

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 793**

51 Int. Cl.:

C07D 231/40 (2006.01)

C07D 253/06 (2006.01)

C07D 403/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2011** **E 11758897 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016** **EP 2550261**

54 Título: **Compuestos de piridazina para controlar plagas de invertebrados**

30 Prioridad:

23.03.2010 US 316500 P

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

10.06.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LE VEZOUET, RONAN;
SÖRGEL, SEBASTIAN;
DEFIEBER, CHRISTIAN;
GROSS, STEFFEN;
KÖRBER, KARSTEN;
ANSPAUGH, DOUGLAS D. y
CULBERTSON, DEBORAH L.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 573 793 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 de piridazina para controlar plagas de invertebrados

5 La presente invención se refiere a compuestos de piridazina novedosos o a los enantiómeros o sales veterinariamente aceptables de los mismos que son útiles para combatir o controlar plagas de invertebrados, en particular plagas de artrópodos y nematodos. La invención se refiere además a un método no terapéutico para controlar plagas de invertebrados usando estos compuestos. La invención se refiere además a un método para proteger material de propagación de plantas y/o las plantas que crecen a partir del mismo usando estos compuestos. La presente invención se refiere además a material de propagación de plantas que comprende dichos compuestos.

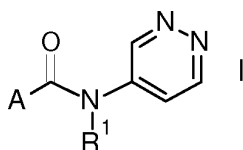
10 Las plagas de invertebrados y en particular de artrópodos y nematodos destruyen cultivos en crecimiento y recolectados y atacan estructuras de vivienda y comerciales de madera, produciendo así una gran pérdida económica para el suministro de alimento y para la propiedad. Aunque se conoce un gran número de agentes pesticidas, debido a la capacidad de los pesticidas objetivo para desarrollar resistencia a dichos agentes, existe una necesidad actual de nuevos agentes para combatir plagas de invertebrados tales como insectos, arácnidos y nematodos. Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar compuestos que tengan una buena actividad pesticida y que muestren un amplio espectro de actividad contra un gran número de diferentes plagas de invertebrados, especialmente contra insectos, arácnidos y nematodos difíciles de controlar.

20 Los documentos WO 2007/068373, WO 2007/068375 y WO 2007/068377 describen derivados de N-aril- y N-hetarilamidas, derivadas de ácidos carboxílicos que comprenden un carbociclo o heterociclo de 5 ó 6 miembros. Se menciona que estos compuestos son útiles para controlar microorganismos. Los documentos WO 2005/074686 y WO 2005/075411 describen derivados de N-arilamidas que se menciona que son útiles en el control de microorganismos tales como hongos, bacterias en fitoprotección. Los documentos WO 2004/035545, WO 2005/040152, WO 2004/106324 y WO 2004/018438 describen derivados de triazol-carboxamidas y se menciona su uso en el campo de los herbicidas. Los documentos WO 2008/074427 y WO 2008/000438 describen derivados de heteroarilcarboxamida que se mencionan como insecticidas. El documento WO 2008/130021 describe derivados de pirazolcarboxamida y se menciona su uso como insecticida. El documento EP-A 647 635 describe derivados de oxadiazol-carboxamidas y se menciona su uso como herbicidas.

Un objeto de la presente invención es proporcionar compuestos que tengan una buena actividad pesticida, y que muestren un amplio espectro de actividad contra un gran número de diferentes plagas de invertebrados, especialmente contra plagas de artrópodos y/o nematodos difíciles de controlar.

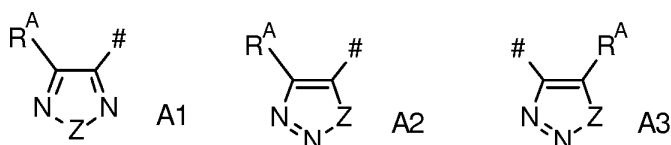
30 Se ha encontrado que estos objetivos pueden lograrse mediante compuestos de fórmula I, tal como se define a continuación, mediante sus sales agrícola o veterinariamente aceptables, N-óxidos, enantiómeros o diastereómeros de los mismos.

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a piridazinas de fórmula I,



35 en la que

A es un radical triazol, tiadiazol u oxadiazol de fórmula A1, A2 o A3



en las que

indica el sitio de unión al resto de la fórmula I, y en las que

40 RA se selecciona independientemente entre sí de hidrógeno, halógeno, CN, NO₂, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ y halocicloalquilo C₃-C₆;

Z es O, S o NR^N

R^N se selecciona de alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄, heterociclicil-alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄ y CN-alquilo C₁-C₄; R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o alquilen C₁-C₃-O-alquilo C₁-C₃;

5 o sus sales agrícola o veterinariamente aceptables, N-óxidos, enantiómeros, o diastereómeros de los mismos.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un método no terapéutico para controlar plagas de invertebrados, método que comprende tratar las plagas, su suministro de alimento, su hábitat o su terreno de reproducción o una planta, semilla, suelo, zona, material o entorno en el que las plagas están creciendo o pueden crecer, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios que van a protegerse del ataque o infestación por plagas con una cantidad eficaz como pesticida de un compuesto de piridazina de fórmula I según la presente invención o una sal o un N-óxido del mismo.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un método para proteger material de propagación de plantas, en particular semillas, y/o las plantas que crecen a partir del mismo, método que comprende tratar el material de propagación de plantas con una cantidad eficaz como pesticida de un compuesto de piridazina de fórmula I según la presente invención o una sal agrícolamente aceptable o un N-óxido del mismo.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a material de propagación de plantas, que comprende al menos un compuesto de fórmula I según la presente invención y/o una sal agrícolamente aceptable o un N-óxido del mismo.

Dependiendo del patrón de sustitución, los compuestos de fórmula I pueden tener uno o más centros de quiralidad, en cuyo caso están presentes como mezclas de enantiómeros o diastereómeros. La invención proporciona tanto los enantiómeros o diastereómeros puros como sus mezclas y el uso según la invención de los enantiómeros o diastereómeros puros del compuesto I o sus mezclas. Los compuestos de fórmula I adecuados incluyen también todos los posibles estereoisómeros geométricos (isómeros cis/trans) y mezclas de los mismos. Los isómeros cis/trans pueden estar presentes con respecto a por ejemplo un grupo imina.

Los compuestos de fórmula I pueden ser amorfos o pueden existir en uno o más estados cristalinos diferentes (polimorfos) que pueden tener diferentes propiedades macroscópicas tales como estabilidad o mostrar diferentes propiedades biológicas tales como actividades. La presente invención incluye compuestos de fórmula I tanto amorfos como cristalinos, mezclas de diferentes estados cristalinos del compuesto I, así como sales amorfas o cristalinas de los mismos.

Las sales de los compuestos de fórmula I son preferiblemente sales agrícola o veterinariamente aceptables. Pueden formarse mediante un método habitual, por ejemplo haciendo reaccionar el compuesto con un ácido si el compuesto de fórmula I tiene una funcionalidad básica o haciendo reaccionar el compuesto con una base adecuada si el compuesto de fórmula I o II tiene funcionalidad ácida.

Sales agrícolamente aceptables adecuadas son especialmente las sales de aquellos cationes o las sales de adición de ácido de aquellos ácidos cuyos cationes y aniones, respectivamente, no tienen ningún efecto adverso sobre la acción pesticida de los compuestos según la presente invención. Cationes adecuados son en particular los iones de los metales alcalinos, preferiblemente litio, sodio y potasio, de los metales alcalinotérreos, preferiblemente calcio, magnesio y bario, y de los metales de transición, preferiblemente manganeso, cobre, cinc y hierro, y también amonio (NH⁴⁺) y amonio sustituido en los que de uno a cuatro de los átomos de hidrógeno se reemplazan por alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, hidroxi-alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, fenilo o bencilo. Ejemplos de iones de amonio sustituidos comprenden metilamonio, isopropilamonio, dimetilamonio, diisopropilamonio, trimetilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, 2-hidroxietilamonio, 2-(2-hidroxietoxi)etilamonio, bis(2-hidroxietil)amonio, benciltrimetilamonio y benciltrietilamonio, además iones de fosfonio, iones de sulfonio, preferiblemente tri(alquil C₁-C₄)sulfonio e iones de sulfoxonio, preferiblemente tri(alquil C₁-C₄)sulfoxonio.

Los aniones de sales de adición de ácido útiles son principalmente cloruro, bromuro, fluoruro, hidrogenosulfato, sulfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato, fosfato, nitrato, bicarbonato, carbonato, hexafluorosilicato, hexafluorofosfato, benzoato y los aniones de ácidos alcanóicos C₁-C₄, preferiblemente formiato, acetato, propionato y butirato. Pueden formarse haciendo reaccionar compuestos de fórmula I con un ácido del anión correspondiente, preferiblemente de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido nítrico.

Sales veterinariamente aceptables de los compuestos de fórmula I abarcan especialmente las sales de adición de ácido que son conocidas y aceptadas en la técnica para la formación de sales para uso veterinario. Sales de adición de ácido adecuadas, por ejemplo formadas por compuestos de fórmula I que contienen un átomo de nitrógeno

básico, por ejemplo un grupo amino, incluyen sales con ácidos inorgánicos, por ejemplo clorhidratos, sulfatos, fosfatos y nitratos, y sales de ácidos orgánicos, por ejemplo ácido acético, ácido maleico, por ejemplo las sales de monoácidos o sales de diácido de ácido maleico, ácido dimaleico, ácido fumárico, por ejemplo las sales de monoácidos o sales de diácido de ácido fumárico, ácido difumárico, ácido metanosulfénico, ácido metanosulfónico y ácido succínico.

El término "N-óxido" incluye cualquier compuesto de fórmula I que tiene al menos un átomo de nitrógeno terciario que se oxida a un resto N-óxido

El término "plaga de invertebrados" tal como se usa en el presente documento abarca poblaciones de animales, tales como insectos, arácnidos y nematodos, que pueden atacar plantas produciendo así un daño sustancial a las plantas atacadas.

El término "material de propagación de plantas" tal como se usa en el presente documento incluye todas las partes generativas de la planta tales como semillas y material de plantas vegetativo tal como esquejes y tubérculos (por ejemplo, patatas), que pueden usarse para la multiplicación de la planta. Esto incluye semillas, raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas, brotes, vástagos y otras partes de plantas. También pueden incluirse plántulas y plantas jóvenes, que han de trasplantarse tras la germinación o tras emerger del suelo. Estos materiales de propagación de plantas pueden tratarse profilácticamente con un compuesto de protección de plantas o bien antes o bien en el momento de plantar o trasplantar.

El término "plantas" comprende cualquier tipo de plantas, incluyendo "plantas no cultivadas" y en particular "plantas cultivadas".

El término "plantas no cultivadas" se refiere a cualquier especie de tipo natural o especie relacionada o genero relacionado de una planta cultivada.

El término "plantas cultivada" tal como se usa en el presente documento incluye plantas que se han modificado mediante reproducción, mutagénesis o ingeniería genética. Las plantas modificadas genéticamente son plantas cuyo material genético se ha modificado mediante el uso de técnicas de ADN recombinante de tal modo que en circunstancias naturales no pueden obtenerse fácilmente mediante reproducción cruzada, mutaciones o recombinación natural. Normalmente, se han integrado uno o más genes en el material genético de una planta modificada genéticamente para mejorar determinadas propiedades de la planta. Tales modificaciones genéticas también incluyen, pero no se limitan a, modificación postraduccional dirigida de proteína(s) (oligopéptidos o polipéptidos), por ejemplo mediante glucosilación o adiciones de polímero tales como restos prenilados, acetilados o farnesilados o restos de PEG (por ejemplo, tal como se da a conocer en *Biotechnol Prog.* Julio-Agosto de 2001; 17(4):720-8., *Protein Eng Des Sel.* Enero de 2004; 17(1):57-66, *Nat. Protoc.* 2007;2(5):1225-35., *Curr. Opin. Chem. Biol.* Octubre de 2006; 10(5):487-91. *Epub* 28 de Agosto de 2006., *Biomaterials.* Marzo de 2001; 22(5):405-17, *Bioconjug. Chem.* Enero-febrero de 2005;16(1):113-21).

El término "plantas cultivadas" tal como se usa en el presente documento incluye además plantas que se han vuelto tolerantes a aplicaciones de clases específicas de herbicidas tales como inhibidores de hidroxifenilpiruvato dioxigenasa (HPPD); inhibidores de acetolactato sintasa (ALS) tales como sulfonilureas (véanse, por ejemplo, los documentos US 6.222.100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/02526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073) o imidazolinonas (véanse, por ejemplo, los documentos US 6.222.100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/02526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073); inhibidores de enolpiruvilshikimato-3-fosfato sintasa (EPSPS) tales como glifosato (véase, por ejemplo, el documento WO 25 92/00377) ; inhibidores de glutamina sintetasa (GS) tales como glufosinato (véanse, por ejemplo, los documentos EPA-0242236, EP-A-242246) o herbicidas de oxinilo (véase, por ejemplo, el documento US 5.559.024) como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Varias plantas cultivadas se han vuelto tolerantes a herbicidas mediante métodos convencionales de reproducción (mutagénesis), por ejemplo, colza de verano Clearfield® (Canola) que es tolerante a imidazolinonas, por ejemplo, imazamox. Se han usado métodos de ingeniería genética para volver plantas cultivadas, tales como soja, algodón, maíz, remolachas y colza, tolerantes a herbicidas tales como glifosato y glufosinato, algunos de las cuales están disponibles comercialmente con los nombres comerciales RoundupReady® (glifosato) y LibertyLink® (glufosinato).

