* (mosquitos), *Lucilia spp.* (moscas), *Blattella germanica* (cucaracha), *Periplaneta americana* (cucaracha), *Blatta orientalis* (cucaracha), termitas de las Mastotermitidae (por ejemplo *Mastotermites spp.*), las Kalotermitidae (por ejemplo *Neotermites spp.*), las Rhinotermitidae (por ejemplo *Coptotermites formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus* y *R. santonensis*) y las Termitidae (por ejemplo *Globitermites sulfureus*), *Solenopsis geminata* (hormiga de fuego), *Monomorium pharaonis* (hormiga del faraón), *Damalinea spp.* y *Linognathus spp.* (piojos mordedores y chupadores), *Meloidogyne spp.* (nematodos de los nudos de la raíz), *Globodera spp.* y *Heterodera spp.* (nematodos del quiste), *Pratylenchus spp.* (nematodos de las lesiones), *Rhodopholus spp.* (nematodos barrenadores del banano), *Tylenchulus spp.* (nematodos de cítricos), *Haemonchus contortus* (gusano del peluquero), *Caenorhabditis elegans* (gusano del vinagre), *Trichostrongylus spp.* (nematodos gastrointestinales) y *Deroceas reticulatum* (babosa).

15 Por lo tanto, la invención proporciona un método para reprimir insectos, ácaros, nematodos o moluscos, que comprende aplicar una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I), o una composición que contiene un compuesto de fórmula (I), a una plaga, un lugar de una plaga, preferiblemente una planta, o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga. Los compuestos de fórmula (I) se utilizan preferiblemente contra insectos o ácaros. Los compuestos de la invención también se pueden utilizar para reprimir insectos que son resistentes a los insecticidas conocidos.

20 El término "planta", tal como se utiliza en esta memoria, incluye plántulas, arbustos y árboles.

25 Los cultivos han de entenderse que incluyen también aquellos cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (p. ej., inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) por métodos convencionales de reproducción o de ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha vuelto tolerante a imidazolinonas, p. ej. imazamox, por métodos convencionales de reproducción es la colza de verano (colza) Clearfield®. Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas por métodos de ingeniería genética incluyen, p. ej., variedades de maíz resistentes al glifosato y glufosinato, comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales de RoundupReady® y LibertyLink®.

30 Los cultivos han de entenderse también como aquellos que se han hecho resistentes a insectos dañinos por métodos de ingeniería genética, por ejemplo maíz Bt (resistente al barrenador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo de cápsula de algodón) y también patatas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). Ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y que expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®.

40 Cultivos de plantas o material de semilla de las mismas pueden ser tanto resistentes a los herbicidas como, al mismo tiempo, resistentes a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una proteína insecticida Cry3, mientras que al mismo tiempo ser tolerante al glifosato.

45 Los cultivos han de entenderse también como aquellos que se obtienen por métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética y contiene los llamados rasgos de salida (por ejemplo, estabilidad de almacenamiento mejorada, alto valor nutritivo y sabor mejorado).

50 Con el fin de aplicar un compuesto de fórmula (I) como un insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida a una plaga, un lugar de una plaga o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga, un compuesto de fórmula (I) se formula habitualmente en una composición que incluye, además del compuesto de fórmula (I), un diluyente o vehículo inerte adecuado y, opcionalmente, un agente tensioactivo (SFA). Los SFA son productos químicos que son capaces de modificar las propiedades de una interfaz (por ejemplo, interfaces líquido/sólido, líquido/aire o líquido/líquido) disminuyendo la tensión interfacial y conduciendo con ello a cambios en otras propiedades (por ejemplo dispersión, emulsificación y humectación). Se prefiere que todas las composiciones (tanto formulaciones sólidas como líquidas) comprendan, en peso, 0,0001 a 95%, más preferiblemente 1 a 85%, por ejemplo 5 a 60%, de un compuesto de fórmula (I). La composición se utiliza generalmente para la represión de plagas, de tal modo que un compuesto de fórmula (I) se aplica a una tasa de 0,1 g a 10 kg por hectárea, preferiblemente de 1 g a 6 kg por hectárea, más preferiblemente de 1 g a 1 kg por hectárea.

Cuando se utiliza en un tratamiento de semillas, un compuesto de fórmula (I) se utiliza a una tasa de 0,0001 g a 10 g (por ejemplo 0,001 g o 0,05 g), preferiblemente 0,005 g a 10 g, más preferiblemente 0,005 g a 4 g, por kilogramo de semilla.

5 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida que comprende una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I) y, por ejemplo, un vehículo o diluyente adecuado para el mismo. La composición es preferiblemente una composición insecticida o acaricida.

10 Las composiciones se pueden elegir entre un número de tipos de formulación, incluyendo polvos espolvoreables (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (de liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (OL), líquidos de volumen ultrabajo (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto de aceite en agua (EW) como de agua en aceite (EO)), microemulsiones (ME),
15 concentrados en suspensión (SC), aerosoles, formulaciones de nebulización/humo, suspensiones de cápsulas (CS) y formulaciones de tratamiento de semillas. El tipo de formulación elegido en cualquier caso dependerá del propósito particular previsto y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de fórmula (I).

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

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

30 Los polvos humectables (WP) se pueden preparar mezclando un compuesto de fórmula (I) con uno o más diluyentes o soportes sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferiblemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. La mezcla se muele a un polvo fino. Composiciones similares también se pueden granular para formar gránulos dispersables en agua
35 (WG).

40 Los gránulos (GR) se pueden formar granulando una mezcla de un compuesto de fórmula (I) y uno o más diluyentes o soportes sólidos pulverizados, o a partir de gránulos en blanco, pre-conformados al absorber un compuesto de fórmula (I) (o una disolución del mismo, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de batán, kieselguhr, tierras de diatomeas o mazorcas de maíz molidas) o al adsorber un compuesto de fórmula (I) (o una disolución del mismo, en un agente adecuado) en un material de núcleo duro (tales como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secando, si es necesario. Agentes que se utilizan comúnmente para ayudar a la absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como disolventes del petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes adherentes
45 (tales como poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), dextrinas, azúcares y aceites vegetales). En los gránulos también pueden incluirse uno o más de otros aditivos (por ejemplo un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

50 Los concentrados dispersables (DC) se pueden preparar disolviendo un compuesto de fórmula (I) en agua o un disolvente orgánico, tal como una cetona, alcohol o glicol-éter. Estas disoluciones pueden contener un agente tensioactivo (por ejemplo, para mejorar la dilución en agua o evitar la cristalización en un tanque de pulverización).

55 Concentrados emulsionables (EC) o emulsiones de aceite en agua (EW) se pueden preparar disolviendo un compuesto de fórmula (I) en un disolvente orgánico (que contiene opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Disolventes orgánicos adecuados para uso en ECs incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una marca comercial registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol), *N*-alquilpirrolidonas (tales como *N*-metilpirrolidona o *N*-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos

(tales como dimetilamida de ácido graso C₈-C₁₀) e hidrocarburos clorados. Un producto EC puede emulsionar espontáneamente tras la adición a agua, para producir una emulsión con una estabilidad suficiente para permitir la aplicación por pulverización a través de un equipo apropiado. La preparación de una EW implica obtener un compuesto de fórmula (I) ya sea como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, se puede fundir a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70°C) o en disolución (disolviéndolo en un disolvente apropiado) y luego emulsionando el líquido o la disolución resultante en agua que contiene uno o más SFAs, bajo alto cizallamiento, para producir una emulsión. Disolventes adecuados para uso en EWs incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos apropiados que tienen una baja solubilidad en agua.

Las microemulsiones (ME) se pueden preparar mezclando agua con una mezcla de uno o más disolventes con uno o más SFAs, para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto de fórmula (I) está presente inicialmente en el agua o en la mezcla de disolvente/SFA. Disolventes adecuados para uso en MEs incluyen los descritos anteriormente en esta memoria para uso en ECs o en EWs. Una ME puede ser un sistema de aceite en agua o un sistema de agua en aceite (qué sistema esté presente puede determinarse por mediciones de conductividad) y puede ser adecuada para mezclar plaguicidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para dilución en agua, ya sea permaneciendo como una microemulsión o formando una emulsión convencional de aceite en agua.

Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula (I). Las SCs se pueden preparar mediante molienda con bolas o perlas del compuesto sólido de fórmula (I) en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. En la composición pueden incluirse uno o más agentes humectantes y un agente de suspensión para reducir la velocidad a la que sedimentan las partículas. Alternativamente, un compuesto de fórmula (I) se puede moler en seco y añadir a agua, que contiene agentes descritos anteriormente en esta memoria, para producir el producto final deseado.

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

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

Las suspensiones de cápsulas (CS) se pueden preparar de una manera similar a la preparación de formulaciones EW, pero con una etapa de polimerización adicional, de modo que se obtiene una dispersión acuosa de gotitas de aceite, en la que cada una de las gotitas de aceite está encapsulada por una envuelta polimérica y contiene un compuesto de fórmula (I) y, opcionalmente, un soporte o diluyente para el mismo. La envuelta polimérica se puede producir mediante una reacción de policondensación interfacial o mediante un proceso de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar la liberación controlada del compuesto de fórmula (I) y se pueden utilizar para el tratamiento de semillas. Un compuesto de fórmula (I) también se puede formular en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta y controlada del compuesto.

Una composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición (por ejemplo mejorando la humectación, retención o distribución sobre superficies; la resistencia a la lluvia sobre superficies tratadas; o la absorción o movilidad de un compuesto de fórmula (I)). Tales aditivos incluyen agentes tensoactivos, aditivos de pulverización basados en aceites, por ejemplo determinados aceites minerales o aceites vegetales naturales (tales como aceite de haba de soja y aceite de semilla de colza), y mezclas de éstos con otros adyuvantes bio-potenciadores (ingredientes que pueden ayudar o modificar la acción de un compuesto de fórmula (I)).

Un compuesto de fórmula (I) también puede formularse para su uso como tratamiento de semillas, por ejemplo como una composición en polvo, incluyendo un polvo para el tratamiento de semillas en seco (DS), un polvo soluble en agua (SS) o un polvo dispersable en agua para tratamiento en suspensión (WS), o como una composición líquida, incluyendo un concentrado fluido (FS), una disolución (LS) o una suspensión de cápsulas (CS). Las preparaciones de composiciones DS, SS, WS, FS y LS son muy similares a las de, respectivamente, DP, SP, WP, SC y DC descritas anteriormente. Composiciones para el tratamiento de semillas pueden incluir un agente para ayudar a la adhesión de la composición a la semilla (por ejemplo un aceite mineral o una barrera

formadora de película).

Agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser SFAs de superficie de tipo catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.

5 SFAs adecuados de tipo catiónico incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo bromuro de cetil-trimetil-amonio), imidazolinas y sales de aminas.