El término "plantas cultivadas" tal como se usa en el presente documento incluye además plantas que, mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, pueden sintetizar una o más proteínas insecticidas, especialmente aquellas conocidas del género bacteriano *Bacillus*, particularmente de *Bacillus thuringiensis*, tales como delta-endotoxinas, por ejemplo CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c; proteínas insecticidas vegetativas (VIP), por ejemplo VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A; proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nematodos, por ejemplo *Photorhabdus spp.* o *Xenorhabdus spp.*; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpión, toxinas de arácnidos, toxinas de avispa, u otras neurotoxinas específicas de insecto; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de *Streptomyces*, lectinas de plantas, tales como lectinas de guisante o

cebada; aglutininas; inhibidores de proteinasas, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, inhibidores de patatina, cistatina o papaína; proteínas inactivadoras de ribosomas (RIP), tales como ricina, RIP de maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas del metabolismo de esteroides, tales como 3-hidroxi-esteroide oxidasa, ecdisteroide-IDP-glicosil-transferasa, colesterol oxidasa, inhibidores de ecdisona o HMG-CoA-reductasa; 5 bloqueantes de canales iónicos, tales como bloqueantes de canales de sodio o calcio; hormona juvenil esterasa; receptores de hormona diurética (receptores de helicocinina); estilbena sintasa, bibencilo sintasa, quitinasas o glucanasas. En el contexto de la presente invención estas toxinas o proteínas insecticidas se entienden también expresamente como pretoxinas, proteínas híbridas, proteínas truncadas o modificadas de otro modo. Las proteínas híbridas se caracterizan por una nueva combinación de dominios proteicos (véase, por ejemplo el documento WO 10 02/015701). Se dan a conocer ejemplos adicionales de tales toxinas o plantas modificadas genéticamente que pueden sintetizar tales toxinas, por ejemplo, en los documentos EP-A 374 753, WO 93/007278, WO 95/34656, EP-A 427 529, EP-A 451 878, WO 03/18810 y WO 03/52073.

Los métodos para producir tales plantas modificadas genéticamente los conoce generalmente el experto en la técnica y se describen, por ejemplo en las publicaciones mencionadas anteriormente. Estas proteínas insecticidas 15 contenidas en las plantas modificadas genéticamente confieren a las plantas que producen estas proteínas protección frente a plagas perjudiciales de determinados grupos taxonómicos de insectos artrópodos, particularmente frente a escarabajos (*Coleoptera*), moscas (*Diptera*) y mariposas y polillas (*Lepidoptera*) y frente a nematodos parasitarios de plantas (*Nematoda*).

El término "plantas cultivadas" tal como se usa en el presente documento incluye además plantas que, mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, pueden sintetizar una o más proteínas para aumentar la resistencia o 20 tolerancia de estas plantas a patógenos bacterianos, víricos o fúngicos. Los ejemplos de tales proteínas son las denominadas "proteínas relacionadas con patogénesis" (proteínas PR, véase, por ejemplo el documento EP-A 392 225), genes de resistencia a enfermedades de plantas (por ejemplo variedades de patata, que expresan genes de resistencia que actúan contra *Phytophthora infestans* derivados de la patata silvestre mexicana *Solanum bulbocastanum*) o lisozima de T4 (por ejemplo variedades de patata que pueden sintetizar estas proteínas con 25 resistencia aumentada contra bacterias tales como *Erwinia amylovora*).

El término "plantas cultivadas" tal como se usa en el presente documento incluye además plantas que, mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, pueden sintetizar una o más proteínas para aumentar la productividad (por ejemplo, producción de biomasa, rendimiento de grano, contenido en almidón, contenido en aceite o contenido en 30 proteína), la tolerancia a la sequía, la salinidad u otros factores ambientales limitantes del crecimiento o la tolerancia a plagas y patógenos fúngicos, bacterianos o víricos de esas plantas.

El término "plantas cultivadas" tal como se usa en el presente documento incluye además plantas que contienen, mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, una cantidad modificada de sustancias de contenido, o nuevas 35 sustancias de contenido, específicamente para mejorar la nutrición humana o animal, por ejemplo cultivos oleosos que producen ácidos grasos omega 3 de cadena larga que promueven la salud o ácidos grasos omega-9 insaturados (por ejemplo colza de Nexera®).

El término "plantas cultivadas" tal como se usa en el presente documento incluye además plantas que contienen mediante el uso de técnicas de ADN recombinante una cantidad modificada de sustancias de contenido o nuevas 40 sustancias de contenido, específicamente para mejorar la producción de materias primas, por ejemplo patatas que producen cantidades aumentadas de amilopectina (por ejemplo patata Amflora®).

Los restos orgánicos mencionados en las definiciones anteriores de las variables son, como el término halógeno, términos colectivos para listados individuales de los miembros de grupo individuales. El prefijo C_x-C_y indica en cada caso el número posible de átomos de carbono en el grupo.

El término halógeno indica en cada caso flúor, bromo, cloro o yodo, en particular flúor, cloro o bromo.

El término "alquilo" tal como se usa en el presente documento y en los restos alquilo de alcoxilo, alquilcarbonilo, alquiltio, alquilsulfonilo, alquilsulfonilo y alcoxilalquilo indica en cada caso un grupo alquilo de cadena lineal o 45 ramificado que tiene habitualmente desde 1 hasta 10 átomos de carbono, frecuentemente desde 1 hasta 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono y en particular desde 1 hasta 3 átomos de carbono. Ejemplos de un grupo alquilo son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2- 50 dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, 1-metilhexilo, 2-metilhexilo, 3-metilhexilo, 4-metilhexilo, 5-metilhexilo, 1-etilpentilo, 2-etilpentilo, 3-etilpentilo, 1-propilpentilo, n-octilo, 1-metiloctilo, 2-metilheptilo, 1-etilhexilo, 2-etilhexilo, 1,2- 55 dimetilhexilo, 1-propilpentilo y 2-propilpentilo.

El término “haloalquilo C₁-C₁₀” tal como se usa en el presente documento, que también se expresa como “alquilo C₁-C₁₀ que puede estar sustituido por halógeno”, se refiere a grupos alquilo de cadena lineal o ramificados que tienen de 1 a 2 (“haloalquilo C₁-C₂”), de 1 a 4 (“haloalquilo C₁-C₄”), de 1 a 6 (“haloalquilo C₁-C₆”), de 1 a 8 (“haloalquilo C₁-C₈”) o de 1 a 10 (“haloalquilo C₁-C₁₀”) átomos de carbono (tal como se mencionó anteriormente), donde algunos o todos los átomos de hidrógeno en estos grupos se reemplazan por átomos de halógeno tal como se mencionó anteriormente: en particular haloalquilo C₁-C₂, tal como clorometilo, bromometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-cloroetilo, 1-bromoetilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo o 1,1,1-trifluoroprop-2-ilo. “Halometilo” es metilo en el que 1, 2 ó 3 de los átomos de hidrógeno se reemplazan por átomos de halógeno. Ejemplos son bromometilo, clorometilo, fluorometilo, diclorometilo, triclorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo y similares.

El término “alquileno” (o alcanodiilo) tal como se usa en el presente documento en cada caso indica un radical alquilo tal como se definió anteriormente, en el que un átomo de hidrógeno en cualquier posición de la estructura principal de carbono se reemplaza por un sitio de unión adicional, formando así un resto bivalente.

El término “alcoxilo C₁-C₂” es un grupo alquilo C₁-C₂, tal como se definió anteriormente, unido a través de un átomo de oxígeno. El término “alcoxilo C₁-C₄” es un grupo alquilo C₁-C₄, tal como se definió anteriormente, unido a través de un átomo de oxígeno. El término “alcoxilo C₁-C₆” es un grupo alquilo C₁-C₆, tal como se definió anteriormente, unido a través de un átomo de oxígeno. Alcoxilo C₁-C₂ es metoxilo o etoxilo. Alcoxilo C₁-C₄ es adicionalmente, por ejemplo, n-propoxilo, 1-metiletoxilo (isopropoxilo), butoxilo, 1-metilpropoxilo (sec-butoxilo), 2-metilpropoxilo (isobutoxilo) o 1,1-dimetiletoxilo (terc-butoxilo). Alcoxilo C₁-C₆ es adicionalmente, por ejemplo, pentoxilo, 1-metilbutoxilo, 2-metilbutoxilo, 3-metilbutoxilo, 1,1-dimetilpropoxilo, 1,2-dimetilpropoxilo, 2,2-dimetilpropoxilo, 1-etilpropoxilo, hexoxilo, 1-metilpentoxilo, 2-metilpentoxilo, 3-metilpentoxilo, 4-metilpentoxilo, 1,1-dimetilbutoxilo, 1,2-dimetilbutoxilo, 1,3-dimetilbutoxilo, 2,2-dimetilbutoxilo, 2,3-dimetilbutoxilo, 3,3-dimetilbutoxilo, 1-etilbutoxilo, 2-etilbutoxilo, 1,1,2-trimetilpropoxilo, 1,2,2-trimetilpropoxilo, 1-etil-1-metilpropoxilo o 1-etil-2-metilpropoxilo.

El término “cicloalquilo” tal como se usa en el presente documento y en los restos cicloalquilo de cicloalcoxilo y cicloalquilmetilo indica en cada caso un radical cicloalifático mono o bicíclico que tiene habitualmente desde 3 hasta 10 átomos de carbono o de 3 a 6 átomos de carbono, tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, biciclo[2.1.1]hexilo, biciclo[3.1.1]heptilo, biciclo[2.2.1]heptilo y biciclo[2.2.2]octilo.

El término “halocicloalquilo” tal como se usa en el presente documento y en los restos halocicloalquilo de halocicloalquilmetilo indica en cada caso un radical cicloalifático mono o bicíclico que tiene habitualmente desde 3 hasta 10 átomos de carbono o de 3 a 6 átomos de carbono, en el que al menos uno, por ejemplo 1, 2, 3, 4 ó 5 de los átomos de hidrógeno se reemplazan por halógeno, en particular por flúor, cloro o bromo. Ejemplos son 1- y 2-fluorociclopropilo, 1,2-, 2,2- y 2,3-difluorociclopropilo, 1,2,2-trifluorociclopropilo, 2,2,3,3-tetrafluorociclopropilo, 1- y 2-clorociclopropilo, 1,2-, 2,2- y 2,3-diclorociclopropilo, 1,2,2-triclorociclopropilo, 2,2,3,3-tetraclorociclopropilo, 1-, 2- y 3-fluorociclopropilo, 1,2-, 2,2-, 2,3-, 3,3-, 3,4-, 2,5-difluorociclopropilo, 1-, 2- y 3-clorociclopropilo, 1,2-, 2,2-, 2,3-, 3,3-, 3,4-, 2,5-diclorociclopropilo y similares.

El término “cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₃” se refiere a un grupo cicloalquilo C₃-C₆ tal como se definió anteriormente que se une al resto de la molécula a través de un grupo alquilo C₁-C₃, tal como se definió anteriormente. Ejemplos son ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclopropilpropilo, ciclobutilmetilo, ciclobutiletilo, ciclobutilpropilo, ciclopentilmetilo, ciclopentiletilo, ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, ciclohexiletilo, ciclohexilpropilo, y similares.

El término “cicloalquil C_n-C_m-alquilo C_o-C_p” o “cicloalquil-alquilo” tal como se usa en el presente documento y similares se refiere a un grupo cicloalquilo tal como se definió anteriormente que tiene de n a m átomos de carbono, que se une al resto de la molécula a través de un grupo alquilo tal como se definió anteriormente que tiene de o a p átomos de carbono.

El término “cicloalquenilo C_n-C_m” tal como se usa en el presente documento y similares se refiere a radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados monoinsaturados que tienen de n a m (por ejemplo de 2 a 4 (“alquenilo C₂-C₄”) o de 2 a 6 (“alquenilo C₂-C₆”) átomos de carbono y un doble enlace en cualquier posición.

El término “alcoxialquilo” tal como se usa en el presente documento se refiere a alquilo que comprende habitualmente de 1 a 4 átomos de carbono, en el que 1 carbono átomo porta un radical alcoxilo que comprende habitualmente de 1 a 10, en particular de 1 a 4, átomos de carbono tal como se definió anteriormente. Ejemplos son CH₂OCH₃, CH₂-OC₂H₅, n-propoximetilo, CH₂-OCH(CH₃)₂, n-butoximetilo, (1-metilpropoxi)-metilo, (2-metilpropoxi)metilo, CH₂-OC(CH₃)₃, 2-(metoxi)etilo, 2-(etoxi)etilo, 2-(n-propoxi)-etilo, 2-(1-metiletoxi)-etilo, 2-(n-butoxi)etilo, 2-(1-metilpropoxi)-etilo, 2-(2-metilpropoxi)-etilo, 2-(1,1-dimetiletoxi)-etilo, 2-(metoxi)-propilo, 2-(etoxi)-propilo, 2-(n-propoxi)-propilo, 2-(1-metiletoxi)-propilo, 2-(n-butoxi)-propilo, 2-(1-metilpropoxi)-propilo, 2-(2-metilpropoxi)-propilo, 2-(1,1-dimetiletoxi)-propilo, 3-(metoxi)-propilo, 3-(etoxi)-propilo, 3-(n-propoxi)-propilo, 3-(1-metiletoxi)-propilo, 3-(n-butoxi)-propilo, 3-(1-metilpropoxi)-propilo, 3-(2-metilpropoxi)-propilo, 3-(1,1-dimetiletoxi)-propilo, 2-(metoxi)-butilo, 2-

(etoxi)-butilo, 2-(n-propoxi)-butilo, 2-(1-metiletoxi)-butilo, 2-(n-butoxi)-butilo, 2-(1-metilpropoxi)-butilo, 2-(2-metilpropoxi)-butilo, 2-(1,1-dimetiletoxi)-butilo, 3-(metoxi)-butilo, 3-(etoxi)-butilo, 3-(n-propoxi)-butilo, 3-(1-metiletoxi)-butilo, 3-(n-butoxi)-butilo, 3-(1-metilpropoxi)-butilo, 3-(2-metilpropoxi)-butilo, 3-(1,1-dimetiletoxi)-butilo, 4-(metoxi)-butilo, 4-(etoxi)-butilo, 4-(n-propoxi)-butilo, 4-(1-metiletoxi)-butilo, 4-(n-butoxi)-butilo, 4-(1-metilpropoxi)-butilo, 4-(2-metilpropoxi)-butilo, 4-(1,1-dimetiletoxi)-butilo y similares.