10 SFAs aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo laurilsulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecylbencenosulfonato de sodio, dodecylbencenosulfonato de calcio, sulfonato de butilnaftaleno y mezclas de di-*isopropil-* y tri-*isopropil-naftaleno-sulfonatos* de sodio), éter-sulfatos, alcohol-éter-sulfatos (por ejemplo laureth-3-sulfato de sodio), éter-carboxilatos (por ejemplo, laureth-3-carboxilato de sodio, ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente mono-ésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente di-ésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; adicionalmente, estos productos pueden estar etoxilados), sulfosuccinamatos, parafina- u olefina-sulfonatos tauratos y lignosulfonatos.

20 SFAs adecuados del tipo anfótero incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

SFAs adecuados del tipo no iónico incluyen productos de condensación de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquilfenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros de bloques (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo, ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos); óxidos de amina (por ejemplo óxido de lauril-dimetil-amina); y lecitinas.

30 Agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrófilos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa sódica) y arcillas expandibles (tales como bentonita o atapulgita).

Un compuesto de fórmula (I) se puede aplicar por cualquiera de los medios conocidos de aplicación de compuestos plaguicidas. Por ejemplo, se puede aplicar, formulado o sin formular, a las plagas o a un lugar de las plagas (tal como un hábitat de las plagas, o una planta en crecimiento propensa a la infestación por las plagas) o a cualquier parte de la planta, incluyendo el follaje, tallos, ramas o raíces, a la semilla antes de su plantación o a otros medios en los que crecen o han de ser plantadas las plantas (tal como el suelo que rodea las raíces, el suelo en general, arrozales o sistemas de cultivo hidropónico), directamente o se puede pulverizar sobre, espolvorear sobre, aplicar por inmersión, aplicar como una formulación en crema o pasta, aplicar como un vapor o aplicar a través de distribución o incorporación de una composición (tal como una composición granular o una composición envasada en una bolsa soluble en agua) en el suelo o en un entorno acuoso.

45 Un compuesto de fórmula (I) también se puede inyectar en plantas o pulverizar sobre la vegetación utilizando técnicas de pulverización electrodinámica u otros métodos de bajo volumen, o se puede aplicar por sistemas de irrigación terrestres o aéreos.

Las composiciones para uso como preparaciones acuosas (disoluciones o dispersiones acuosas) se suministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una alta proporción del ingrediente activo, añadiéndose el concentrado al agua antes de su uso. Estos concentrados, que pueden incluir DCs, SCs, ECs, EWs, MEs, SGs, SPs, WPs, WGs y CSs, tienen que soportar a menudo períodos de almacenamiento prolongados y, después de dicho almacenamiento, deben ser capaces de la adición de agua para formar preparaciones acuosas que permanecen homogéneas durante un tiempo suficiente para que las permitan ser aplicadas por equipos de pulverización convencionales. Tales preparaciones acuosas pueden contener cantidades variables de un compuesto de fórmula (I) (por ejemplo 0,0001 a 10%, en peso) dependiendo del propósito para el que se hayan de utilizar.

55 Un compuesto de fórmula (I) puede utilizarse en mezclas con fertilizantes (por ejemplo fertilizantes que contienen nitrógeno, potasio o fósforo). Tipos de formulación adecuados incluyen gránulos de fertilizante. Las mezclas contienen preferiblemente hasta 25% en peso del compuesto de fórmula (I).

Por lo tanto, la invención también proporciona una composición fertilizante que comprende un fertilizante y un compuesto de fórmula (I).

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

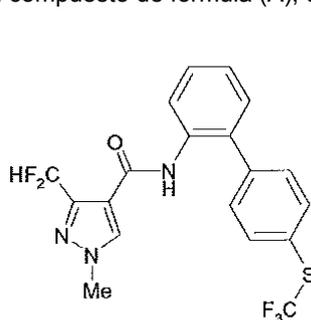
10 El compuesto de fórmula (I) puede ser el único ingrediente activo de la composición o puede estar mezclado con uno o más ingredientes activos adicionales tales como un plaguicida, fungicida, agente sinérgico, herbicida o regulador del crecimiento de las plantas cuando sea apropiado. Un ingrediente activo adicional puede: proporcionar una composición que tenga un espectro de actividad más amplio o una persistencia incrementada en un lugar; sinergizar la actividad o complementar la actividad (por ejemplo, aumentando la velocidad del efecto o superando la repelencia) del compuesto de fórmula (I); o ayudar a superar o prevenir el desarrollo de resistencia a los componentes individuales. El ingrediente activo adicional particular dependerá de la utilidad pretendida de la composición. Ejemplos de plaguicidas adecuados incluyen los siguientes:

- 15 a) Piretroides tales como permetrina, cipermetrina, fenvalerato, esfenvalerato, deltametrina, cihalotrina (en particular lambda-cihalotrina, gamma-cihalotrina), bifentrina, fenpropatrina, ciflutrina, teflutrina, piretroides seguros para los peces (por ejemplo etofenprox), piretrina natural, tetrametrina, S-bioaletrina, fenflutrina, praletrina o carboxilato de 5-bencil-3-furilmetil-(E)-(1R,3S)-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenmetil)ciclopropano;
- 20 b) organofosforados tales como profenofos, sulprofos, acefato, metil paratión, azinfos-metil, demeton-s-metil, heptenofos, tiometón, fenamifos, monocrotofos, profenofos, triazofos, metamidofos, dimetoato, fosfamidon, malatión, clorpirifos, fosalona, terbufos, fensulfotión, fonofos, forato, foxim, pirimifos-metil, pirimifos-etil, fenitrotión, fostiazato o diazinón;
- 25 c) carbamatos (incluyendo aril-carbamatos) tales como pirimicarb, triazamato, cloetocarb, carbofurano, furatiocarb, etiofenicarb, aldicarb, tiofurox, carbosulfan, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, metomilo u oxamilo;
- d) benzoilureas tales como diflubenzuron, triflumuron, hexaflumuron, flufenoxuron o clorfluazuron;
- e) compuestos orgánicos de estaño tales como cihexatin, óxido de fenbutatin o azociotina;
- f) pirazoles tales como tebufenpirad y fenpiroximato;
- 30 g) macrólidos tales como avermectinas o milbemicinas, por ejemplo abamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina, spinosad, azadiractina o spinetoram;
- h) hormonas o feromonas;
- i) compuestos clorados orgánicos tales como endosulfán (en particular alfa-endosulfán), hexacloruro de benceno, DDT, clordano o dieldrin;
- j) amidinas tales como clordimeform o amitraz;
- 35 k) agentes fumigantes tales como cloropicrina, dicloropropano, bromuro de metilo o metam;
- l) compuestos neonicotinoides tales como imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid, nitenpiram, dinotefuran, tiametoxam, clotianidina, nitiagina o flonicamid;
- m) diacilhidrazinas tales como tebufenozida, cromafenozida o metoxifenozida;
- n) difenil-éteres tales como diofenolan o piriproxifeno;
- 40 o) indoxacarb;
- p) clorfenapir;
- q) pimetrozina;
- r) espirotetramat, espirodiclofeno o espiromesifeno;
- 45 s) Diamidas tales como flubendiamida, clorantraniliprol o ciantraniliprol;
- t) sulfoxaflor;
- u) metaflumizona;
- v) fipronil y etiprol; o
- w) pirifluquinazon.

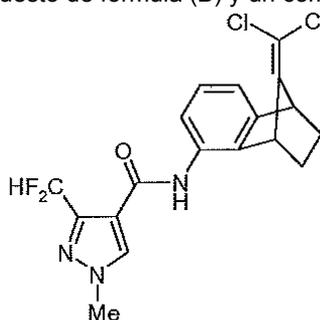
50 Además de las clases químicas principales de plaguicidas enumeradas anteriormente, se pueden emplear en la composición otros plaguicidas que tienen dianas particulares, si es apropiado para la utilidad pretendida de la composición. Por ejemplo, se pueden emplear insecticidas selectivos para cultivos particulares, por ejemplo insecticidas específicos contra barrenadores (tal como cartap) o insecticidas específicos contra cochinillas (tal como buprofezin) para su uso en el arroz. Alternativamente, en las composiciones se pueden incluir también

55 insecticidas o acaricidas específicos para especies/fases de insectos particulares (por ejemplo ovo-larvicidas acaricidas tales como clofentezina, flubenzimina, hexitiazox o tetradifon; motilicidas acaricidas tales como dicofol o propargita; acaricidas tales como bromopropilato o clorobencilato, o reguladores del crecimiento tales como hidrametilnona, ciromazina, metopreno, clorfluazuron o diflubenzuron).

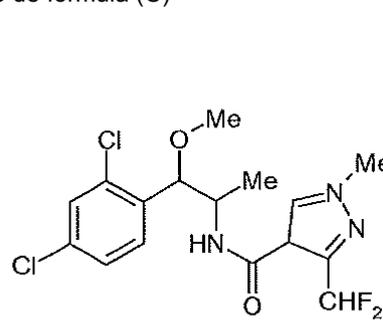
Ejemplos de compuestos fungicidas que pueden incluirse en la composición de la invención son (E)-N-metil-2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-iminoacetamida (SSF-129), 4-bromo-2-ciano-N,N-dimetil-6-trifluorometil bencimidazol-1-sulfonamida, α -[N-(3-cloro-2,6-xilil)-2-metoxiacetamido]- γ -butirolactona, 4-cloro-2-ciano-N,N-dimetil-5-p-tolilimidazol-1-sulfonamida (IKF-916, ciamidazosulfamida), 3-5-dicloro-N-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxopropil)-4-metilbenzamida (RH-7281, zoxamida), N-alil-4,5-dimetil-2-trimetilsililtiofeno-3-carboxamida (MON65500), N-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxi)-propionamida (AC382042), N-(2-metoxi-5-piridil)-ciclopropano-carboxamida, acibenzolar (CGA245704) (p. ej., acibenzolar-S-metil), alanicarb, aldimorf, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxil, benomilo, bentiavalicarb, biloxazol, bitertanol, bixafen, blastidicin S, boscalid, bromuconazol, bupirimato, captafol, captan, carbendazim, carbendazim hidrocloreuro, carboxin, carpropamid, carvona, CGA41396, CGA41397, quinometionato, clorotalonil, chlorozolinato, clozilacon, compuestos con contenido en cobre tales como oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre y mezcla de Bordeuax, ciclufenamid, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, debacarb, disulfuro de di-2-piridil-1,1'-dióxido, diclofluanid, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat, diflumetorim, tiofosfato de O,O-di-iso-propil-S-bencilo, dimefluazol, dimetconazol, dimetomorf, dimetirimol, diniconazol, dinocap, ditianon, cloruro de dodecildimetilamonio, dodemorf, dodina, doguadina, edifenfos, epoxiconazol, etirimol, (Z)-N bencil-N-([metil(metil-tioetilidenamino-oxicarbonil)amino]tio)- β -alaninato de etilo, etridiazol, famoxadona, fenamidona (RPA407213), fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida (KBR2738), fenciclonil, fenpropidin, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluopiram, fluoxastrobina, fluoroimida, fluquinconazol, flusilazol, flutolanil, flutriafol, fluxapiroxad, folpet, fuberidazol, furalaxil, furametpir, guazatina, hexaconazol, hidroxiisoxazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, iminocadina, triacetato de iminocadina, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb (SZX0722), carbamato de isopropanilbutilo, isoprotiolano, isopirazam, kasugamicina, cresoxim-metilo, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, mandipropamid, maneb, mefenoxam, metalaxil, mepanipirim, mepronil, metalaxil, metconazol, metiram, metiram-zinc, metominostrobina, miclobutanil, neosozin, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-*isopropilo*, nuarimol, ofurace, compuestos de mercurio orgánicos, oxadixil, oxasulfuron, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxin, pefurazoato, penconazol, pencicuron, penflufeno, pentiopirad, óxido de fenazina, fosetil-Al, ácidos fosforosos, ftalida, picoxistrobina (ZA1963), polioxinD, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, ácido propiónico, protioconazol, pirazofos, pirifenox, pirimetanil, piraclostrobin, piroquilon, piroxifur, pirrolnitrina, compuestos de amonio cuaternario, quinometionato, quinoxifen, quintoceno, sedaxano, sipconazol (F-155), pentaclorofenato de sodio, espiroxamina, estreptomycin, azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, tifulzamida, 2-(tiocianometilitio)benzotiazol, tiofanato-metilo, tiram, timibenconazol, tolclofos-metilo, tolilfluanida, triadimefon, triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina (CGA279202), triforina, triflumizol, triticonazol, validamicina A, vapam, vinclozolina, zineb y ziram, un compuesto de fórmula (A), un compuesto de fórmula (B) y un compuesto de fórmula (C)



(A)



(B)



(C)

Los compuestos de fórmula (I) pueden mezclarse con tierra, turba u otros medios de enraizamiento para la protección de plantas contra enfermedades fúngicas, transmitidas por semillas, transmitidas por el suelo o foliares.

Ejemplos de agentes sinérgicos adecuados para uso en las composiciones incluyen butóxido de piperonilo, sesamex, safroxan y dodecil imidazol.

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

Un ejemplo de un herbicida selectivo del arroz que puede incluirse es propanilo. Un ejemplo de un regulador del crecimiento vegetal para su uso en algodón es PIX™.

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

Los siguientes Ejemplos ilustran, pero no limitan la invención.

Ejemplos de Preparación

Se utilizaron las siguientes abreviaturas en esta sección: s = singlete; bs = singlete ancho; d = doblete; dd = doblete doble; dt = triplete doble; t = triplete, tt = triplete triple, q = cuartete, sept = septete; m = multiplete; Me = metilo; Et = etilo; Pr = propilo; Bu = butilo; P.f. = punto de fusión; RT = tiempo de retención, $[M + H]^+$ = masa molecular del catión molecular, $[M-H]^-$ = masa molecular del anión molecular.

Se utilizaron los siguientes métodos de LC-MS para caracterizar los compuestos:

Método A

MS	Espectrómetro de Masas ZQ de Waters (espectrómetro de masas cuadrupolar sencillo), método de ionización: electroproyección, polaridad: ionización positiva, capilar (kV) 3,00, cono (V) 30,00, temperatura de la fuente (°C) 100, temperatura de desolvatación (°C) 250, flujo de gas en cono (L/h) 50, flujo de gas de desolvatación (L/h) 400, intervalo de masas: 150 a 1000 Da.			
LC	HP 1100 HPLC de Agilent: desgasificador de disolvente, bomba cuaternaria, compartimiento de columna caldeado y detector de disposición de diodos. Columna: Phenomenex Gemini C18, longitud (mm) 30, diámetro interior (mm) 3, tamaño de partícula (µm) 3, temperatura (°C) 60, intervalo de longitudes de onda DAD (nm): 200 a 500, gradiente de disolvente: A = 0,05% v/v ácido fórmico en agua y B = 0,04% v/v ácido fórmico en acetonitrilo / metanol (4:1).			
	Tiempo (min)	A%	B%	Caudal (ml/min)
	0,0	95	5,0	1,7
	2,0	0,0	100	1,7
	2,8	0,0	100	1,7
	2,9	95	5,0	1,7

Método B

MS	Espectrómetro de Masas ZMD de Waters (espectrómetro de masas cuadrupolar sencillo), método de ionización: electroproyección, polaridad: ionización positiva, capilar (kV) 3,00, cono (V) 30,00, extractor (V) 3,00, temperatura de la fuente (°C) 150, temperatura de desolvatación (°C) 320, flujo de gas en cono (L/h) 50, flujo de gas de desolvatación (L/h) 400, intervalo de masas: 150 a 800 Da.			
LC	Alliance 2795 LC HPLC de Waters: bomba cuaternaria, compartimiento de columna caldeado y detector de disposición de diodos. Columna: Waters Atlantis dc18, longitud (mm) 20, diámetro interior (mm) 3, tamaño de partícula (µm) 3, temperatura (°C) 40, intervalo de longitudes de onda DAD (nm): 200 a 500, gradiente de disolvente: A = 0,1% v/v ácido fórmico en agua y B = 0,1% v/v ácido fórmico en acetonitrilo			
	Tiempo (min)	A%	B%	Caudal (ml/min)
	0,0	80	20	1,7
	5,0	0,0	100	1,7
	5,6	0,0	100	1,7
	6,0	80	20	1,7

25

Método C

MS	Espectrómetro de Masas ZQ de Waters (espectrómetro de masas cuadrupolar sencillo), método de ionización: electroproyección, polaridad: ionización positiva, capilar (kV) 3,00, cono (V) 30,00, extractor (V) 3,00, temperatura de la fuente (°C) 100, temperatura de desolvatación (°C) 200, flujo de gas en cono (L/h) 200, flujo de gas de desolvatación (L/h) 250, intervalo de masas: 150 a 800 Da.			
LC	Series 1100 HPLC de Agilent: bomba cuaternaria, compartimiento de columna caldeado y detector de disposición de diodos. Columna: Waters Atlantis dc 18, longitud (mm) 20, diámetro interior (mm) 3, tamaño de partícula (µm) 3, temperatura (°C) 40, intervalo de longitudes de onda DAD (nm): 200 a 500, gradiente de disolvente: A = 0,1% v/v ácido fórmico en agua y B = 0,1% v/v ácido fórmico en acetonitrilo.			
	Tiempo (min)	A%	B%	Caudal (ml/min)
	0,0	90	10	1,7
	5,5	0,0	100	1,7
	5,8	0,0	100	1,7
	5,9	90	10	1,7

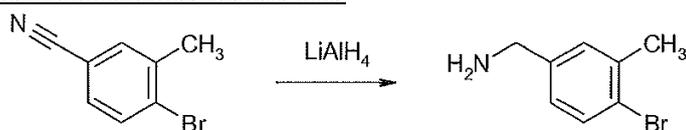
Método D

MS	Espectrómetro de Masas ZMD de Waters (espectrómetro de masas cuadrupolar sencillo), método de ionización: electroproyección, polaridad: ionización positiva, capilar (kV) 3,00, cono (V) 30,00, extractor (V) 3,00, temperatura de la fuente (°C) 150, temperatura de desolvatación (°C) 320, flujo de gas en cono (L/h) 50, flujo de gas de desolvatación (L/h) 400, intervalo de masas: 150 a 800 Da.			
LC	Alliance 2795 LC HPLC de Waters: bomba cuaternaria, compartimiento de columna caldeado y detector de disposición de diodos. Columna: Waters Atlantis dc18, longitud (mm) 20, diámetro interior (mm) 3, tamaño de partícula (µm) 3, temperatura (°C) 40, intervalo de longitudes de onda DAD (nm): 200 a 500, gradiente de disolvente: A = 0,1% v/v ácido fórmico en agua y B = 0,1% v/v ácido fórmico en acetonitrilo			
	Tiempo (min)	A%	B%	Caudal (ml/min)
	0,0	80	20	1,7
	2,5	0,0	100	1,7
	2,8	0,0	100	1,7
	2,9	80	20	1,7

5

Método E

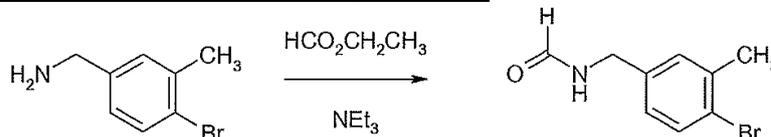
MS	Espectrómetro de Masas ZQ de Waters (espectrómetro de masas cuadrupolar sencillo), método de ionización: electroproyección, polaridad: ionización positiva, capilar (kV) 3,00, cono (V) 30,00, extractor (V) 3,00, temperatura de la fuente (°C) 100, temperatura de desolvatación (°C) 200, flujo de gas en cono (L/h) 200, flujo de gas de desolvatación (L/h) 250, intervalo de masas: 150 a 800 Da.			
LC	Series 1100 HPLC de Agilent: bomba cuaternaria, compartimiento de columna caldeado y detector de disposición de diodos. Columna: Waters Atlantis dc 18, longitud (mm) 20, diámetro interior (mm) 3, tamaño de partícula (µm) 3, temperatura (°C) 40, intervalo de longitudes de onda DAD (nm): 200 a 500, gradiente de disolvente: A = 0,1% v/v ácido fórmico en agua y B = 0,1% v/v ácido fórmico en acetonitrilo.			
	Tiempo (min)	A%	B%	Caudal (ml/min)
	0,0	80	10	1,7
	2,5	0,0	100	1,7
	2,8	0,0	100	1,7
	2,9	80	10	1,7

Ejemplo I1: Preparación de 4-bromo-3-metil-bencilamina

- 10 A una disolución de 4-bromo-3-metil-benzonitrilo (comercialmente disponible) (15 g) en dietil-éter (150 ml) bajo una atmósfera de argón se añadió una disolución de hidruro de litio y aluminio en dietil-éter (1 M) (150 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a 40°C durante 2 horas. Después, la mezcla de reacción se enfrió a 0°C y se inactivó mediante la adición sucesiva de agua (10,5 ml), hidróxido de sodio acuoso (al 20% p/p)

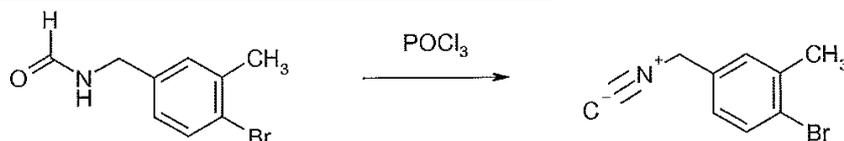
(7,5 ml) y agua (37,5 ml). Se separaron las fases. La fase orgánica se filtró a través de un tapón de gel de sílice y el filtrado se concentró para dar 4-bromo-3-metil-bencilamina (15,11 g) en forma de un aceite amarillo. 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,47 (d, 1H), 7,19 (s, 1H), 6,98 (d, 1H), 3,80 (s, 2H), 2,39 (s, 3H) ppm.