El término "heterociclilo" incluye en general radicales heterocíclicos monocíclicos de 5, 6, 7 u 8 miembros y radicales heterocíclicos bicíclicos de 8 a 10 miembros, pudiendo estar los radicales mono y bicíclicos saturados, parcialmente insaturados o insaturados. Los radicales heterocíclicos mono y bicíclicos comprenden habitualmente 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos seleccionados de N, O y S como miembros de anillo.

Ejemplos de radicales heterocíclicos saturados o insaturados de 5 o 6 miembros comprenden anillos heterocíclicos no aromáticos saturados o insaturados, tales como pirrolidinilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolinilo, pirazolinilo, imidazolinilo, tetrahydrofuranilo, dihydrofuranilo, 1,3-dioxolanilo, dioxolenilo, tiolanilo, dihydrotienilo, oxazolidinilo, isoxazolidinilo, oxazolinilo, isoxazolinilo, tiazolinilo, isotiazolinilo, tiazolidinilo, isotiazolidinilo, oxatiolanilo, piperidinilo, piperazinilo, piranilo, pirazolidinilo, dihydropiranilo, tetrahydropiranilo, 1,3- y 1,4-dioxanilo, tiopiranilo, dihydrotiopiranilo, tetrahydrotiopiranilo, morflinilo, tiazinilo y similares. Ejemplos para anillo heterocíclico que comprenden también 1 ó 2 grupos carbonilo como miembros de anillo comprenden pirrolidin-2-onilo, pirrolidin-2,5-dionilo, imidazolidin-2-onilo, oxazolidin-2-onilo, tiazolidin-2-onilo y similares.

El término "heterocicilalquilo" se refiere a heterociclilo, tal como se definió anteriormente, que se une a través de un grupo alquilo, en particular un grupo metilo (= heterocicilmetilo o hetarilmetilo, respectivamente), al resto de la molécula.

La siguiente notación para un grupo sustituyente se define tal como sigue cuando se usa en el texto:

Me = metilo, Et = etilo, Pr = propilo, i-Pr = isopropilo, Bu = n-butilo, i-Bu = isobutilo, s-Bu = sec-butilo, t-Bu = terc-butilo, c-Pr = ciclopropilo, Pen = pentilo, c-Pen = ciclopentilo, c-Hex = ciclohexilo, Ac = acetilo, Ph = fenilo.

Además y si está presente, la notación mencionada a continuación indica por ejemplo dicho significado de cada uno: 5-CF₃ es un sustituyente de trifluorometilo en la posición 5; 3-Cl-5-CF₃ es un átomo de cloro en la posición 3 y un sustituyente de trifluorometilo en la posición 5; 2,6-(Cl)₂ es un sustituyente de átomo de cloro en las posiciones 2 y 6.

Las observaciones realizadas a continuación en cuanto a las realizaciones preferidas de las variables (sustituyentes) de los compuestos de fórmula I son válidas por sí mismas así como preferiblemente en combinación entre sí.

Las observaciones realizadas a continuación con respecto a las realizaciones preferidas de las variables son válidas además con respecto a los compuestos de fórmula I así como con respecto a los usos y métodos según la invención y la composición según la presente invención.

La invención se refiere a los compuestos de piridazina de fórmula I, o sus sales agrícola o veterinariamente aceptables, N-óxidos, enantiómeros y diastereómeros de los mismos y a los métodos de aplicación de tales compuestos.

Una realización preferida de la invención se refiere a compuestos de piridazina de fórmula I, o a sus sales agrícola o veterinariamente aceptables, N-óxidos, y a los métodos de aplicación de tales compuestos, en la que A es un radical A1.

Entre los compuestos de fórmula I, en la que A es A1, R^A se selecciona de hidrógeno, halógeno, NO₂, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ y halocicloalquilo C₃-C₆. Más particularmente R^A es hidrógeno, alquilo C₁-C₂ o haloalquilo C₁-C₂.

En los compuestos en los que A es A1, R^N se selecciona de alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ alquilo C₁-C₄, heterocicilalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄ y CN-alquilo C₁-C₄.

En particular R^N si está presente es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₂-C₄. Además en particular, R^N si está presente es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄. Más preferiblemente R^N si está presente es alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄.

Ejemplos de radicales A1 adecuados son los radicales numerados de A1.O1 a A1.O13 en los que Z es O y R^A se representa por cada línea de la siguiente tabla A:

ES 2 573 793 T3

Tabla A:

N.º	Z	R ^A
A1-O1	O	H
A1-O2	O	CH ₃
A1-O3	O	CH ₂ CH ₃
A1-O4	O	CH ₂ CH ₂ CH ₃
A1-O5	O	c-Pr
A1-O6	O	CF ₃
A1-O7	O	CHF ₂
A1-O8	O	CHFCH ₃
A1-O9	O	CN
A1-O10	O	F
A1-O11	O	Cl
A1-O12	O	Br
A1-O13	O	NO ₂

De manera análoga a los radicales enumerados anteriormente de A1.O1 a A1.O13 son los radicales numerados de A1.S1 a A1.S13 en los que Z en lugar de O es S y R^A se representa por cada línea de la tabla A anterior.

- 5 De manera análoga a los radicales enumerados anteriormente de A1.O1 a A1.O13 son los radicales numerados de A1.1 N1 a A1.26N13 en los que Z en lugar de O es NR^N, representándose R^A por cada línea en la tabla N siguiente y representándose R^A por cada línea de la tabla A anterior.

Tabla N:

N.º	Radical R ^N
N-1	CH ₃
N-2	CH ₂ OCH ₃
N-3	CH ₂ OCH ₂ CH ₃
N-4	CH ₂ CH ₃
N-5	CH ₂ CH ₂ CH ₃
N-6	CH(CH ₃) ₂
N-7	CH ₂ CH(CH ₂ CH ₂)
N-8	CH ₂ CF ₃
N-9	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
N-10	C(CH ₃) ₃
N-11	CH ₂ F
N-12	CHF ₂
N-13	CF ₃
N-14	CH ₂ CHF ₂
N-15	CH ₂ Cl
N-16	CHCl ₂
N-17	CCl ₃
N-18	CH ₂ CHCl ₂
N-19	CH ₂ CCl ₃
N-20	CH ₂ CH(CH ₃) ₂
N-21	CH ₂ CH ₂ OCH ₃
N-22	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃
N-23	tetrahidrofuran-2-il-metilo
N-24	tetrahidrofuran-3-il-metilo
N-25	[1,3]dioxolan-2-il-metilo
N-26	[1,3]dioxolan-4-il-metilo

- 10 Una realización adicional de la invención se refiere a compuestos de piridazina de fórmula I, a sus sales agrícola o veterinariamente aceptables, y N-óxidos de los mismos, y a los métodos de aplicación de tales compuestos, en la que A es un radical A2.

Entre los compuestos de fórmula I, en la que A es A2, se da preferencia a aquellos compuestos, en los que R^A y R^N tiene el mismo significado definido para las preferencias en los compuestos preferidos enumerados anteriormente de en los que A es un radical A1.

Ejemplos de radicales A2 adecuados son en analogía a los radicales enumerados anteriormente de A1.O1 a A1.O13 los radicales A2 numerados de A2.O1 a A2.O13 en los que Z es O y R^A se representa por cada línea de la tabla A anterior.

5 Ejemplos adicionales de radicales A2 son en analogía a los radicales enumerados anteriormente de A1.S1 a A1.S13 los radicales A2 numerados de A2.S1 a A2.S13 en los que Z es S y R^A se representa por cada línea de la tabla A anterior.

Ejemplos adicionales de radicales A2 son en analogía a los radicales enumerados anteriormente de A1.1N1 a A1.26N13 los radicales A2 numerados de A2.1N1 a A2.26N13 en los que Z es NR^N representándose R^A por cada línea de la tabla N anterior y R^A se representa por cada línea de la tabla A anterior.

10 Una realización adicional de la invención se refiere a compuestos de piridazina de fórmula I, a las sales agrícola o veterinariamente aceptables, y N-óxidos de los mismos, y a los métodos de aplicación de tales compuestos, en la que A es un radical A3.

15 Entre los compuestos de fórmula I, en la que A es A3, se da preferencia a aquellos compuestos, en los que R^A y R^N tienen el mismo significado definido para las preferencias en los compuestos preferidos enumerados anteriormente de en los que A es un radical A1.

Ejemplos de radicales A3 adecuados son en analogía a los radicales enumerados anteriormente de A1.O1 a A1.O13 los radicales A3 numerados de A3.O1 a A3.O13 en los que Z es O y R^A se representa por cada línea de la tabla A anterior.

20 Ejemplos adicionales de radicales A3 son en analogía a los radicales enumerados anteriormente de A1.S1 a A1.S13 los radicales A3 enumerados de A3.S1 a A3.S13 en los que Z es S y R^A se representa por cada línea de la tabla A anterior.

Ejemplos adicionales de radicales A3 son en analogía a los radicales enumerados anteriormente de A1.1N1 a A1.26N13 los radicales A3 numerados de A3.1N1 a A3.26N13 en los que Z es NR^N representándose R^N por cada línea de la tabla N anterior y R^A se representa por cada línea de la tabla A anterior.

25 Los radicales R¹ de compuestos tal como se define en la presente invención se seleccionan de hidrógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ y alquilen C₁-C₃-O-alquilo C₁-C₃.

Radicales R¹ más preferidos adicionales de compuestos tal como se define en la presente invención son los radicales R¹ seleccionados de hidrógeno y metilo.

La realización particularmente preferida de la invención se refiere a compuestos de fórmula I en la que

30 A es un radical, tal como se definió anteriormente para los compuestos preferidos de fórmula (I);

R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alquilen C₁-C₃-O-alquilo C₁-C₃, lo más preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo;

R¹ se representa además lo más preferiblemente por cada línea individual (de 1 a 16) de la tabla B a continuación;

Tabla B:

N.º	R ¹
B-1	Me
B-2	CH ₂ CH ₃
B-3	propilo
B-4	iso-propilo
B-5	butilo
B-6	iso-butilo
B-7	terc-butilo
B-8	CH ₂ CH ₂ F
B-9	CH ₂ CH ₂ Cl
B-10	CH ₂ CH ₂ Br
B-11	CH ₂ CHF ₂
B-12	CH ₂ CHCl ₂
B-13	CH ₂ CHBr ₂

N.º	R ¹
B-14	CH ₂ CF ₃
B-15	CH ₂ OCH ₃
B-16	CH ₂ OCH ₂ CH ₃

La realización particularmente preferida de la invención se refiere a compuestos de fórmula I y a las sales agrícola o veterinariamente aceptables, y N-óxidos de los mismos en la que A es un radical A1, en el que R^A tiene los significados preferidos, en particular un radical oxadiazol de las fórmulas de A1.O1 a A1.O13, en la que R¹ es tal como se definió anteriormente.

- 5 Ejemplos de compuestos de esta realización particularmente preferida son los compuestos facilitados en la siguiente tabla 1:

Tabla 1: Compuestos de fórmula I, en la que R¹ es hidrógeno y en la que A se selecciona de los radicales de A1.O1 a A1.O13.

- 10 Ejemplos adicionales de compuestos de esta realización particularmente preferida son en analogía a los compuestos enumerados en la tabla 1 los compuestos en los que R¹ es un radical representado por cada línea individual (de 1 a 16) de la tabla B anterior.

Un realización particularmente preferida de la invención se refiere a compuestos de fórmula I y a las sales agrícola o veterinariamente aceptables, y N-óxidos de los mismos, en la que

- 15 A es un radical A1, tal como se define en el presente documento, en particular un radical A1, en el que R^A tiene los significados preferidos, en particular un radical tiadiazol de las fórmulas de A1.S1 a A1.S13;

R¹ es tal como se definió anteriormente.

Ejemplos de compuestos de esta realización particularmente preferida son los compuestos facilitados en la siguiente tabla 2:

- 20 Tabla 2: Compuestos de fórmula I, en la que R¹ es hidrógeno y en la que A se selecciona de los radicales de A1.S1 a A1.S13.

Ejemplos adicionales de compuestos de esta realización particularmente preferida son en analogía a los compuestos enumerados en la tabla 2 los compuestos en los que R¹ es un radical representado por cada línea individual (de 1 a 16) de la tabla B anterior.