5 Ejemplo I2: Preparación de *N*-(4-bromo-3-metil-bencil)-formamida



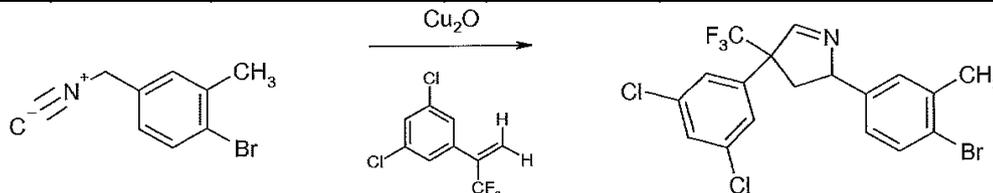
A una disolución de 4-bromo-3-metil-bencilamina (15,11 g) (Ejemplo I1) en formiato de etilo (150 ml) se añadió trietilamina (1,5 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 16 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se trituró con diisopropiléter/heptano (1:1) (100 ml) para dar *N*-(4-bromo-3-metil-bencil)-formamida (14,04 g) en forma de un sólido blanco. 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,28 (s, 1H), 7,49 (m, 1H), 7,16 (s, 1H), 6,97 (m, 1H), 5,85 (s, 1H), 4,42 (m, 2H), 2,39 (s, 3H) ppm.

15 Ejemplo I3: Preparación de 1-bromo-4-isocianometil-2-metil-benceno



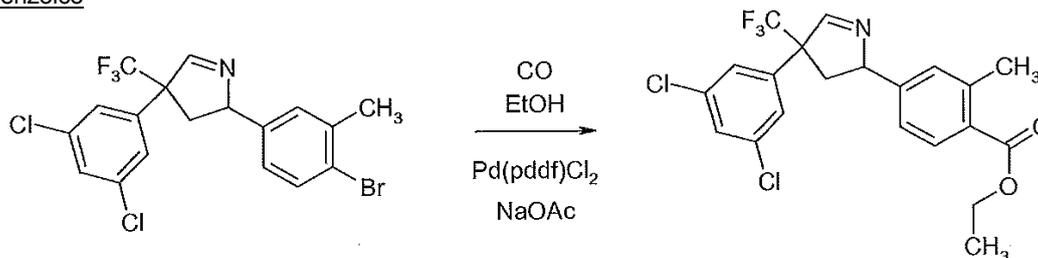
A una disolución de *N*-(4-bromo-3-metil-bencil)-formamida (4,3 g) (Ejemplo I2) en diclorometano (70 ml) se añadió una disolución de oxicluro de fósforo (2,8 g) en diclorometano (15 ml) a 0-5°C. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se vertió sobre una mezcla de hielo y agua (400 ml), y se añadieron hidrógeno-carbonato de sodio (saturado) (100 ml) y acetato de etilo (250 ml). Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró para dar 1-bromo-4-isocianometil-2-metil-benceno (4,52 g) en forma de un aceite pardo. 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,54 (m, 1H), 7,22 (s, 1H), 7,03 (m, 1H), 4,57 (s, 2H), 2,42 (s, 3H) ppm.

25 Ejemplo I4: Preparación de 2-(4-bromo-3-metil-fenil)-4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-3,4-dihidro-2*H*-pirrol



Una mezcla de 1,3-dicloro-5-(1-trifluorometil-vinil)-benceno (8,03 g) (preparado como se describe en el documento EP 1.731.512), 1-bromo-4-isocianometil-2-metil-benceno (Ejemplo I3) (4,16 g) y óxido de cobre(I) (0,13 g) en tolueno (50 ml) se agitó a 110°C durante 16 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / heptano) para dar 2-(4-bromo-3-metil-fenil)-4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-3,4-dihidro-2*H*-pirrol (2,39 g). 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,39-6,86 (m, 7H), 5,39-4,98 (m, 1H), 3,24-2,77 (m, 1H), 2,35 (m, 3H), 2,32-2,09 (m, 1H) ppm.

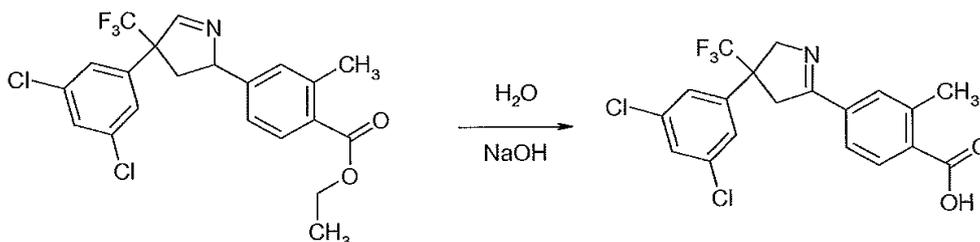
30 Ejemplo I5: Preparación de éster etílico del ácido 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-3,4-dihidro-2*H*-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico



A una disolución de 2-(4-bromo-3-metil-fenil)-4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-3,4-dihidro-2*H*-pirrol (Ejemplo I4) (7,0 g) en una mezcla de etanol (60 ml) y dimetilformamida (20 ml), se añadió aducto de 1,1'-bis-(difenilfosfino)ferroceno-paladio (II) y diclorometano ("Pd(dppf)Cl₂") (0,8 g) y acetato de sodio (1,4 g) a temperatura

ambiente. La mezcla de reacción se agitó en un reactor a presión en una atmósfera de monóxido de carbono (6 bar) a 85°C durante 16 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se evaporó el etanol y se añadieron hidrógeno-carbonato de sodio acuoso (saturado) (200 ml) y acetato de etilo (250 ml). Las fases se separaron y la fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: gradiente de 0-4% v/v de metanol en diclorometano) para dar éster etílico del ácido 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-3,4-dihidro-2*H*-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico (2,8 g). 1H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 8,04-7,06 (m, 7H), 5,46-5,06 (m, 1H), 4,35 (m, 2H), 3,27-3,79 (m, 1H), 2,59 (m, 3H), 2,38-2,10 (m, 1H), 1,39 (m, 3H) ppm.

10 Ejemplo 16: Preparación de ácido 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3*H*-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico



A una disolución de éster etílico del ácido 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-3,4-dihidro-2*H*-pirrol-4-trifluorometil-2-il]-2-metil-benzoico (Ejemplo 15) (2,8 g) en etanol (40 ml) se añadió una disolución de hidróxido de sodio (0,51 g) en agua (15 ml). La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 1 hora. Después de enfriar a temperatura ambiente, se añadió ácido clorhídrico acuoso (1M) (20 ml), agua (150 ml) y acetato de etilo (200 ml). Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró. El residuo se recristalizó en diisopropil-éter para dar ácido 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro 3*H*-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico (2,02 g) en forma de un sólido blanco. 1H-RMN (d₆-DMSO, 400 MHz): 13,07 (s, 1H), 7,91-7,58 (m, 6H), 4,85 (d, 1H), 4,44 (d, 1H), 3,92-3,35 (m, 2H), 2,58 (s, 3H) ppm.

20 Ejemplo 17: Preparación de éster metílico del ácido 2-metil-N-trimetilsilanilmetil-tereftalámico



A una disolución de éster 1-metílico del ácido 2-metil-tereftálico (preparación, véase el documento WO 2000/021920) (1,43 g) en diclorometano (10 ml) se añadió hidrocloreto de N-(3-dimetilaminopropil) N'-etilcarbodiimida (1,84 g), N,N-dimetilaminopiridina (0,41 g) y trimetilsililmetilamina (1 ml). La mezcla de reacción se agitó a la temperatura ambiente, durante 2 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / heptanos 1:3) para dar éster metílico del ácido 2-metil-N-trimetilsilanilmetil-tereftalámico (1,85 g). 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,72 (d, 1H), 7,45 (s, 1H), 7,40 (d, 1H), 5,85 (s, 1H), 3,78 (s, 3H), 2,84 (d, 2H), 2,49 (s, 3H), 0,00 (s, 9H) ppm. Se obtuvo éster terc-butílico del ácido 2-metil-N-trimetilsilanilmetil-tereftalámico utilizando un proceso similar. 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,82 (d, 1H), 7,48 (s, 1H), 7,39 (d, 1H), 5,70 (s, 1H), 2,82 (d, 2H), 2,48 (s, 3H), 1,48 (s, 9H), 0,00 (s, 9H) ppm.

30 Ejemplo 18: Preparación de éster metílico del ácido 2-metil-4-(trimetilsilanilmetil-tiocarbamoil)benzoico

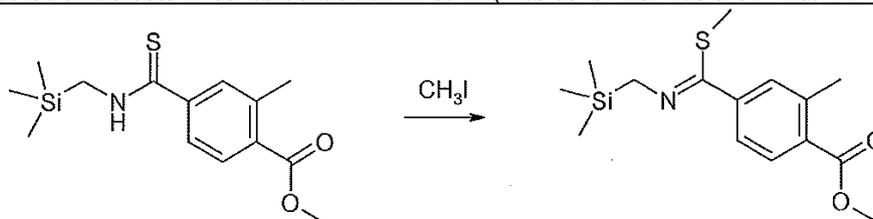


35 A una disolución de éster metílico del ácido 2-metil-N-trimetilsilanilmetil-tereftalámico (Ejemplo 17) (1,83 g) en tolueno (50 ml) se añadió 2,4-disulfuro de 2,4-bis(4-metoxifenil)-1,3,2,4-ditiadifosfetano (reactivo de Lawesson)

(2,65 g). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos y luego a 110°C durante 1,5 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / heptanos 1:5) para dar éster metílico del ácido 2-metil-4-(trimetilsilanilmetil-tiocarbamoil)-benzoico (1,85 g). 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,75-7,20 (m, 3H), 3,70 (s, 3H), 3,35 (m, 2H), 2,45 (s, 3H), 0,00 (s, 9H) ppm.

Éster terc-butílico del ácido 2-metil-4-(trimetilsilanilmetil-tiocarbamoil)-benzoico se obtuvo utilizando un proceso similar. 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,62 (d, 1H), 7,40 (s, br, 1H), 7,35 (s, 1H), 7,25 (d, 1H), 3,35 (d, 2H), 2,40 (s, 3H), 1,40 (s, 9H), 0,00 (s, 9H) ppm.