- 25 La realización particularmente preferida de la invención se refiere a compuestos de fórmula I y a las sales agrícola o veterinariamente aceptables, y N-óxidos de los mismos, en la que

A es un radical A1, tal como se define en el presente documento, en particular un radical A1, en el que R^A tiene los significados preferidos, en particular un radical triazol de las fórmulas de A1.1N1 a A1.26N13;

R¹ es tal como se definió anteriormente.

- 30 Ejemplos de compuestos de esta realización particularmente preferida son los compuestos facilitados en la siguiente tabla 3:

Tabla 3: Compuestos de fórmula I en la que R¹ es hidrógeno y en la que A se selecciona de los radicales de A1.1N1 a A1.26N13.

- 35 Ejemplos adicionales de compuestos de esta realización particularmente preferida son en analogía a los compuestos enumerados en la tabla 3 los compuestos en los que R¹ es un radical representado por cada línea individual (de 1 a 16) de la tabla B anterior.

La realización particularmente preferida de la invención se refiere a compuestos de fórmula I y a las sales agrícola o veterinariamente aceptables, y N-óxidos de los mismos, en la que

A es un radical A2, tal como se define en el presente documento, en particular un radical A2, en el que R^A tiene los significados preferidos, en particular un radical oxadiazol de las fórmulas de A2.O1 a A2.O13;

- 40 R¹ es tal como se definió anteriormente.

Ejemplos de compuestos de esta realización particularmente preferida son los compuestos facilitados en la siguiente tabla 4:

Tabla 4: Compuestos de fórmula I en la que R^1 es hidrógeno y en la que A se selecciona de los radicales de A2.O1 a A2.O13.

- 5 Ejemplos adicionales de compuestos de esta realización particularmente preferida son en analogía a los compuestos enumerados en la tabla 4 los compuestos en los que R^1 es un radical representado por cada línea individual (de 1 a 16) de la tabla B anterior.

La realización particularmente preferida de la invención se refiere a compuestos de fórmula I y a las sales agrícola o veterinariamente aceptables y N-óxidos de los mismos, en la que

- 10 A es un radical A2, tal como se define en el presente documento, en particular un radical A2, en el que R^A tiene los significados preferidos, en particular un radical tiadiazol de las fórmulas de A2.S1 a A2.S13;

R^1 es tal como se definió anteriormente.

Ejemplos de compuestos de esta realización particularmente preferida son los compuestos facilitados en la siguiente tabla 5:

- 15 Tabla 5: Compuestos de fórmula I en la que R^1 es hidrógeno y en la que A se selecciona de los radicales de A2.S1 a A2.S13.

Ejemplos adicionales de compuestos de esta realización particularmente preferida son en analogía a los compuestos enumerados en la tabla 5 los compuestos en los que R^1 es un radical representado por cada línea individual (de 1 a 16) de la tabla B anterior.

- 20 La realización particularmente preferida de la invención se refiere a compuestos de fórmula I y a las sales agrícola o veterinariamente aceptables, y N-óxidos de los mismos, en la que

A es un radical A2, tal como se define en el presente documento, en particular un radical A2, en el que R^A tiene los significados preferidos, en particular un radical triazol de las fórmulas de A1.1N1 a A1.26N13;

R^1 es tal como se definió anteriormente.

- 25 Ejemplos de compuestos de esta realización particularmente preferida son los compuestos facilitados en la siguiente tabla 6:

Tabla 6: Compuestos de fórmula I en la que R^1 es hidrógeno y en la que A se selecciona de los radicales de A2.1N1 a A2.26N13.

- 30 Ejemplos adicionales de compuestos de esta realización particularmente preferida son en analogía a los compuestos enumerados en la tabla 6 los compuestos en los que R^1 es un radical representado por cada línea individual (de 1 a 16) de la tabla B anterior.

Una realización particularmente preferida de la invención se refiere a compuestos de fórmula I y a las sales agrícola o veterinariamente aceptables, y N-óxidos de los mismos, en la que

- 35 A es un radical A3, tal como se define en el presente documento, en particular un radical A3, en el que R^A tiene los significados preferidos, en particular un radical oxadiazol de las fórmulas de A3.O1 a A3.O13;

R^1 es tal como se definió anteriormente.

Ejemplos de compuestos de esta realización particularmente preferida son los compuestos facilitados en la siguiente tabla 7:

- 40 Tabla 7: Compuestos de fórmula I en la que R^1 es hidrógeno y en la que A se selecciona de los radicales de A3.O1 a A3.O13.

Ejemplos adicionales de compuestos de esta realización particularmente preferida son en analogía a los compuestos enumerados en la tabla 7 los compuestos en los que R^1 es un radical representado por cada línea individual (de 1 a 16) de la tabla B anterior.

La realización particularmente preferida de la invención se refiere a compuestos de fórmula I y a las sales agrícola o veterinariamente aceptables, y N-óxidos de los mismos, en la que

A es un radical A3, tal como se define en el presente documento, en particular un radical A3, en el que R^A tiene los significados preferidos, en particular un radical tiadiazol de las fórmulas de A3.S1 a A3.S13;

5 R¹ es tal como se definió anteriormente.

Ejemplos de compuestos de esta realización particularmente preferida son los compuestos facilitados en la siguiente tabla 8:

Tabla 8: Compuestos de fórmula I en la que R¹ es hidrógeno y en la que A se selecciona de los radicales de A3.S1 a A3.S13.

10 Ejemplos adicionales de compuestos de esta realización particularmente preferida son en analogía a los compuestos enumerados en la tabla 8 los compuestos en los que R¹ es un radical representado por cada línea individual (de 1 a 16) de la tabla B anterior.

La realización particularmente preferida de la invención se refiere a compuestos de fórmula I y a las sales agrícola o veterinariamente aceptables, y N-óxidos de los mismos, en la que

15 A es un radical A3, tal como se define en el presente documento, en particular un radical A3, en el que R^A tiene los significados preferidos, en particular un radical triazol de las fórmulas de A3.1 N1 a A3.26N13;

R¹ es tal como se definió anteriormente.

Ejemplos de compuestos de esta realización particularmente preferida son los compuestos facilitados en la siguiente tabla 9:

20 Tabla 9: Compuestos de fórmula I en la que R¹ es hidrógeno y en la que A se selecciona de los radicales de A3.1N1 a A3.26N13.

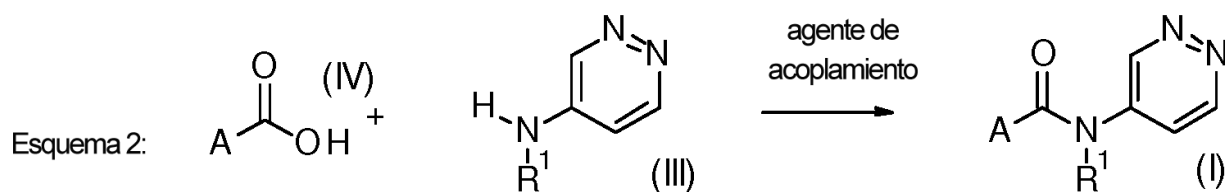
Ejemplos adicionales de compuestos de esta realización particularmente preferida son en analogía a los compuestos enumerados en la tabla 9 los compuestos en los que R¹ es un radical representado por cada línea individual (de 1 a 16) de la tabla B anterior.

25 Los compuestos de fórmula I pueden prepararse por ejemplo según el método representado en el esquema 1 haciendo reaccionar un derivado de ácido oxadiazol-, tiadiazol- o triazol-carboxílico II' activado con una 4-aminopiridazina, compuesto III (véase, por ejemplo Houben-Weyl: "Methoden der organ. Chemie" [Methods of Organic Chemistry], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York 1985, volumen E5, págs. 941-1045). Los derivados de ácido oxadiazol-, tiadiazol- o triazol-carboxílico II' activados son, por ejemplo, haluros de acilo, ésteres activados, anhídridos, azidas de acilo, en los que X es por ejemplo cloro, flúor, bromo, para-nitrofenoxilo, pentafluorofenoxilo, N-hidroxisuccinimidas, hidroxibenzotriazol-1-ilo. En el esquema 1, los radicales A y R¹ tienen los significados mencionados anteriormente y en particular los significados mencionados como preferidos.

30

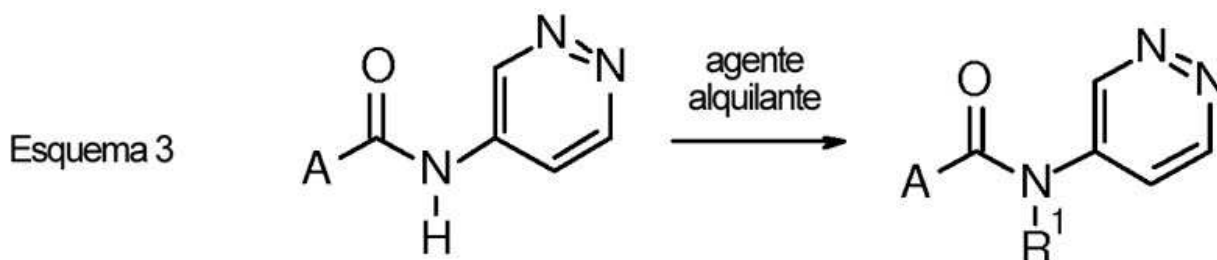


35 Los compuestos de fórmula I pueden prepararse también, por ejemplo, haciendo reaccionar el ácido oxadiazol-, tiadiazol- o triazol-carboxílico IV y el compuesto III de 4-aminopiridazina, en presencia de un agente de acoplamiento según el esquema 2. En el esquema 2, los radicales A tienen el significado facilitado anteriormente y en particular los significados facilitados como preferidos.



Agentes de acoplamiento adecuados son, por ejemplo: agentes de acoplamiento basados en carbodiimidas, por ejemplo N,N'-diciclohexilcarbodiimida [J.C. Sheehan, G.P. Hess, J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 1067], N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida; agentes de acoplamiento que forman anhídridos mixtos con ésteres carbónicos, por ejemplo 2-etoxi-1-etoxicarbonil-1,2-dihidroquinolina [B. Belleau, G. Malek, J. Amer. Chem. Soc. 1968, 90, 1651], 2-isobutiloxi-1-isobutiloxycarbonil-1,2-dihidroquinolina [Y. Kiso, H. Yajima, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 942]; agentes de acoplamiento basados en sales de fosfonio, por ejemplo hexafluorofosfato de (benzotriazol-1-iloxi)tris(dimetilamino)fosfonio [B. Castro, J.R. Domoy, G. Evin, C. Selve, Tetrahedron Lett. 1975, 14, 1219], hexafluorofosfato de (benzotriazol-1-il-oxi)tripirrolidinofosfonio [J. Coste *et al.*, Tetrahedron Lett. 1990, 31, 205]; agentes de acoplamiento basados en sales de uronio o que tienen una estructura de N-óxido de guanidinio, por ejemplo hexafluorofosfato de N,N,N',N'-tetrametil-O-(1H-benzotriazol-1-il)uronio [R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillissen, Tetrahedron Lett. 1989, 30, 1927], tetrafluoroborato de N,N,N',N'-tetrametil-O-(benzotriazol-1-il)uronio, hexafluorofosfato de (benzotriazol-1-iloxi)dipiperidinocarbenio [S. Chen, J. Xu, Tetrahedron Lett. 1992, 33, 647]; agentes de acoplamiento que forman cloruros de ácido, por ejemplo cloruro de bis-(2-oxo-oxazolidinil)fosfínico [J. Diago-Mesequer, Synthesis 1980, 547].

Los compuestos de fórmula I y R¹ es diferente de hidrógeno pueden prepararse también mediante alquilación de las amidas I (en las que R¹ es hidrógeno y que pueden obtenerse según el esquema 1 ó 2) usando agentes alquilantes adecuados en presencia de bases.



Los ácidos oxadiazol-, tiadiazol- o triazol-carboxílicos IV y sus derivados activados II' así como los compuestos de 4-aminopiridazina III se conocen en la técnica o están disponibles comercialmente o pueden prepararse mediante métodos conocidos a partir de la bibliografía.

Pueden prepararse N-óxidos de los compuestos de fórmula I mediante oxidación de compuestos I, según métodos convencionales de preparación de N-óxidos heteroaromáticos, por ejemplo mediante el método descrito por C. Botteghi *et al.* en Journal of Organometallic Chemistry 1989, 370, 17-31.

Como norma, los compuestos de fórmula I pueden prepararse mediante los métodos descritos anteriormente. Si no pueden prepararse compuestos individuales a través de las rutas descritas anteriormente, pueden prepararse por derivatización de otros compuestos I o por modificaciones habituales de las rutas de síntesis descritas. Por ejemplo, en casos individuales, determinados compuestos I pueden prepararse ventajosamente a partir de otros compuestos I mediante hidrólisis de éster, amidación, esterificación, escisión de éter, olefinación, reducción, oxidación y similares.

Las mezclas de reacción se tratan de la manera habitual, por ejemplo mezclando con agua, separando las fases y, si resulta apropiado, purificando los productos brutos mediante cromatografía, por ejemplo sobre alúmina o sobre gel de sílice. Algunos de los productos intermedios y los productos finales pueden obtenerse en forma de aceites viscosos incoloros o marrones pálidos que se liberan o purifican de componentes volátiles a presión reducida y a una temperatura moderadamente elevada. Si los productos intermedios y los productos finales se obtienen como sólidos, pueden purificarse mediante recristalización o trituración.

Debido a su excelente actividad, los compuestos de fórmula general I pueden usarse para controlar plagas de invertebrados.

Por consiguiente, la presente invención proporciona también un método no terapéutico para controlar plagas de invertebrados método que comprende tratar las plagas, su suministro de alimento, su hábitat o su terreno de reproducción o una planta cultivada, materiales de propagación de plantas (tales como semilla), suelo, zona,

material o entorno en el que las plagas están creciendo o pueden crecer, o los materiales, plantas cultivadas, semilla, suelos, superficies o espacios que van a protegerse del ataque o infestación por plagas con una cantidad eficaz como pesticida de un compuesto de fórmula (I) o una sal o N-óxido del mismo.

5 La presente invención proporciona también un método para proteger material de propagación de plantas (tal como semillas) y la planta que crece a partir del mismo, preferiblemente de ataque o infestación de plagas de invertebrados, y comprende tratar el material de propagación de plantas (tal como semillas) con una cantidad eficaz como pesticida de un compuesto de fórmula (I) o una sal agrícolamente aceptable o N-óxido del mismo tal como se definió anteriormente o con una cantidad eficaz como pesticida de una composición agrícola tal como se definió anteriormente y a continuación. El método de la invención no se limita a la protección del “sustrato” (planta, 10 materiales de propagación de plantas, material de suelo, etc.) que se ha tratado según la invención, sino que también tiene un efecto preventivo, por tanto, por ejemplo, según la protección a una planta que crece a partir de materiales de propagación de plantas (tales como semillas) tratados, no habiéndose tratado la propia planta.

15 En el sentido de la presente invención, “plagas de invertebrados” se selecciona preferiblemente de artrópodos y nematodos, más preferiblemente de insectos, arácnidos y nematodos perjudiciales, e incluso más preferiblemente de insectos, ácaros y nematodos. En el sentido de la presente invención, “plagas de invertebrados” son lo más preferiblemente insectos preferiblemente insectos del orden *Homoptera*.

Los compuestos de fórmula I y las composiciones de pesticida que los comprenden son agentes eficaces para controlar plagas de artrópodos y nematodos. Plagas de invertebrados controladas por los compuestos de fórmula I incluyen por ejemplo

20 insectos del orden de lepidópteros (*Lepidoptera*), por ejemplo *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hiphantria cunea*, *Hiponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Philocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathipena scabra*, *Plutella xilostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusiani* y *Zeiraphera canadensis*;

35 escarabajos (*Coleoptera*), por ejemplo *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica 12 punctata*, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hilobius abietis*, *Hipera brunneipennis*, *Hipera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Melanotus communis*, *Meligetes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Ortiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phillophaga sp.*, *Phillopertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Sitona lineatus* y *Sitophilus granaria*;

45 dípteros (*Diptera*), por ejemplo *Aedes aegypti*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Contarinia sorghicola*, *Cordilobia anthropophaga*, *Culex pipiens*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hilemyia platura*, *Hipoderma lineata*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mayetiola destructor*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Tabanus bovinus*, *Tipula oleracea* y *Tipula paludosa*;

trips (*Thysanoptera*), por ejemplo *Dichromothrips corbetti*, *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* y *Thrips tabaci*;

55 himenópteros (*Hymenoptera*), por ejemplo *Athalia rosae*, *Atta cephalotes*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata* y *Solenopsis invicta*;

heterópteros (*Heteroptera*), por ejemplo *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phillopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* y *Thyanta perditor*;

5 homópteros (*Homoptera*), por ejemplo *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Bemisia argentifolii*, *Bemisia tabaci*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosiphia gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmanniana*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis piri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*,
10 *Hiperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pirarius*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus persicae*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psilla mali*, *Psilla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Sogatella furcifera*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiand*, y *Viteus vitifolii*;

15 termitas (*Isoptera*), por ejemplo *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus* y *Termes natalensis*;

20 ortópteros (*Orthoptera*), por ejemplo *Acheta domestica*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Forficula auricularia*, *Grillotalpa grillotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melano-plus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Periplaneta americana*, *Schistocerca ameri-cana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* y *Tachycines asynamorus*;

25 *Arachnoidea*, tal como arácnidos (*Acarina*), por ejemplo de las familias *Argasidae*, *Ixodidae* y *Sarcoptidae*, tal como *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, y *Eriophyidae spp.* tal como *Aculus schlechtendali*, *Philocoptrata oleivora* y *Eriophyes sheldoni*; *Tarsonemidae spp.* tal como *Phytonemus pallidus* y *Poliphagotarsonemus latus*; *Tenuipalpidae spp.* tal como *Brevipalpus phoenicis*; *Tetranychidae spp.* tal como *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, y *oligonychus pratensis*;

30 sifonápteros, por ejemplo *Xenopsilla cheopsis*, *Ceratophyllus spp.*

Las composiciones y compuestos de fórmula I son útiles para el control de nematodos, especialmente nematodos parásitos de plantas tales como nematodos de nódulos radiculares, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, y otras especies de *Meloidogyne*;

35 nematodos formadores de quistes, *Globodera rostochiensis* y otras especies de *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii* y otras especies de *Heterodera*; nematodos de agalla de semilla, especies de *Anguina*; nematodos de tallo y foliares, especies de *Aphelenchoides*; nematodos de aguijón, *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nematodos del pino, *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de *Bursaphelenchus*; nematodos anulares, especies de *Criconema*, especies de *Criconemella*,
40 especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconema*; nematodos de tallo y bulbo, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otras especies de *Ditylenchus*; nematodos de punzón, especies de *Dolichodorus*; nematodos espirales, *Helicotylenchus multicinctus* y otras especies de *Helicotylenchus*; nematodos de vaina y pseudo-vaina, especies de *Hemicycliophora* y especies de *Hemicriconemoides*; especies de *Hirshmanniella*; nematodos de lanza, especies de *Hoploaimus*; falsos nematodos de nódulos radiculares, especies de *Nacobbus*; nematodos de aguja,
45 *Longidorus elongatus* y otras especies de *Longidorus*; nematodos alfiler, especies de *Paratylenchus*; nematodos lesionadores, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de *Pratylenchus*; nematodos excavadores, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nematodos reniformes, *Rotylenchus robustus* y otras especies de *Rotylenchus*; especies de *Scutellonema*; nematodos de raíz gruesa, *Trichodorus primitivus* y otras especies de *Trichodorus*, especies de *Paratrichodorus*; nematodos del raquitismo, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tylenchorhynchus*; nematodos de cítricos, especies de *Tylenchulus*; nematodos daga, especies de *Xiphinema* y otras especies de nematodos parásitos de plantas.

55 En una realización preferida de la invención los compuestos de fórmula I se usan para controlar insectos o arácnidos, en particular insectos de los órdenes *Lepidoptera*, *Coleoptera*, *Thysanoptera* y *Homoptera* y arácnidos del orden *Acarina*. Los compuestos de fórmula I según la presente invención son particularmente útiles para controlar insectos del orden *Thysanoptera* y *Homoptera*.

Los compuestos de fórmula I o las composiciones de pesticida que los comprenden pueden usarse para proteger a plantas y cultivos en crecimiento del ataque o infestación por plagas de invertebrados, especialmente insectos, ácaros o arácnidos, poniendo en contacto de la planta/cultivo con una cantidad eficaz como pesticida de compuestos de fórmula I. El término "cultivo" se refiere tanto a cultivos en crecimiento como recolectados.

- 5 Los compuestos de fórmula I pueden convertirse en las formulaciones habituales, por ejemplo disoluciones, emulsiones, suspensiones, polvos finos, polvos, pastas y gránulos. La forma de uso depende del fin particular pretendido; en cada caso, debe garantizar una distribución fina y uniforme del compuesto según la invención.

Las formulaciones se preparan de manera conocida (véanse, por ejemplo, para revisión los documentos US 3.060.084, EP-A 707.445 (para concentrados líquidos), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, 4 de diciembre de 1967, 147-48, "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 4ª Ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1963, páginas 8-57 y siguiente, los documentos WO 91/13546, US 472714, US 4.144.050, US 3.920.442, US 5.180.587, US 5.232.701, US 5.208.030, GB 2.095.558, US 3.299566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, Hance *et al.*, Weed Control Handbook, 8ª Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 y Mollet, H., Grubemann, A., Formulation Technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Alemania), 2001, 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8), por ejemplo extendiendo el compuesto activo con agentes auxiliares adecuados para la formulación de productos agroquímicos, tales como disolventes y/o portadores, si se desea emulsionantes, tensioactivos y dispersantes, conservantes, agentes antiespumantes, agentes anticongelantes, para formulación de tratamiento de semillas, también opcionalmente colorantes y/o aglutinantes y/o agentes gelificantes.

20 Ejemplos de disolventes adecuados son agua, disolventes aromáticos (por ejemplo, productos Solvesso, xileno), parafinas (por ejemplo, fracciones de aceite mineral), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol, pentanol, alcohol bencílico), cetonas (por ejemplo, ciclohexanona, gamma-butirolactona), pirrolidonas (N-metilpirrolidona [NMP], N-octilpirrolidona [NOP]), acetatos (diacetato de glicol), glicoles, dimetilamidas de ácidos grasos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos. En principio, pueden usarse también mezclas de disolventes.

25 Emulsionantes adecuados son emulsionantes no iónicos y aniónicos (por ejemplo éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, alquilsulfonatos y arilsulfonatos).

Ejemplos de dispersantes son aguas residuales de lignina-sulfito y metilcelulosa. Tensioactivos adecuados usados son sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y amonio de ácido lignosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido dibutilnaftalenosulfónico, alquilarilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilsulfonatos, sulfatos de alcoholes grasos, ácidos grasos y glicol éteres de alcoholes grasos sulfatados, además condensados de naftaleno sulfonado y derivados de naftaleno con formaldehído, condensados de naftaleno o de ácido naftalenosulfónico con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenol éter, isoctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, alquifenolpoliglicol éteres, tributilfenilpoliglicol éter, triestearilfenilpoliglicol éter, alquilaril poliéter alcoholes, condensados de alcoholes y alcoholes grasos con óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietilén alquil éteres, polioxipropileno etoxilado, poliglicol éter acetal de alcohol láurico, ésteres de sorbitol, aguas de desecho de lignosulfito y metilcelulosa.

30 Sustancias que son adecuadas para la preparación de disoluciones, emulsiones, pastas o dispersiones oleosas directamente pulverizables son fracciones de aceite mineral de punto de ebullición de medio a alto, tales como queroseno o gasóleo, además aceites de alquitrán de hulla y aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados o sus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, isoforona, disolventes altamente polares, por ejemplo, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona o agua.

También pueden añadirse a la formulación agentes anticongelantes tales como glicerina, etilenglicol, propilenglicol y bactericidas.

45 Agentes antiespumantes adecuados son, por ejemplo, agentes antiespumantes basados en estearato de silicio o magnesio.

Un conservante adecuado es por ejemplo diclorofeno.

Las formulaciones de tratamiento de semillas pueden comprender adicionalmente aglutinantes y opcionalmente colorantes.

50 Pueden añadirse aglutinantes para mejorar la adhesión de los materiales activos sobre las semillas tras el tratamiento. Son aglutinantes adecuados copolímeros de bloque, tensioactivos de OE/OP, pero también poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidonas, poliacrilatos, polimetacrilatos, polibutenos, poliiisobutilenos, poliestireno, polietilenaminas, polietilenamidas, polietileniminas, (Lupasol[®], Polymin[®]), poliéteres, poliuretanos, poli(acetatos de vinilo), tilosa y copolímeros derivados de estos polímeros.

Opcionalmente, en la formulación pueden incluirse también colorantes. Colorantes o tintes adecuados para formulaciones de tratamiento de semillas son rodamina B, pigmento rojo C.I. 112, disolvente rojo C.I. 1, pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:1, pigmento azul 80, pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 13, pigmento rojo 112, pigmento rojo 48: 2, pigmento rojo 48:1, pigmento rojo 57:1, pigmento rojo 53:1, pigmento naranja 43, pigmento naranja 34, pigmento naranja 5, pigmento verde 36, pigmento verde 7, pigmento blanco 6, pigmento marrón 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 51, rojo ácido 52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo ácido 23, rojo básico 10 y rojo básico 108.

Un ejemplo de agente gelificante es la carragenina (Satiagel®).

Pueden prepararse polvos, materiales para dispersión y productos espolvoreables mezclando o moliendo de manera concomitante los principios activos con un portador sólido.

Pueden prepararse gránulos, por ejemplo gránulos recubiertos, gránulos impregnados y gránulos homogéneos, uniendo los compuestos activos a portadores sólidos.

Ejemplos de portadores sólidos son tierras minerales tales como geles de sílice, silicatos, talco, caolín, atapulgita activada, caliza, cal, creta, arcilla calcareoferruginosa, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molidos, fertilizantes tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos de origen vegetal tales como harina de cereal, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de nuez, polvos de celulosa y otros portadores sólidos.

En general, las formulaciones comprenden desde el 0,01 hasta el 95% en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 90% en peso, del/de los compuesto(s) activo(s). En este caso, el/los compuesto(s) activo(s) se emplea(n) con una pureza de desde el 90 hasta el 100% en peso, preferiblemente del 95 al 100% en peso (según el espectro de RMN).

Con fines de tratamiento de semillas, las formulaciones respectivas pueden diluirse 2-10 veces, conduciendo a concentraciones en las preparaciones listas para usar del 0,01 al 60% en peso de compuesto activo en peso, preferiblemente del 0,1 al 40% en peso.