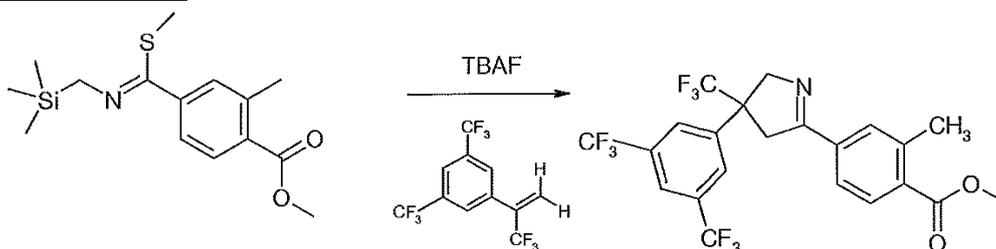
10 Ejemplo I9: Preparación de éster metílico del ácido 2-metil-4-(metilsulfanil-trimetilsilanilmetilimino)-metil-benzoico



A una disolución de éster metílico del ácido 2-metil-4-(trimetilsilanilmetil-tiocarbamoil)-benzoico (Ejemplo I8) (200 mg) en acetonitrilo (4 ml) se añadió carbonato de potasio (140 mg) y yoduro de metilo (120 mg). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas. A la mezcla de reacción se añadieron agua y acetato de etilo. Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / heptano 1:5) para dar éster metílico del ácido 2-metil-4-(metilsulfanil-trimetilsilanilmetilimino)-metil-benzoico (124 mg). 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,82-7,20 (m, 3H), 3,80 (s, 3H), 3,50 (m, 2H), 2,50 (s, 3H), 1,92 (s, 3H), 0,00 (s, 9H) ppm.

Éster terc-butílico del ácido 2-metil-4-{metilsulfanil-[(E)-trimetilsilanilmetilimino]-metil}-benzoico se obtuvo utilizando un proceso similar. 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,62 (d, 1H), 7,23-7,20 (m, 2H), 3,03 (m, 2H), 2,48 (s, 3H), 1,95 (s, 3H), 1,45 (s, 9H), 0,00 (s, 9H) ppm.

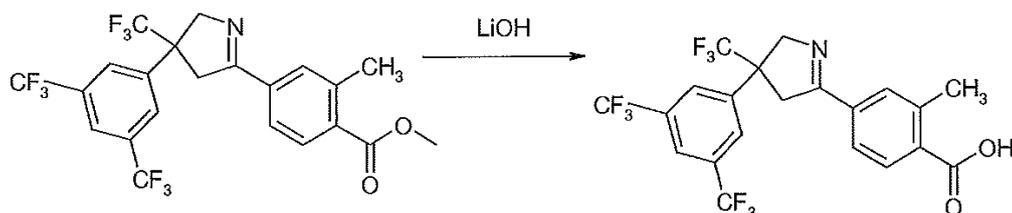
20 Ejemplo I10: Preparación de éster metílico del ácido 4-[4-(3,5-bis-trifluorometil-fenil)-4-trifluorometil-3,4-dihidro-2H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico



25 A una disolución de éster metílico del ácido 2-metil-4-(metilsulfanil-trimetilsilanilmetilimino)-metil-benzoico (Ejemplo I9) (135 mg) y 1,3-bis-trifluorometil-5-(1-fluorometil-vinil)-benceno (véase el documento WO 2007125984) (179 mg) en THF (5 ml) se añadió a 5°C fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) (0,11 ml, 1 M en THF). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. La mezcla de reacción se filtró sobre sílice y se concentró. El residuo se purificó mediante HPLC preparativa para dar éster metílico del ácido 4-[4-(3,5-bis-trifluorometil-fenil)-4-trifluorometil-3,4-dihidro-2H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico (124 mg). 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,60-7,70 (m, 6H), 5,03 (d, 1H), 4,52 (d, 1H), 3,98-3,90 (m, 4H), 3,55-3,40 (m, 1H), 2,68 (s, 3H) ppm.

30 Éster metílico del ácido 2-metil-4-[4-(3,4,5-tricloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-benzoico se obtuvo utilizando un proceso similar. 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,0-7,42 (m, 5H), 4,90 (d, 1H), 4,45 (d, 1H), 3,93 (s, 3H), 3,80 (d, 1H), 3,45 (d, 1H), 2,65 (s, 3H) ppm.

35 Ejemplo I11: Preparación de ácido 4-[4-(3,5-bis-trifluorometil-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico



A una disolución de éster metílico del ácido 2-metil-4-(metilsulfanil-trimetilsilanilmetilimino metil)-benzoico (Ejemplo I10) (115 mg) en THF (4 ml) y agua (2 ml) se añadió hidróxido de litio monohidrato (24 mg). La mezcla de reacción se agitó a 50°C durante 16 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con agua, se acidificó por adición de ácido clorhídrico acuoso (1 M) y se extrajo dos veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas reunidas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron para dar ácido 4 [4 (3,5-bis-trifluorometil-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico (109 mg). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,15-7,72 (m, 6H), 5,05 (d, 1H), 4,55 (d, 1H), 3,95 (d, 1H), 3,55 (d, 1H), 2,70 (s, 3H) ppm.

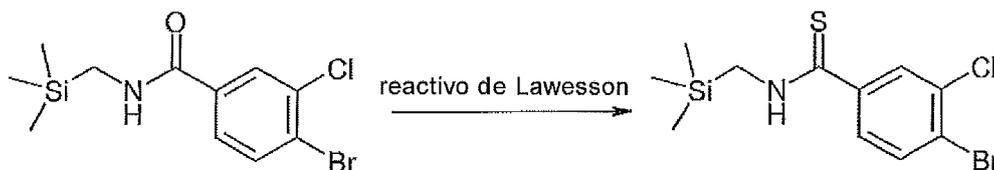
Ácido 2-metil-4-[4-(3,4,5-tricloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-benzoico se obtuvo utilizando un proceso similar. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,95-7,55 (m, 5H), 4,76 (d, 1H), 4,30 (d, 1H), 3,65 (d, 1H), 3,30 (d, 1H), 2,55 (s, 3H) ppm.

Ejemplo I12: Preparación de 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetil-benzamida



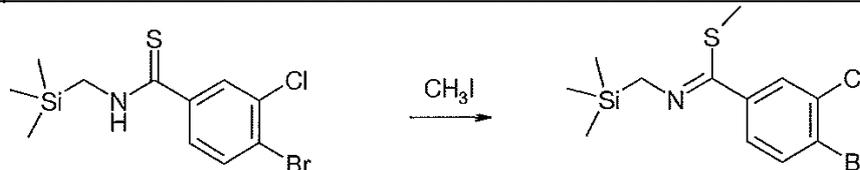
A una disolución de ácido 4-bromo-3-cloro-benzoico (comercialmente disponible) (5,0 g) en diclorometano (30 ml) se le añadió hidrocloreto de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (5,29 g), N,N-dimetilaminopiridina (1,19 g) y trimetilsililmetilamina (2,85 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Se añadió agua y diclorometano a la mezcla de reacción. Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato de sodio y se filtró a través de gel de sílice. La mezcla de reacción se concentró para dar 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetil-benzamida (4,87 g). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,68 (d, 1H), 7,55 (s, 1H), 7,33 (d, 1H), 5,85 (s, 1H), 2,84 (d, 2H), 0,00 (s, 9H) ppm.

Ejemplo I13: Preparación de 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetiltiobenzamida



A una disolución de 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetil-benzamida (Ejemplo I12) (4,6 g) en tolueno (150 ml) se añadió 2,4-disulfuro de 2,4-bis(4-metoxifenil)-1,3,2,4-ditiadifosfetano (reactivo de Lawesson) (5,8 g). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos y luego a 110°C durante 1,5 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / heptanos 1:5) para dar 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetiltiobenzamida (4,64 g). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 1H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,60 (d, 1H), 7,45 (s, 1H), 7,30 (s, 1H), 7,25 (d, 1H), 3,33 (d, 2H), 0,00 (s, 9H) ppm.

Ejemplo I14: Preparación de éster metílico del ácido 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetil-tiobenzimidico

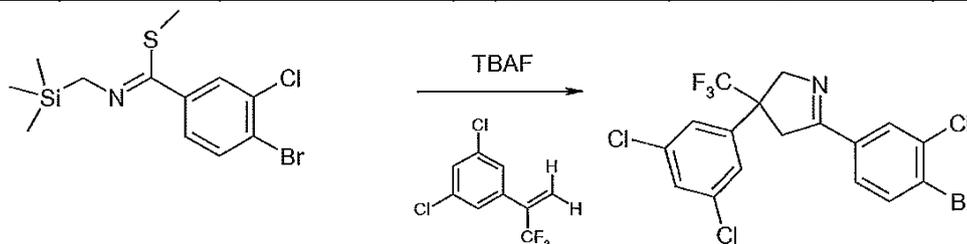


A una disolución de 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetiltiobenzamida (Ejemplo I13) (4,43 g) en butanona (80 ml) se añadió carbonato de potasio (2,73 g) y yoduro de metilo (1,02 ml). La mezcla de reacción se agitó a

temperatura ambiente durante 20 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / heptanos 1:5) para dar éster metílico del ácido 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetil-tiobenzimidico (2,56 g). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,55-7,15 (m, 3H), 3,55 (s, 2H), 1,98 (s, 3H), 0,00 (s, 9H) ppm.

5

Ejemplo I15: Preparación de 5-(4-bromo-3-cloro-fenil)-3-(3,5-dicloro-fenil)-3-metil-3,4-dihidro-2H-pirrol

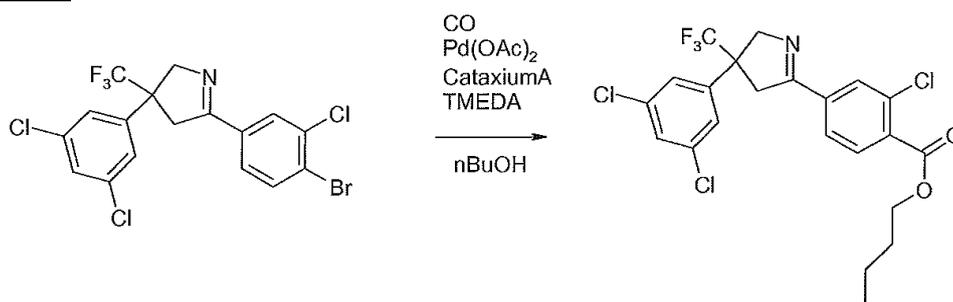


A una disolución de éster metílico del ácido 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetil-tiobenzimidico (Ejemplo I14) (1,83 g) y 1,3-dicloro-5-(1-trifluorometil-vinil)-benceno (véase el documento WO 2007125984 se añadió) (1,38 g) en THF (25 ml) se añadió, a -5°C , fluoruro de tetrabutilamonio trihidrato (TBAF) (0,41 g) disuelto en THF (15 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / heptanos 1:6) para dar 5-(4-bromo-3-cloro-fenil)-3-(3,5-dicloro-fenil)-3-metil-3,4-dihidro-2H-pirrol (2,50 g). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,95-7,25 (m, 6H), 4,88 (d, 1H), 4,42 (d, 1H), 3,75 (d, 1H), 3,40 (d, 1H) ppm.

10

15

Ejemplo I16: Preparación de éster butílico del ácido 2-cloro-4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-benzoico

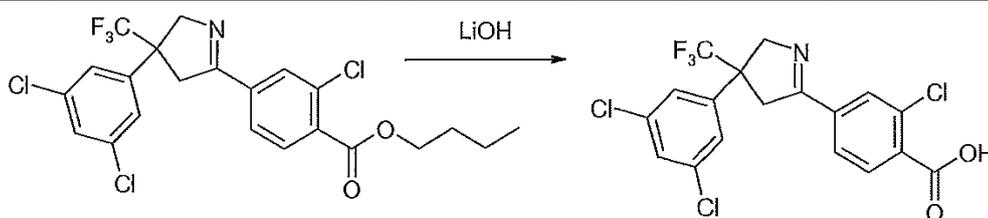


Cataxium A (68 mg) y acetato de paladio (13 mg) se disolvieron en butanol (30 ml) bajo una atmósfera de argón. Tetrametilen-diamina (0,29 ml) y 5-(4-bromo-3-cloro-fenil)-3-(3,5-dicloro-fenil)-3-metil-3,4-dihidro-2H-pirrol (1,11 g) se añadieron a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó en un reactor a presión en una atmósfera de monóxido de carbono (6 bar) a 115°C durante 16 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y se añadió acetato de etilo (250 ml). La mezcla se lavó con agua (50 ml), salmuera (50 ml), se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró sobre una pequeña capa de sílice y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / heptanos 1:4) para dar éster butílico del ácido 2-cloro-4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-benzoico (0,49 g). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,95-7,25 (m, 6H), 4,92 (d, 1H), 4,45 (d, 1H), 4,37 (t, 2H), 3,78 (d, 1H), 3,45 (d, 1H), 1,75 (m, 2H), 1,50 (m, 2H), 0,95 (t, 3H) ppm.

20

25

Ejemplo I17: Preparación de ácido 2-cloro-4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-metil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-benzoico

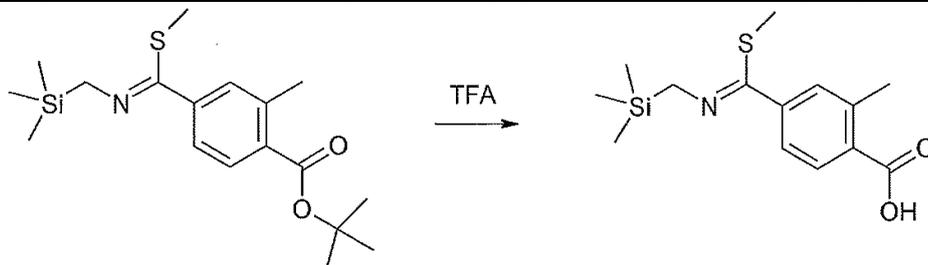


A una disolución de éster butílico del ácido 2-cloro-4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-benzoico (Ejemplo I16) (0,48 g) en THF (16 ml) y agua (8 ml) se añadió hidróxido de litio monohidrato (103 mg). La mezcla de reacción se agitó a 50°C durante 20 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se diluyó con agua, se acidificó por adición de ácido clorhídrico acuoso (1 M) y se extrajo dos veces con acetato de

35

etilo. Las fases orgánicas reunidas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron para dar ácido 2-cloro-4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol 2-il]-benzoico (459 mg). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 8,15-7,40 (m, 6H), 4,95 (d, 1H), 4,30 (d, 1H), 3,85 (d, 1H), 3,35 (d, 1H) ppm.

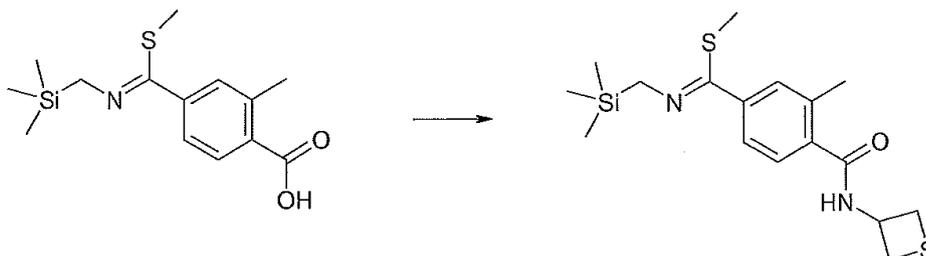
5 Ejemplo I18: Preparación de ácido 2-metil-4-{metilsulfanil-[(Z)-trimetilsilanil-metilimino]metil} benzoico



A una disolución de éster terc-butílico del ácido 2-metil-4-{metilsulfanil-[(E)-trimetilsilanilmetilimino]metil}-benzoico (véase el Ejemplo I9) (118 mg) en diclorometano (15 ml) se añadió ácido trifluoroacético (0,22 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas. Se añadió más ácido trifluoroacético (0,11 ml) y la mezcla se agitó durante otras 3 horas a temperatura ambiente. Se añadió agua y la mezcla se extrajo dos veces con diclorometano. Las fases orgánicas reunidas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron para dar ácido 2-metil-4-{metilsulfanil-[(Z)-trimetilsilanil-metilimino]metil}-benzoico que se utilizó sin purificación adicional en la subsiguiente etapa.

LC-MS (Método A): RT (min): 1,32; $[\text{M}+\text{H}]^+$: 296

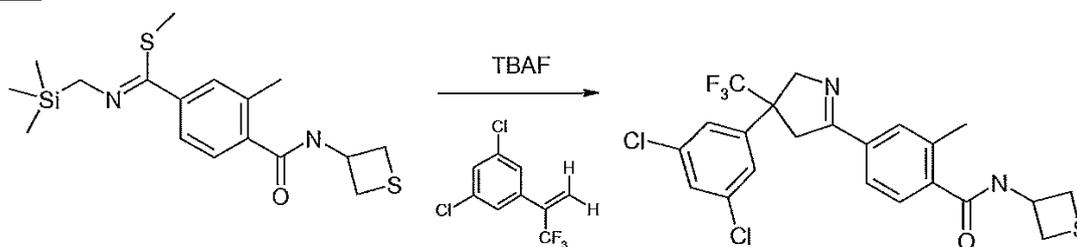
15 Ejemplo I19: Preparación de éster metílico del ácido 3-metil-4-(tietan-3-ilcarbamoil)-N-trimetilsilanilmetil-tiobenzimidico



A una disolución de ácido 2-metil-4-{metilsulfanil-[(Z)-trimetilsilanil-metilimino]metil}-benzoico (Ejemplo I18) (107 mg) en diclorometano (6 ml) se añadió tietan-3-ilamina (88 mg), base de Hünig (0,248 ml) y tetrafluoroborato de 2-bromo-1-etil-piridinio (169 mg). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Se añadió agua y la mezcla se extrajo dos veces con diclorometano. Las fases orgánicas reunidas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / heptanos 1:3) para dar éster metílico del ácido 3-metil-4-(tietan-3-ilcarbamoil)-N-trimetilsilanilmetil-tiobenzimidico (16 mg). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,40-7,20 (m, 3H), 6,20 (d, 1H); 5,30 (m, 1H), 3,55 (s, 2H), 3,35 (m, 2H), 3,25 (m, 2H), 2,35 (s, 3H), 1,95 (s, 3H), 0,00 (s, 9H) ppm.

LC-MS (Método A): RT (min): 1,33; $[\text{M}+\text{H}]^+$: 367

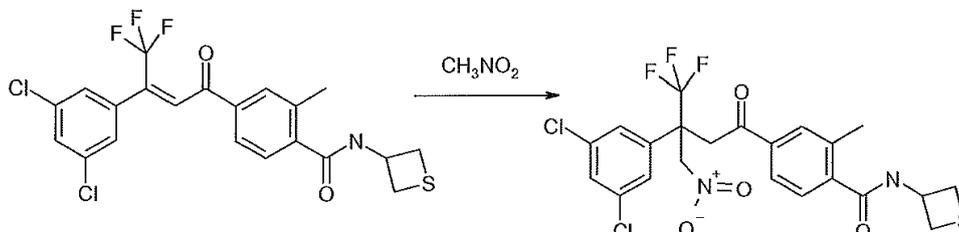
30 Ejemplo I20: Preparación de 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol 2-il]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida



A una disolución de éster metílico del ácido 3-metil-4-(tietan-3-ilcarbamoil)-N-trimetilsilanilmetil-tiobenzimidico (Ejemplo I19) (16 mg) y 1,3-dicloro-5-(1-trifluorometil-vinil) benceno (véase el documento WO 2007/125984) (12 mg) en THF (2 ml) se añadió a -5°C fluoruro de tetrabutilamonio trihidrato (TBAF) (0,41 g) disuelto en THF (1,5 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. Se añadió agua y la mezcla se

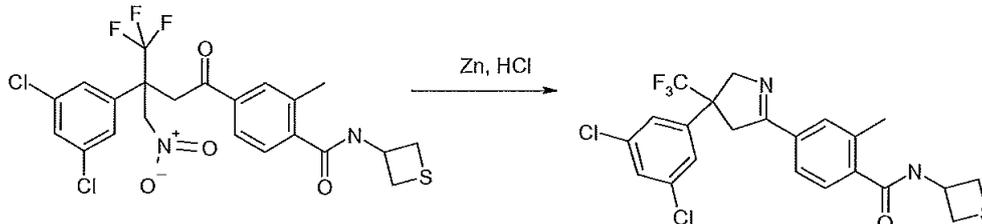
extrajo dos veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas reunidas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / heptanos 1:2) para dar 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida (20 mg). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,75-7,25 (m, 6H), 6,30 (s, 1H), 5,45 (m, 1H), 4,90 (d, 1H), 4,45 (d, 1H), 3,82 (d, 1H), 3,55-3,38 (m, 5H), 2,48 (s, 3H) ppm.