Los compuestos de fórmula I pueden usarse como tales, en forma de sus formulaciones o las formas de uso preparadas a partir de las mismas, por ejemplo en forma de disoluciones, polvos, suspensiones o dispersiones directamente pulverizables, emulsiones, dispersiones oleosas, pastas, productos espolvoreables, materiales para dispersar o gránulos, mediante pulverización, atomización, espolvoreo, dispersión o vertido. Las formas de uso dependen enteramente de los fines pretendidos; se pretende garantizar en cada caso la distribución más fina posible del/de los compuesto(s) activos según la invención,

Las formas acuosas pueden prepararse a partir de concentrados en emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables, dispersiones oleosas) añadiendo agua. Para preparar emulsiones, pastas o dispersiones oleosas, las sustancias, como tales o disueltas en un aceite o disolvente, pueden homogeneizarse en agua por medio de un agente humectante, agente de pegajosidad, dispersante o emulsionante. Sin embargo, también es posible preparar concentrados compuestos de principio activo, agente humectante, agente de pegajosidad, dispersante o emulsionante y, si resulta apropiado, disolvente o aceite, y estos concentrados son adecuados para dilución con agua.

Las concentraciones de compuesto activo en las preparaciones listas para usar pueden variarse dentro de intervalos relativamente amplios. En general, son desde el 0,0001 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 0,01 hasta el 1% en peso.

El/los compuesto(s) activo(s) puede(n) usarse también satisfactoriamente en el proceso de volumen ultrabajo (ULV), siendo posible aplicar formulaciones que comprenden más de 95% en peso de compuesto activo, o incluso aplicar el compuesto activo sin aditivos.

Los siguientes son ejemplos de formulaciones:

1. Productos para dilución con agua para aplicaciones foliares. Para fines de tratamiento de semillas, tales productos pueden aplicarse a las semillas diluidos o no diluidos.

A) Concentrados solubles en agua (SL, LS)

Se disuelven 10 partes en peso del/de los compuesto(s) activo(s) en 90 partes en peso de agua o disolvente soluble en agua. Como alternativa, se añaden agentes humectantes u otros agentes auxiliares. El/los compuesto(s) activo(s) se disuelve(n) tras dilución con agua, con lo que se obtiene una formulación con el 10%

(p/p) de compuesto(s) activo(s).

B) Concentrados dispersables (CD)

5 Se disuelven 20 partes en peso del/de los compuesto(s) activo(s) en 70 partes en peso de ciclohexanona con adición de 10 partes en peso de un dispersante, por ejemplo polivinilpirrolidona. La dilución con agua da una dispersión, con lo que se obtiene una formulación con el 20% (p/p) de compuesto(s) activo(s).

C) Concentrados emulsionables (CE)

Se disuelven 15 partes en peso del/de los compuesto(s) activo(s) en 7 partes en peso de xileno con adición de dodecibencenosulfonato cálcico y etoxilato de aceite de ricino (en cada caso, 5 partes en peso). La dilución con agua da una emulsión, con lo que se obtiene una formulación con el 15% (p/p) de compuesto(s) activo(s).

10 D) Emulsiones (EW, EO, ES)

15 Se disuelven 25 partes en peso del/de los compuesto(s) activo(s) en 35 partes en peso de xileno con adición de dodecibencenosulfonato cálcico y etoxilato de aceite de ricino (en cada caso, 5 partes en peso). Se introduce esta mezcla en 30 partes en peso de agua por medio de una máquina emulsionante (por ejemplo, Ultraturrax) y se forma una emulsión homogénea. La dilución con agua da una emulsión, con lo que se obtiene una formulación con el 25% (p/p) de compuesto(s) activo(s).

E) Suspensiones (SC, OD, FS)

20 En un molino de bolas con agitación, se trituran 20 partes en peso del/de los compuesto(s) activo(s) con adición de 10 partes en peso de dispersantes, agentes humectantes y 70 partes en peso de agua o de un disolvente orgánico, para dar una suspensión fina del/de los compuesto(s) activo(s). La dilución con agua da una suspensión estable del/de los compuesto(s) activo(s), con lo que se obtiene una formulación con el 20% (p/p) de compuesto(s) activo(s).

F) Gránulos dispersables en agua y gránulos solubles en agua (WG, SG)

25 Se muelen finamente 50 partes en peso del/de los compuesto(s) activo(s) con adición de 50 partes en peso de dispersantes y agentes humectantes y se forman gránulos dispersables en agua o solubles en agua por medio de aparatos técnicos (por ejemplo, extrusión, torre de pulverización, lecho fluidizado). La dilución con agua da una dispersión o disolución estable del/de los compuesto(s) activo(s), con lo que se obtiene una formulación con el 50% (p/p) de compuesto(s) activo(s).

G) Polvos dispersables en agua y polvos solubles en agua (WP, SP, SS, WS)

30 Se muelen 75 partes en peso del/de los compuesto(s) activo(s) en un molino de rotor-estator con la adición de 25 partes en peso de dispersantes, agentes humectantes y gel de sílice. La dilución con agua da una dispersión o disolución estable del/de los compuesto(s) activo(s), con lo que se obtiene una formulación con el 75% (p/p) de compuesto(s) activo(s).

H) Formulaciones en gel (GF)

35 Se trituran en un molino de bolas con agitación 20 partes en peso del/de los compuesto(s) activo(s) con adición de 10 partes en peso de dispersantes, 1 parte en peso de un agente gelificante y agentes humectantes y 70 partes en peso de agua o de un disolvente orgánico, para dar una suspensión fina de compuesto(s) activo(s). La dilución con agua da una suspensión estable del/de los compuesto(s) activo(s), con lo que se obtiene una formulación con el 20% (p/p) de compuesto(s) activo(s).

40 2. Productos que van a aplicarse sin dilución para aplicaciones foliares. Para fines de tratamiento de semillas, tales productos pueden aplicarse a las semillas diluidos o no diluidos.

I) Polvos espolvoreables (DP, DS)

Se muelen finamente 5 partes en peso del/de los compuesto(s) activo(s) y se mezclan de manera íntima con 95 partes en peso de caolín finamente dividido. Esto da un producto espolvoreable que tiene el 5% (p/p) de compuesto(s) activo(s).

45 J) Gránulos (GR, FG, GG, MG)

Se muelen finamente 0,5 partes en peso del/de los compuesto(s) activo(s) y se asocian con 95, 5 partes en peso de portadores, con lo que se obtiene una formulación con el 0,5% (p/p) de compuesto(s) activo(s). Los métodos actuales son extrusión, secado por pulverización o el lecho fluidizado. Esto da gránulos que van a aplicarse sin dilución para uso foliar.

5 K) Disoluciones ULV (UL)

Se disuelven 10 partes en peso del/de los compuesto(s) activo(s) en 90 partes en peso de un disolvente orgánico, por ejemplo xileno. Esto da un producto que tiene el 10% (p/p) de compuesto(s) activo(s), que se aplica sin dilución para uso foliar.

10 Los compuestos de fórmula I también son adecuados para el tratamiento de materiales de propagación de plantas (tales como semillas). Las formulaciones convencionales de tratamiento de semillas incluyen, por ejemplo, concentrados fluidos FS, disoluciones LS, polvos para tratamiento en seco DS, polvos dispersables en agua para tratamiento en suspensión espesa WS, polvos solubles en agua SS y emulsión ES y EC y formulación en gel GF. Estas formulaciones pueden aplicarse a las semillas diluidas o sin diluir. La aplicación a las semillas se lleva a cabo antes de la siembra, o bien directamente en las semillas o bien después de que ésta haya pre-germinado.

15 En una realización preferida, se usa una formulación FS para tratamiento de semillas. Normalmente, una formulación FS puede comprender de 1 a 800 g/l de principio activo, 1-200 g/l de tensioactivo, de 0 a 200 g/l de agente anticongelante, de 0 a 400 g/l de aglutinante, de 0 a 200 g/l de un pigmento y hasta 1 litro de disolvente, preferiblemente agua

20 Otras formulaciones FS preferidas de compuestos de fórmula I para tratamiento de semillas comprenden desde el 0,5 hasta el 80% en peso del principio activo, desde el 0,05 hasta el 5% en peso de un agente humectante, desde el 0,5 hasta el 15% en peso de un agente dispersante, desde el 0,1 hasta el 5% en peso de un espesante, desde el 5 hasta el 20% en peso de un agente anticongelante, desde el 0,1 hasta el 2% en peso de un agente antiespumante, desde el 1 hasta el 20% en peso de un pigmento y/o un tinte, desde el 0 hasta el 15% en peso de un adhesivo/agente de adhesión, desde el 0 hasta el 75% en peso de una carga/vehículo y desde el 0,01 hasta el 1% en peso de un conservante.

25 Pueden añadirse a los principios activos diversos tipos de aceites, agentes humectantes, adyuvantes, herbicidas, fungicidas, otros pesticidas o bactericidas, si resulta apropiado inmediatamente antes del uso (mezcla en tanque). Estos agentes se mezclan habitualmente con los agentes según la invención en una razón en peso de 1:10 a 10:1.

30 Los compuestos de fórmula I son eficaces tanto por contacto (a través de suelo, vidrio, pared, mosquitera, alfombra, partes de planta o partes de animal) como por ingestión (cebo o parte de planta).

Para uso contra hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos o cucarachas, los compuestos de fórmula I se usan preferiblemente en una composición de cebo.

35 El cebo puede ser una preparación líquida, sólida o semisólida (por ejemplo, un gel). Los cebos sólidos pueden formarse en diversas conformaciones y formas adecuadas para la aplicación respectiva, por ejemplo, gránulos, bloques, barras, discos. Los cebos líquidos pueden llenarse en diversos dispositivos para garantizar la aplicación apropiada, por ejemplo recipientes abiertos, dispositivos de pulverización, fuentes de goteo o fuentes de evaporación. Los geles pueden basarse en matrices acuosas u oleosas y pueden formularse según necesidades particulares en términos de pegajosidad, retención de humedad o características de envejecimiento.

40 El cebo empleado en la composición es un producto que es suficientemente atractivo para incitar a insectos tales como hormigas, avispas, moscas, mosquitos, grillos, etc. o cucarachas a comerlo. La capacidad de atracción puede manipularse usando estimulantes alimentarios o feromonas sexuales. Los estimulantes alimentarios se eligen, por ejemplo pero no exclusivamente, de proteínas animales y/o vegetales (harina de carne, pescado o sangre, partes de insecto, yema de huevo), de grasas y aceites de origen animal y/o vegetal o mono-, oligo- o poliorganosacáridos, especialmente sacarosa, lactosa, fructosa, dextrosa, glucosa, almidón, pectina o incluso melazas o miel. Partes frescas o descompuestas de frutos, cultivos, plantas, animales, insectos o partes específicas de los mismos pueden servir también como estimulante alimentario. Se sabe que las feromonas sexuales son más específicas de insectos. Feromonas específicas se describen en la bibliografía y las conocen los especialistas en la técnica.

45 Las formulaciones de compuestos de fórmula I como aerosoles (por ejemplo, en botes pulverizadores), pulverizadores de aceite o pulverizadores de bomba son altamente adecuados para el usuario no profesional para controlar plagas tales como moscas, pulgas, garrapatas, mosquitos o cucarachas. Las recetas en aerosol están compuestas preferiblemente por el compuesto activo, disolventes tales como alcoholes inferiores (por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol), cetonas (por ejemplo, acetona, metil etil cetona), hidrocarburos parafínicos (por ejemplo, querosenos) que tienen intervalos de ebullición de aproximadamente 50 a 250°C, dimetilformamida, N-

metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno, agua y además agentes auxiliares tales como emulsionantes tales como monooleato de sorbitol, etoxilato de oleílo que tiene de 3 a-7 moles de óxido de etileno, etoxilato de alcoholes grasos, aceites perfumados tales como aceites etéreos, ésteres de ácidos grasos medios con alcoholes inferiores, compuestos de carbonilo aromáticos, si resulta apropiado estabilizadores tales como benzoato de sodio, tensioactivos anfóteros, epóxidos inferiores, ortoformiato de trietilo y, si es se requiere, propelentes tales como propano, butano, nitrógeno, aire comprimido, dimetil éter, dióxido de carbono, óxido nitroso o mezclas de estos gases.

Las formulaciones de pulverización de aceite difieren de las recetas en aerosol en que no se usan propelentes.

Los compuestos de fórmula I y sus composiciones respectivas pueden usarse también en espirales contra mosquitos y de fumigación, cartuchos de humo, placas vaporizadoras o vaporizadores a largo plazo y también en papeles antipolillas, pastillas antipolillas u otros sistemas vaporizadores independientes del calor.

Los métodos para controlar enfermedades infecciosas transmitidas por insectos (por ejemplo, malaria, dengue y fiebre amarilla, filariasis linfática y leishmaniosis) con compuestos de fórmulas I y sus composiciones respectivas comprenden también el tratamiento de superficies de cabañas y casas, la pulverización del aire e impregnación de cortinas, tiendas, prendas de vestir, mosquiteras, trampas para mosca tsé tsé o similares. Las composiciones insecticidas para aplicación a fibras, material textil, artículos tejidos, no tejidos, materia para redes o láminas metálicas y toldos comprenden preferiblemente una mezcla que incluye el insecticida, opcionalmente un repelente y al menos un aglutinante. Repelentes adecuados son, por ejemplo, N,N-dietil-meta-toluamida (DEET), N,N-dietilfenilacetamida (DEPA), 1-(3-ciclohexan-1-ilcarbonil)-2-metilpiperina, lactona del ácido (2-hidroximetilciclohexil)acético, 2-etil-1,3-hexanodiol, indalona, metilneodecanamida (MNDA), un piretroide no usado para control de insectos tal como {(+)trans-crisantemato de (+/-)-3-alil-2-metil-4-oxociclopent-2-(+)-enilo (esbiotrina), un repelente derivado de o idéntico a extractos de plantas como limoneno, eugenol, (+)-eucamalol (1), (-)-1-epi-eucamalol o extractos vegetales brutos de plantas como *Eucalyptus maculata*, *Vitex rotundifolia*, *Cymbopogan martinii*, *Cymbopogan citratus* (hierba de limón), *Cymopogan nartdus* (citronela). Los aglutinantes adecuados se seleccionan, por ejemplo, de polímeros y copolímeros de ésteres vinílicos de ácidos alifáticos (tales como acetato de vinilo y versatato de vinilo), ésteres acrílicos y metacrílicos de alcoholes tales como acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de metilo, hidrocarburos mono-y dietilénicamente insaturados tales como estireno y dienos alifáticos tales como butadieno.

La impregnación de cortinas y mosquiteras se realiza en general sumergiendo el material textil en emulsiones o dispersiones de los compuestos activos de fórmula I o pulverizándolos sobre las mosquiteras.

Los métodos que pueden emplearse para tratar las semillas son, en principio, todas las técnicas de tratamiento de semillas adecuadas y especialmente de revestimiento de semillas conocidas en la técnica, tales como recubrimiento de semillas (por ejemplo, peletización de semillas), espolvoreo de semillas e imbibición de semillas (por ejemplo, inmersión de semillas). En este caso, "tratamiento de semillas" se refiere a todos los métodos que ponen en contacto semillas y los compuestos de fórmula I entre sí, y "revestimiento de semillas" a métodos de tratamiento de semillas que proporcionan a las semillas una cantidad de los compuestos de fórmula I, es decir que generan una semilla que comprende el compuesto de fórmula I. En principio, el tratamiento puede aplicarse a la semilla en cualquier momento desde la recolección de la semilla hasta la siembra de la semilla. La semilla puede tratarse inmediatamente antes, o durante la plantación de la semilla, por ejemplo usando el método de "jardineras". Sin embargo, el tratamiento puede llevarse a cabo también durante varias semanas o meses, por ejemplo hasta 12 meses, antes de plantar la semilla, por ejemplo en forma de un tratamiento de revestimiento de semillas, sin que se observe una eficacia sustancialmente reducida.

Convenientemente, el tratamiento se aplica a semilla no sembrada. Tal como se usa en el presente documento, el término "semilla no sembrada" pretende incluir una semilla en cualquier periodo desde la recolección de la semilla hasta la siembra de la semilla en el terreno con fines de germinación y crecimiento de la planta.

Específicamente, se sigue un procedimiento en el tratamiento en que se mezcla la semilla, en un dispositivo adecuado, por ejemplo un dispositivo de mezclado para componentes de mezclado sólidos o sólidos/líquidos, con la cantidad deseada de formulaciones de tratamiento de semillas, o bien como tales o bien tras dilución previa con agua, hasta que la composición se distribuye uniformemente sobre la semilla. Si resulta apropiado, esto va seguido por una etapa de secado.

La siguiente lista M de pesticidas junto con los que pueden usarse los compuestos según la invención y con los que podrían producirse efectos sinérgicos potenciales, pretende ilustrar las posibles combinaciones, pero no imponer ninguna limitación:

M.1. Compuestos de organo(tio)fosfato: acefato, azametifos, azinfos-etilo, azinfos-metilo, cloretoxifos, clorfenvinfos, clormefos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, cumafos, cianofos, demetón-S-metilo, diazinón,

- 5 diclorvos/DDVP, dicrotofos, dimetoato, dimetilvinfos, disulfotón, EPN, etión, etoprofos, famfur, fenamifos, fenitrotión, fentiión, flupirazofos, fostiazato, heptenofos, isoxatiión, malatiión, mecarbam, metamidofos, metidatiión, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemetón-metilo, paratiión, paratiión-metilo, fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidona, foxim, pirimifos-metilo, profenofos, propetafos, protiofos, piraclufos, piridafentiión, quinalfos, sulfotep, tebutirimfos, temefos, terbufos, tetraclorvinfos, tiometón, triazofos, triclorfon, vamidotión.
- M.2. Compuestos de carbamato: alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarilo, carbofurano, carbosulfano, etiofencarb, fenobucarb, formetanato, furatiocarb, isoprocarb, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, trimetacarb, XMC, xillicarb, triazamato;
- 10 M.3. Compuestos de piretroides: acrinatrina, aletrina, d-cis-trans aletrina, d-trans aletrina, bifentrina, bioaletrina, bioaletrina S-ciclopentenilo, biorresmetrina, cicloprotrina, ciflutrina, betaciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, gamma-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, theta-cipermetrina, zetsa-cipermetrina, cifenotrina, deltametrina, empenetrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, tau-fluvalinato, halfenprox, imiprotrina, metoflutrina, permetrina, fenotrina, praletrina, proflutrina, piretrina (piretro), resmetrina, silafluofeno, teflutrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina;
- 15 M.4. Miméticos de hormona juvenil: hidropreno, cinopreno, metopreno, fenoxicarb, piriproxifeno;
- M.5. Compuestos agonistas/antagonistas de receptor nicotínico: acetamiprid, bensultap, clorhidrato de cartap, clotianidina, dinotefurán, imidacloprid, tiametoxam, nitenpiram, nicotina, espinosad (agonista alostérico), espinetoram (agonista alostérico), tiacloprid, tiociclam, tiosultap-sodio y AKD1022;
- 20 M.6. Compuestos antagonistas de los canales de cloro controlados por GABA: clordano, endosulfán, gamma-HCH (lindano); etiprol, fipronil, pirafluprol, piriprol;
- M.7. Activadores de los canales de cloro: abamectin, benzoato de emamectin, milbemectin, lepimectin;
- M.8. Compuestos METI I: fenazaquina, fenpiroximato, pirimidifeno, piridabeno, tebufenpirad, tolfenpirad, flufenerim, rotenona;
- M.9. Compuestos METI II y III: acequinocilo, fluaciprim, hidrametilnona;
- 25 M.10. Desacopladores de la fosforilación oxidativa: clorfenapir, DNOC;
- M.11. Inhibidores de la fosforilación oxidativa: azociclotina, cihexatina, diafentiurón, óxido de fenbutatina, propargita, tetradifón;
- M.12. Alteradores de la muda: ciromazina, cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida;
- M.13. Sinergistas: butóxido de piperonilo, tribufos;
- 30 M.14. Compuestos bloqueantes de los canales de sodio: indoxacarb, metaflumizona;
- M.15. Fumigantes: bromuro de metilo, fluoruro de cloropicrinsulfurilo;
- M.16. Bloqueantes selectivos de alimentación: criolita, pimetrozina, flonicamid;
- M.17. Inhibidores del crecimiento de ácaros: clofentezina, hexitiazox, etoxazol;
- 35 M.18. Inhibidores de la síntesis de quitina: buprofezina, bistriflurón, clorfluazurón, diflubenzurón, flucicloxurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumurón, teflubenzurón, triflumurón.
- M.19. Inhibidores de la biosíntesis de lípidos: espirodiclofeno, espiromesifeno, espirotetramato;
- M.20. Agonistas octopaminérgicos: amitraz;
- M.21. Moduladores de receptores de rianodina: flubendiamida y el compuesto de ftalamida (R)-, (S)-3-cloro-N1-(2-metil-4-[1, 2, 2, 2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]fenil)-N2-(1-metil-2-metilsulfonietil)ftalamida (M21.1);
- 40 M.22. Compuestos de isoxazolina: 4-[5-(3,5-dicloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-3-il]-2-metil-N-piridin-2-ilmetil-benzamida (M22.1), 4-[5-(3,5-diclorofenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-3-il]-2-metil-N-(2,2,2-trifluoro-

etil)-benzamida (M22.2), 4-[5-(3,5-dicloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-3-il]-2-metil-N-[(2,2,2-trifluoro-etilcarbamoil)-metil]-benzamida (M22.3), [(2,2,2-trifluoro-etilcarbamoil)-metil]-amida del ácido 4-[5-(3,5-dicloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-3-il]-naftaleno-1-carboxílico (M22.4), 4-[5-(3,5-diclorofenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-3-il]-N-[(metoxiimino)metil]-2-metilbenzamida (M22.5) 4-[5-(3-cloro-5-trifluorometil-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidroisoxazol-3-il]-2-metil-N-[(2,2,2-trifluoro-etilcarbamoil)-metil]-benzamida (M22.6), [(2,2,2-trifluoro-etilcarbamoil)-metil]-amida del ácido 4-[5-(3-cloro-5-trifluorometil-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-3-il]-naftaleno-1-carboxílico (M22.7) y 5-[5-(3,5-dicloro-4-fluoro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-3-il]-2-[1,2,4]triazol-1-il-benzonitrilo (M22.8);

M.23. Compuestos de antranilamida: clorantraniliprol, ciantraniliprol, [4-ciano-2-(1-ciclopropil-etilcarbamoil)-6-metil-fenil]-amida del ácido 5-bromo-2-(3-cloropiridin-2-il)-2H-pirazol-3-carboxílico (M23.1), [2-cloro-4-ciano-6-(1-ciclopropil-etilcarbamoil)-fenil]-amida del ácido 5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carboxílico (M23.2), [2-bromo-4-ciano-6-(1-ciclopropil-etilcarbamoil)-fenil]-amida del ácido 5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carboxílico (M23.3), [2-bromo-4-cloro-6-(1-ciclopropil-etilcarbamoil)-fenil]-amida del ácido 5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carboxílico (M23.4), [2,4-dicloro-6-(1-ciclopropil-etilcarbamoil)-fenil]-amida del ácido 5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carboxílico (M23.5), [4-cloro-2-(1-ciclopropil-etilcarbamoil)-6-metil-fenil]-amida del ácido 5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carboxílico (M23.6), éster metílico del ácido N'-(2-[[5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino]-5-cloro-3-metil-benzoil)-hidrazinacarboxílico (M23.7), éster metílico del ácido N'-(2-[[5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino]-5-cloro-3-metil-benzoil)-N'-metil-hidrazinacarboxílico (M23.8), éster metílico del ácido N'-(2-[[5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino]-5-cloro-3-metil-benzoil)-N,N'-dimetil-hidrazinacarboxílico (M23.9), éster metílico del ácido N'-(3,5-dibromo-2-[[5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino]-benzoil)-hidrazinacarboxílico (M23.10), éster metílico del ácido N'-(3,5-dibromo-2-[[5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino]-benzoil)-N'-metil-hidrazinacarboxílico (M23.11) y éster metílico del ácido N'-(3,5-dibromo-2-[[5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino]-benzoil)-N,N'-dimetil-hidrazinacarboxílico (M23.12);

M.24. Compuestos de malononitrilo: 2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-2-(3,3,3-trifluoropropil)malononitrilo (CF₂HCF₂CF₂CF₂CH₂C(CN)₂CH₂CH₂CF₃) (M24.1) y 2-(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentil)-2-(3,3,4,4,4-pentafluorobutil)-malonodinitrilo (CF₂HCF₂CF₂-CF₂CH₂C(CN)₂CH₂CH₂CF₂CF₃) (M24.2);

M.25. Disruptores microbianos: *Bacillus thuringiensis* subsp. *Israelensi*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *Aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *Kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *Tenebrionis*;

M.26. Compuestos de aminofuranona: 4-[[6-bromopirid-3-il]metil](2-fluoroetil)amino}furan-2(5H)-ona (M26.1), 4-[[6-fluoropirid-3-il]metil](2,2-difluoroetil)amino}furan-2(5H)-ona (M26.2), 4-[[2-cloro-1,3-tiazolo-5-il]metil](2-fluoroetil)amino}furan-2(5H)-ona (M26.3), 4-[[6-cloropirid-3-il]metil](2-fluoroetil)amino}furan-2(5H)-ona (M26.4), 4-[[6-cloropirid-3-il]metil](2,2-difluoroetil)amino}furan-2(5H)-ona (M26.5), 4-[[6-cloro-5-fluoropirid-3-il]metil](metil)amino}furan-2(5H)-ona (M26.6), 4-[[5,6-cicloropirid-3-il]metil](2-fluoroetil)amino}furan-2(5H)-ona (M26.7), 4-[[6-cloro-5-fluoropirid-3-il]metil](ciclopropil)amino}furan-2(5H)-ona (M26.8), 4-[[6-cloropirid-3-il]metil](ciclopropil)amino}furan-2(5H)-ona (M26.9) y 4-[[6-cloropirid-3-il]metil](metil)amino}furan-2(5H)-ona (M26.10);

M.27. Compuestos diversos: fosfuro de aluminio, amidoflumet, benclotiaz, benzoximato, bifenzato, bórax, bromopropilato, cianuro, cienopirafeno, ciflumetofeno, quinometionato, dicofol, fluoroacetato, fosfina, piridalilo, pirifluquinazona, azufre, compuestos orgánicos de azufre, tártaro emético, sulfoxaflor, N-R'-2,2-dihalo-1-R''ciclopropanocarboxamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil)hidrazona o N-R'-2,2-di(R''')propionamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil)-hidrazona, en las que R' es metilo o etilo, halo es cloro o bromo, R'' es hidrógeno o metilo y R''' es metilo o etilo, 4-but-2-iniloxi-6-(3,5-dimetil-piperidin-1-il)-2-fluoro-pirimidina (M27.1), ácido ciclopropanoacético, éster de 1,1'-[(3S,4R,4aR,6S,6aS,12R,12aS,12bS)-4-[[2-ciclopropilacetil]oxil]metil]-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-decahidro-12-hidroxi-4,6a,12b-trimetil-11-oxo-9-(3-piridinil)-2H,1H-naphtho[2,1-b]pirano[3,4-e]piran-3,6-diilo] (M27.2) y 8-(2-ciclopropilmetoxi-4-trifluorometil-fenoxi)-3-(6-trifluorometil-piridazin-3-il)-3-aza-biciclo[3,2.1]octano (M27.3).