Ejemplo I21: Preparación de 4-[3-(3,5-dicloro-fenil)-4,4,4-trifluoro-3-nitrometil-butiril]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida



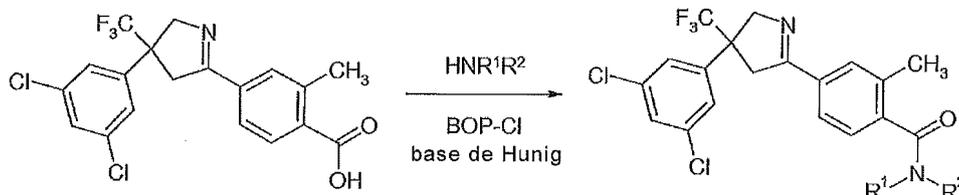
A una disolución de 4-[(Z)-3-(3,5-dicloro-fenil)-4,4,4-trifluoro-but-2-enoil]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida (preparación general descrita en el documento WO 2009/080250) (100 mg) en DMF (1 ml) se añadieron nitrometano (0,011 ml) e hidróxido sódico 1M (0,211 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Se añadió agua y la mezcla se extrajo dos veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas reunidas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante HPLC prep. para dar 4-[3-(3,5-dicloro-fenil)-4,4,4-trifluoro-3-nitrometil-butiril]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida (78 mg). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,85-7,20 (m, 6H), 6,25 (d, 1H), 5,62 (d, 1H), 5,45 (m, 2H), 4,15 (d, 1H), 4,00 (d, 1H), 3,58-3,38 (m, 4H), 2,55 (s, 3H) ppm.

Ejemplo I22: Preparación de 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida



A una disolución de 4-[3-(3,5-dicloro-fenil)-4,4,4-trifluoro-3-nitrometil-butiril]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida (Ejemplo I21) (78 mg) en DMF (1,5 ml) se añadió polvo de zinc (48 mg) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó a 80°C y se añadió gota a gota ácido clorhídrico concentrado (0,3 ml). La mezcla de reacción se agitó a 80°C durante 4 horas. Se añadió agua y la mezcla se extrajo dos veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas reunidas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante HPLC prep. para dar 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida (12 mg). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,75-7,25 (m, 6H), 6,35 (s, 1H), 5,45 (m, 1H), 4,90 (d, 1H), 4,45 (d, 1H), 3,82 (d, 1H), 3,55-3,38 (m, 5H), 2,48 (s, 3H) ppm.

Ejemplo P1: Método para la preparación de los compuestos de la invención a partir de un ácido carboxílico



A una disolución del ácido carboxílico apropiado (30 μmol), por ejemplo ácido 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico (Ejemplo I6) en el caso del Compuesto N° A1 de la Tabla A, en dimetilacetamida (0,4 ml), se añadieron sucesivamente una disolución de una amina de fórmula HNR^1R^2 (36 μmol), por ejemplo 1,1-dioxo-tietan-3-ilamina (preparación descrita, por ejemplo, en el documento WO 2007/080131) en el caso del Compuesto N° A1 de la Tabla A, en dimetilacetamida (0,145 ml), diisopropil-etilamina

(base de Hunig) (0,02 ml, 100 µmol) y una disolución de cloruro bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico ("BOP-Cl") (15,3 mg) en dimetilacetamida (0,2 ml). La mezcla de reacción se agitó a 100°C durante 16 horas. Después, la mezcla de reacción se diluyó con acetonitrilo (0,6 ml) y se utilizó una muestra para el análisis LC-MS. La mezcla restante se diluyó adicionalmente con acetonitrilo / dimetilformamida (4:1) (0,8 ml) y se purificó mediante HPLC. Este método se utilizó para preparar un cierto número de compuestos (Compuesto N°s A1 a A4 de la Tabla A) en paralelo. Los compuestos N°s. A5 a A10, B1 a B4 y C1 a C se obtuvieron utilizando un proceso similar.

Tabla A:

La Tabla A proporciona compuestos de fórmula (Ia) en la que G es oxígeno, R³ es trifluorometilo, R⁴ es 3,5-dicloro-fenil-, R⁵ es metilo, y R¹ y R² tienen los valores listados en la siguiente tabla.



(Ia)

Compuesto N°	R ¹	R ²	RT (min)	[M+H] ⁺	Método LC-MS
A1	H	1,1-dioxo-tietan-3-il-	3,04	519,0	C
A2	H	3-metil-tietan-3-il-	3,59	501,0	C
A3	H	1-oxo-tietan-3-il-	2,82	503,0	C
A4	H	tietan-3-il-	3,40	487,0	C
A5	H	1-oxo-ciclobutan-3-il-	1,97	483,0	A
A6	H	ciclobutanona O-metil-oxima-3-il-	2,04	512,0	A
A7	H	ciclobutanona O-bencil-oxima-3-il-	2,21	588,0	A
A8	H	tietan-2-il-metil-	2,04	501,0	A
A9	H	1-oxo-tietan-2-il-metil-	1,87	517,0	A
A10	H	1,1,-dioxo-tietan-2-il-metil-	1,90	533	A

Tabla B:

La Tabla B proporciona compuestos de fórmula (Ia) en la que G es oxígeno, R¹ es hidrógeno, R⁵ es metilo, R³ es trifluorometilo y R² y R⁴ tienen los valores listados en la siguiente tabla.



(Ia)

Compuesto N°	R ²	R ⁴	RT (min)	[M+H] ⁺	Método LC-MS
B1	tietan-3-il-	3,5-bis-trifluorometil-fenil-	2,12	555,0	A
B2	1,1-dioxo-tietan-3-il-	3,5-bis-trifluorometil-fenil-	2,00	587,0	A
B3	tietan-3-il-	3,4,5-tricloro-fenil-	2,16	523,0	A
B4	1,1-dioxo-tietan-3-il-	3,4,5-tricloro-fenil-	2,03	555,0	A
B5	1-oxo-tietan-3-il-	3,4,5-tricloro-fenil-	1,94	539,0	A
B6	1-oxo-tietan-3-il-	3,5-bis-trifluorometil-fenil-	1,91	571,0	A

Tabla C

La Tabla C proporciona compuestos de fórmula (Ia) en la que G es oxígeno, R¹ es hidrógeno, R⁴ es 3,5-dicloro-fenil-, y R², R³ y R⁵ tienen los valores listados en la tabla siguiente.

5

Compuesto N°	R ²	R ³	R ⁵	RT (min)	[M+H] ⁺	Método LC-MS
C1	tietan-3-il-	CF ₃ -	Cl-	2,06	509,0	A
C2	1,1-dioxo-tietan-3-il-	CF ₃ -	Cl-	1,97	541,0	A
C3	1-oxo-tietan-3-il-	CF ₃ -	Cl-	1,88	525,0	A

Tabla D:

La Tabla D proporciona compuestos de fórmula (Ib), en la que G es oxígeno, R³ es trifluorometilo, R⁴ es 3,5-dicloro-fenil- y R¹ y R² tienen los valores listados en la tabla que figura a continuación.

10

Compuesto N°	R ¹	R ²	RT (min)	[M+H] ⁺	Método LC-MS
D1	H	-tietan-3-il-	2,09	523,0	A
D2	H	1-oxo-tietan-3-il-	1,93	539,0	A
D3	H	1,1-dioxo-tietan-3-il-	1,97	555,0	A

Ejemplos biológicos

Este Ejemplo ilustra las propiedades insecticidas y acaricidas de compuestos de fórmula (I). Los ensayos se realizaron como sigue:

15

Spodoptera littoralis (rosquilla negra egipcia):

Discos de hojas de algodón se colocaron sobre agar en una placa de microtitulación de 24 pocillos y se pulverizaron con disoluciones de ensayo a una tasa de aplicación de 200 ppm. Después de secar, los discos de hojas se infestaron con 5 larvas L1. Las muestras se verificaron en cuanto a mortalidad, comportamiento de alimentación y la regulación del crecimiento de 3 días después del tratamiento (DAT – siglas en inglés).

20

El siguiente compuesto dio al menos un 80% de represión de *Spodoptera littoralis*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3

25

Heliothis virescens (gusano cogollero del tabaco):

Los huevos (0-24 h de edad) se colocaron mediante pipeteado en placas de microtitulación de 24 pocillos sobre dieta artificial y se trataron con disoluciones de ensayo a una tasa de aplicación de 200 ppm (concentración en el pocillo, 18 ppm). Después de un periodo de incubación de 4 días, las muestras se verificaron en cuanto a mortalidad de los huevos, mortalidad de las larvas y regulación del crecimiento.

30

El siguiente compuesto dio al menos un 80% de represión de *Heliothis virescens*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

Plutella xylostella (polilla de dorso de diamante):

Placa de microtitulación (MTP – siglas en inglés) de 24 pocillos con dieta artificial se trató mediante pipeteado con disoluciones de ensayo a una tasa de aplicación de 200 ppm (concentración en el pocillo, 18 ppm). Después del secado, las MTPs estaban infestadas con larvas L2 (7-12 por pocillo). Después de un periodo de incubación de 6 días, las muestras se verificaron en cuanto a mortalidad de las larvas y regulación del crecimiento.

35

El siguiente compuesto dio al menos un 80% de represión de *Plutella xylostella*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

40

Diabrotica balteata (gusano de la raíz del maíz):

Una placa de microtitulación (MTP) de 24 pocillos con dieta artificial se trató mediante pipeteado con disoluciones de ensayo a una tasa de aplicación de 200 ppm (concentración en el pocillo, 18 ppm). Después del secado, las MTPs estaban infestadas con larvas L2 (6-10 por pocillo). Después de un periodo de incubación de 5 días, las muestras se verificaron en cuanto a mortalidad de las larvas y regulación del crecimiento.

45

El siguiente compuesto dio al menos un 80% de represión de *Diabrotica balteata*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8,

A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

Thrips tabaci (trips de la cebolla):

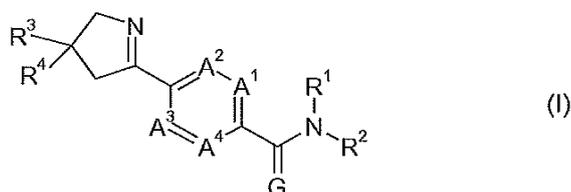
- 5 Discos de hojas de girasol se colocaron sobre agar en una placa de microtitulación de 24 pocillos y se pulverizaron con disoluciones de ensayo a una tasa de aplicación de 200 ppm. Después de secar, los discos de hojas se infestaron con una población de pulgones de edades mixtas. Después de un periodo de incubación de 7 días, las muestras se verificaron en cuanto a mortalidad.
- 10 Los compuestos siguientes dieron al menos un 80% de represión de *Thrips tabaci*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

Tetranychus urticae (araña roja bimaclada):

- 15 Discos de hojas de haba sobre agar en placas de microtitulación de 24 pocillos se pulverizaron con disoluciones de ensayo a una tasa de aplicación de 200 ppm. Después de secar, los discos de hojas están infestados con las poblaciones de ácaros de diversas edades. 8 días más tarde, los discos se verificaron en cuanto a mortalidad de los huevos, mortalidad de las larvas y mortalidad de adultos.
- 20 El siguiente compuesto dio al menos al menos un 80% de represión de *Tetranychus urticae*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

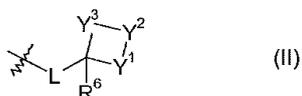
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)



en que

- 5 A¹, A², A³ y A⁴ son, independientemente uno de otro, C-H, C-R⁵ o nitrógeno;
 G es oxígeno o azufre;
 R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈-, alquil C₁-C₈-carbonil- o alcoxi C₁-C₈-carbonil-;
 R² es un grupo de fórmula (II)



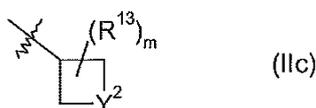
- 10 en que
 L es un enlace sencillo o alquileo C₁-C₆; e
 Y¹, Y² e Y³ son, independientemente de otro, CR⁸R⁹, C=O, C=N-OR¹⁰, N-R¹⁰, S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰ o SO=N-R¹⁰,
 con la condición de que al menos uno de Y¹, Y² o Y³ no sea CR⁸R⁹, C=O o C=N-OR¹⁰;
 15 R³ es haloalquilo C₁-C₈;
 R⁴ es arilo o arilo sustituido con uno a cinco R⁷, o heteroarilo o heteroarilo sustituido con uno a cinco R⁷;
 cada uno de R⁵ es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alquileo C₁-C₈,
 haloalqueno C₁-C₈, alquino C₁-C₈, haloalquino C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, alquilitio
 C₁-C₈, haloalquilitio C₁-C₈, alquil C₁-C₈-sulfinilo, haloalquil C₁-C₈-sulfinilo, alquil C₁-C₈-sulfonilo, haloalquil C₁-C₈-
 20 sulfonilo, o
 dos R⁵ en átomos de carbono adyacentes forman juntos un puente -CH=CH-CH=CH-;
 R⁶ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈;
 cada uno de R⁷ es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈,
 haloalqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈, haloalquino C₂-C₈, hidroxilo, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, mercapto, alquilitio
 25 C₁-C₈, haloalquilitio C₁-C₈, alquil C₁-C₈-sulfinilo, haloalquil C₁-C₈-sulfinilo, alquil C₁-C₈-sulfonilo, haloalquil C₁-C₈-
 sulfonilo, alquil C₁-C₈-carbonilo, alcoxi C₁-C₈-carbonilo, arilo o arilo sustituido con cuatro a cinco R¹¹, o heterociclilo
 o heterociclilo sustituido con uno a cinco R¹¹;
 cada uno de R⁸ y R⁹ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₈ o haloalquilo C₁-C₈;
 cada uno de R¹⁰ es independientemente hidrógeno, ciano, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alquil C₁-C₈-carbonilo,
 30 haloalquil C₁-C₈-carbonilo, alcoxi C₁-C₈-carbonilo, haloalcoxi C₁-C₈-carbonilo, alquil C₁-C₈-sulfonilo, haloalquil C₁-
 C₈-sulfonilo, aril-alquileo C₁-C₄ o aril-alquileo C₁-C₄, en que el resto arilo está sustituido con uno a tres R¹², o
 heteroaril-alquileo C₁-C₄ o heteroaril-alquileo C₁-C₄, en que el resto heteroarilo está sustituido con uno a tres R¹²;
 cada uno de R¹¹ y R¹² es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈-,
 haloalcoxi C₁-C₈- o alcoxi C₁-C₈-carbonil-;
 35 o una sal o N-óxido del mismo.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en que A¹ es C-R⁵, A² es C-H, A³ es C-H o nitrógeno y A⁴ es C-H o nitrógeno.

40 3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en que G es oxígeno.

4. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que R¹ es hidrógeno, metilo, etilo, metilcarbonil- o metoxicarbonil-.

45 5. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que R² es un grupo de fórmula (IIc)



en que

R^{13} es alquilo C_1-C_8 ,

m es 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, e

Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$.

5 6. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que R^3 es clorodifluorometilo o trifluorometilo.

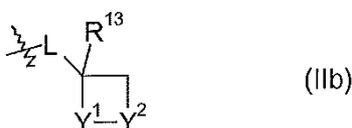
10 7. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que R^4 es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco R^7 .

8. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son, independientemente uno de otro, C-H o C- R^5 ,

G es oxígeno;

15 R^1 es hidrógeno, metilo o etilo;

R^2 es un grupo de fórmula (IIb)



en que

20 L es un enlace sencillo, metileno, etileno o propileno,
uno de Y^1 e Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$, y el otro es CH_2 ;

R^3 es clorodifluorometilo o trifluorometilo;

R^4 es 3,5-dibromo-fenil-, 3,5-dicloro-fenil-, 3,5-bis-(trifluorometil)-fenil-, 3,4-dicloro-fenil-, 3,4,5-tricloro-fenil- o 3-trifluorometil-fenil-;

25 cada uno de los R^5 es independientemente bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo o vinilo, o dos R^5 en átomos de carbono adyacentes forman juntos un puente $-CH=CH-CH=CH-$;

cada uno de los R^{10} es independientemente metilo o hidrógeno;

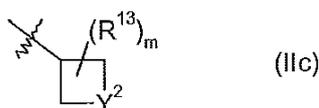
R^{13} es hidrógeno o alquilo C_1-C_8 .

30 9. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son, independientemente uno de otro, C-H o C- R^5 ;

G es oxígeno;

R^1 es hidrógeno;

R^2 es un grupo de fórmula (IIc)



35 en que

m es 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, e

Y^2 es S, SO, SO_2 o $C=N-OR^{10}$;

R^3 es clorodifluorometilo o trifluorometilo;

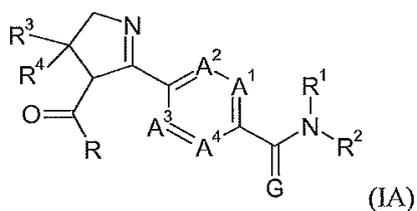
40 R^4 es 3,5-dibromo-fenil-, 3,5-dicloro-fenil-, 3,5-bis-(trifluorometil)-fenil-, 3,4-dicloro-fenil-, 3,4,5-tricloro-fenil- o 3-trifluorometil-fenil-;

cada uno de los R^5 es independientemente bromo, cloro, fluoro, metilo, trifluorometilo o vinilo, o dos R^5 en átomos de carbono adyacentes forman juntos un puente $-CH=CH-CH=CH-$;

cada uno de los R^{10} es independientemente metilo o hidrógeno;

R^{13} es metilo.

45 10. Un compuesto de fórmula (IA)

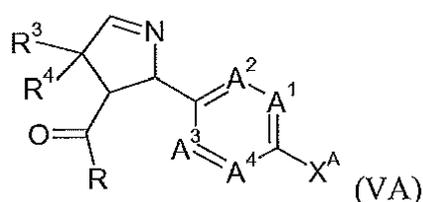


en donde

A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;

- 5 G es oxígeno; y
R es alcoxi C₁-C₆; o

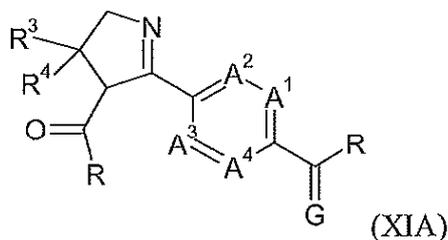
un compuesto de fórmula (VA)



- 10 en donde A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;

R es alcoxi C₁-C₆; y
X^A es un átomo de halógeno, o

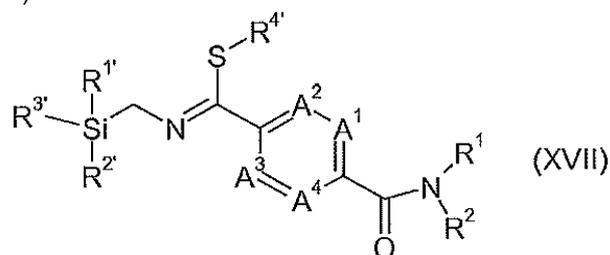
- 15 un compuesto de fórmula (XIA)



en donde A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;

- 20 cada uno de los R es independientemente alcoxi C₁-C₆;
G es oxígeno; y
X^A es un átomo de halógeno; o

un compuesto de fórmula (XVII)



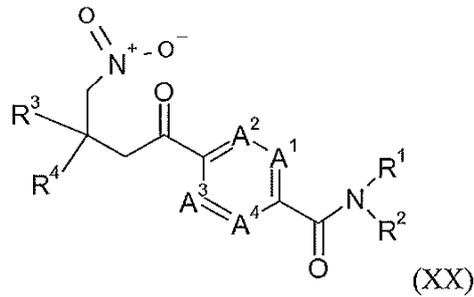
25 en donde

A¹, A², A³, A⁴, R¹ y R² son como se define para un compuesto de fórmula (I) en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;

R¹, R² y R³ son cada uno independientemente, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, fenilo o fenilo opcionalmente sustituido con uno a cinco grupos seleccionados independientemente entre halógeno y alquilo C₁-C₈; y

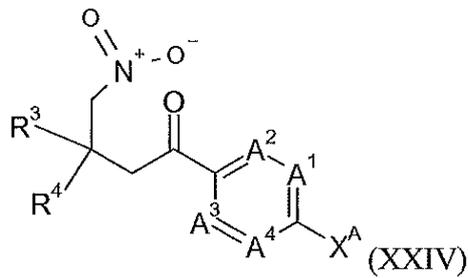
- 30 R⁴ es alquilo C₁-C₈ o haloalquilo C₁-C₈; o

un compuesto de fórmula (XX)



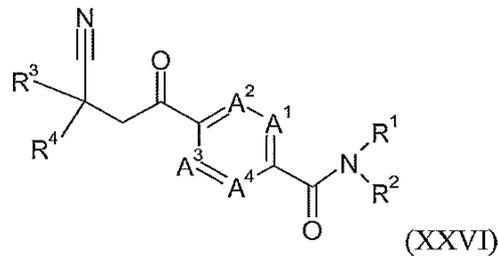
5 en donde A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; o

un compuesto de fórmula (XXIV)



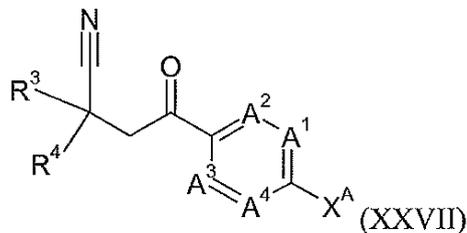
10 en donde A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; y X^A es un átomo de halógeno; o

un compuesto de fórmula (XXVI)



15 en donde A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; o

20 un compuesto de fórmula (XXVII)



25 en donde A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son como se define para un compuesto de fórmula (I) en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; y X^A es un átomo de halógeno.

- 5 11. Un método para reprimir insectos, ácaros, nematodos o moluscos, que comprende aplicar a una plaga, a un lugar de una plaga o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en que el método no es un método para el tratamiento de un cuerpo de un ser humano o animal.
- 10 12. Una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida que comprende una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 15 13. Una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende un compuesto adicional con actividad biológica.
14. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, o una composición que comprende dicho compuesto, para uso en el tratamiento de plagas de insectos en o sobre animales.