Los compuestos comercialmente disponibles del grupo M pueden encontrarse en "The Pesticide Manual", 13ª edición, British Crop Protection Council (2003), entre otras publicaciones.

El paraoxón y su preparación se han descrito en Farm Chemicals Handbook, volumen 88, Meister Publishing Company, 2001. El flupirazofos se ha descrito en Pesticide Science 54, 1988, págs. 237-243 y en el documento US 4822779. AKD 1022 y su preparación se han descrito en el documento US 6300348. M21.1 se conoce del documento WO 2007/101540. Las isoxazolininas de M22.1 a M22.8 se han descrito por ejemplo en los documentos WO2005/085216, WO 2007/079162, WO 2007/026965, WO 2009/126668 y WO2009/051956. Las antranilamidinas de M23.1 a M23.6 se han descrito en los documentos WO 2008/72743 y WO 200872783, las de M23.7 a M23.12 en el documento WO 2007/043677. Los malononitrilos M24.1 y M24.2 se han descrito en los documentos WO 02/089579, WO 02/090320, WO 02/090321, WO 04/006677, WO 05/068423, WO 05/068432 y WO 05/063694. Las aminofuranonas de M26.1 a M6.10 se han descrito por ejemplo en el documento WO 2007/115644. El alquinil éter

M27.1 se describe por ejemplo en el documento JP 2006131529. Los compuestos orgánicos de azufre se han descrito en el documento WO 2007060839. El derivado de piripiropeno M27.2 se ha descrito en los documentos WO 2008/66153 y WO 2008/108491. La piridazina M27.3 se ha descrito en el documento JP 2008/115155.

5 Se pretende que la siguiente lista de principios activos, conjuntamente con los compuestos según la invención que pueden usarse, ilustre las posibles combinaciones pero sin limitarse a ellas:

F.I) Inhibidores de la respiración

10 F.I-1) Inhibidores del complejo III en el sitio Qo (por ejemplo estrobilurinas) estrobilurinas: azoxistrobina, coumetoxistrobina, coumoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, pirametostrobin, piraxistrobina, piribencarb, triclopíricarb/clorodincarb, trifloxistrobina, éster metílico del ácido 2-[2-(2,5-dimetil-fenoximetil)-fenil]-3-metoxi-acrílico y 2(2-(3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-alilidenoaminooximetil)-fenil)-2-metoxiimino-N-metil-acetamida; oxazolidinonas e imidazolinonas: famoxadona, fenamidona;

15 F.I-2) Inhibidores del complejo II (por ejemplo carboxamidas):carboxanilidas: benodaniol, bixafeno, boscalid, carboxina, fenfuram, fenhexamida, fluopiram, flutolanil, furametpir, isopirazam, isotianil, mepronil, oxicarboxina, penflufeno, pentiopirad, sedaxano, teclotalam, tifuluzamida, tiadinil, 2-amino-4metil-tiazol-5-carboxanilida, N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4carboxamida, N-(4'-trifluorometiltiobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H pirazol-4-carboxamida y N-(2-(1,3,3-trimetil-butil)-fenil)-1,3-dimetil-5 fluoro-1H-pirazol-4 carboxamida;

F.I-3) Inhibidores del complejo III en el sitio Qi: ciazofamida, amisulbrom;

20 F.I-4) Otros inhibidores de la respiración (complejo I, desacopladores) diflumetorim; tecnazeno; ferimzona; ametoctradina; siltiofam; derivados de nitrofenilo: binapacril, dinobutón, dinocap, fluazinam, nitril-isopropilo, compuestos organometálicos: sales de fentina, tales como acetato de fentina, cloruro de fentina o hidróxido de fentina;

F.II) Inhibidores de la biosíntesis de esterol (fungicidas de SBI)

25 F.II-1) Inhibidores de C14-desmetilasa (fungicidas de DMI, por ejemplo triazoles, imidazoles) triazoles: azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol, triticonazol, uniconazol; imidazoles: imazalil, pefurazoato, oxpoconazol, procloraz, triflumizol; pirimidinas, piridinas y piperazinas: fenarimol, nuarimol, pirifenox, triforina;

30

F.II-2) Inhibidores de delta 14-reductasa (aminas, por ejemplo morfollinas, piperidinas) morfollinas: aldimorph, dodemorph, acetado de dodemorph, fenpropimorph, tridemorph; piperidinas: fenpropidina, piperalina; espiroquetalaminas: espiroxamina;

F.II-3) Inhibidores de 3-ceto-reductasa: hidroxianilidas: fenhexamida;

35 F.III) Inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos

F.III-1) Síntesis de ARN, ADN

Fungicidas de acil-aminoácido o fenilamidas: benalaxilo, benalaxilo-M, kiralaxilo, metalaxilo, metalaxilo-M (mefenoxam), ofurace, oxadixilo; isoxazoles e isotiazolonas: himexazol, octilinona;

F.III-2) Inhibidores de la ADN topoisomerasa: ácido oxolínico;

40 F.III-3) Metabolismo de nucleótidos (por ejemplo adenosina-desaminasa)

hidroxi(2-amino)-pirimidinas: bupirimato;

F.IV) Inhibidores de la división celular y/o el citoesqueleto

F.IV-1) Inhibidores de tubulina: bencimidazoles y tiofanatos: benomilo, carbendazim, fuberidazol, tiabendazol, tiopfanato-metilo;

triazolopirimidinas: 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina

F.IV-2) Otros inhibidores de la división celular

benzamidas y fenilacetamidas: dietofencarb, etaboxam, penclcurón, fluopicolida, zoxamida;

F.IV-3) Inhibidores de actina: benzofenonas: metrafenona;

5 F.V) Inhibidores de la síntesis de aminoácidos y proteínas

F.V-1) Inhibidores de la síntesis de metionina (anilino-pirimidinas)

anilino-pirimidinas: ciprodinil, mepanipirim, nitrapirin, pirimetanil;

F.V-2) Inhibidores de la síntesis de proteínas (anilino-pirimidinas)

10 antibióticos: blastidina-S, kasugamicina, clorhidrato-hidrato de kasugamicina, mildio-micina, estreptomycin, oxitetraciclina, polioxina, validamicina A;

F.VI) Inhibidores de transducción de señales

F.VI-1) Inhibidores de MAP / histidina cinasa (por ejemplo anilino-pirimidinas)

dicarboximidias: fluoroimida, iprodiona, procimidona, vinclozolina; fenilpirroles: fenciclonilo, fludioxonilo;

F.VI-2) Inhibidores de proteínas G: quinolinas: quinoxifeno;

15 F.VII) Inhibidores de la síntesis de lípidos y membranas

F.VII-1) Inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos

compuestos de organofósforo: edifenfos, iprobenfos, pirazophos; ditiolano: isoprotilano;

F.VII-2) Peroxidación de lípidos

hidrocarburos aromáticos: dicloran, quintozeno, tecnazeno, tolclofos-metilo, bifenilo, cloroneb, etridiazol;

20 F.VII-3) Amidas de ácido carboxílico (fungicidas de CAA)

amidas de ácido cinámico o mandélico: dimetomorph, flumorph, mandiproamida, pirimorph; carbamatos de valinamida: bentiavalicarb, iprovalicarb, piribencarb, valifenalato y éster 4-fluorofenílico del ácido N-(1-(1-(4-ciano-fenil)etanosulfonil)-but-2-il)carbámico;

25 F.VII-4) Compuestos que afectan a la permeabilidad de la membrana celular y carbamatos de ácidos grasos: propamocarb, clorhidrato de propamocarb

F.VIII) Inhibidores con acción en múltiples sitios

F.VIII-1) Principios activos inorgánicos: Mezcla de Bordeaux, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato básico de cobre, azufre;

30 F.VIII-2) Tio- y ditiocarbamato: ferbam, mancozeb, maneb, metam, metasulfocarb, metiram, propineb, thiram, zineb, ziram;

F.VIII-3) Compuestos de organocloro (por ejemplo ftalimidias, sulfamidias, cloronitrilos):

anilazina, clorotalonilo, captafol, captán, folpet, diclofluanida, diclorofeno, flusulfamida, hexaclorobenceno, pentaclorfenol y sus sales, ftalida, toliifluanida, N-(4-cloro-2-nitro-fenil)-N-etil-4-metil-bencenosulfonamida;

35 F.VIII-4) Guanidinas: guanidina, dodina, base libre de dodina, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, tris(albesilato) de iminoctadina;

F.VIII-5) Antraquinonas: ditianona;

F.IX) Inhibidores de la síntesis de la pared celular

F.IX-1) Inhibidores de la síntesis de glucano: validamicina, polioxina B;

F.IX-2) Inhibidores de la síntesis de melanina: piroquilón, tricoclazol, carpropamida, diciclotmet, fenoxanilo;

5 F.X) Inductores de la defensa de plantas

F.X-1) Ruta del ácido salicílico: acibenzolar-S-metilo;

F.X-2) Otros: probenazol, isotianilo, tiadinilo, prohexadiona de calcio;

fosfonatos: fosetilo, fosetilo de aluminio, ácido fosforoso y sus sales;

10 F.XI) Modo de acción desconocido: bronopol, quinometionat, ciflufenamida, cimoxanilo, dazomet, debacarb, diclomezina, difenzoquat, metilsulfato de difenzoquat, difenilamina, flumetover, flusulfamida, flutianilo, metasulfocarb, oxina de cobre, proquinazid, tebufloquina, tecloftalam, triazoxida, 2-butoxi-6-yodo-3-propilcromen-4-ona, N-(ciclopropilmetoxiimino-(6-difluoro-metoxi-2,3-difluoro-fenil)-metil)-2-fenilacetamida, N'-(4-(4-cloro-3-trifluorometilfenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N-metil-formamidina, N'-(4-(4-fluoro-3-trifluorometil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N-metil-formamidina, N'-(2-metil-5-trifluorometil-4-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenil)-N-etil-N-metil-formamidina, N'-(5-difluorometil-2-metil-4-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenil)-N-etil-N-metil-formamidina, metil-(1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-1-il)-amida del ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometil-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-tiazol-4-carboxílico, metil-(R)-1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-1-il)-amida del ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometil-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-tiazol-4-carboxílico, éster de 6-terc-butil-8-fluoro-2,3-dimetilquinolin-4-ilo del ácido metoxiacético y N-metil-2-{1-[(5-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-N-[(1R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il]-4-tiazolcarboxamida, 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina, pirisoxazol, éster S-alílico del ácido 5-amino-2-isopropil-3-oxo-4-orto-tolil-2,3-dihidropirazol-1-carbotioico, amida del ácido N-(6-metoxi-piridin-3-il)ciclopropanocarboxílico, 5-cloro-1(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-2-metil-1H-benzoimidazol, 2-(4-cloro-fenil)-N-[4-(3,4-dimetoxi-fenil)-isoxazol-5-il]-2-prop-2-iniloxi-acetamida;

25 F.XI) Reguladores del crecimiento: ácido abscísico, amidocloro, ancimidol, 6-bencilaminopurina, brasinolida, butralina, cloromequat (cloruro de cloromequat), cloruro de colina, ciclanilida, daminozida, dikegulac, dimetipina, 2,6-dimetilpuridina, etefón, flumetralina, flurprimidol, flutiacet, forclorfenurón, ácido giberélico, inabenfida, ácido indol-3-acético, hidrazida maleica, mefluidida, mepiquat (cloruro de mepiquat), ácido naftalenoacético, N-6-benciladenina, paclobutrazol, prohexadiona (prohexadiona de calcio), prohidrojasmon, tidiazuron, triapentenol, fosforotritioato de tributilo, ácido 2,3,5-tri-yodobenzoico, trinexapac-etilo y uniconazol;

30 F.XII) Agentes de control biológico: antes de biocontrol antifúngico: cepa de *Bacillus substilis* con NRRL n.º B-21661 (por ejemplo RHAPSODY®, SERENADE® MAX y SERENADE® ASO de AgraQuest, Inc., EE.UU.), cepa de *Bacillus pumilus* con NRRL n.º B-30087 (por ejemplo SONATA® y BALLAD® Plus de AgraQuest, Inc., EE.UU.), *Ulocladium oudemansii* (por ejemplo el producto BOTRY-ZEN de BotriZen Ltd., Nueva Zelanda), quitosano (por ejemplo ARMOUR-ZEN de BotriZen Ltd., Nueva Zelanda).

35 La plaga de invertebrados, es decir artrópodos y nematodos, la planta, el suelo o el agua en que la planta está creciendo puede ponerse en contacto con el/los compuesto(s) de fórmula I o la(s) composición/composiciones que los contienen mediante cualquier método de aplicación conocido en la técnica. Como tal, "poner en contacto" incluye tanto contacto directo (aplicar los compuestos/las composiciones directamente sobre la plaga de invertebrados o la planta, normalmente al follaje, tallo o raíces de la planta) como contacto indirecto (aplicar los compuestos/las composiciones al lugar de la plaga de invertebrados o la planta).

Además, las plagas de invertebrados pueden controlarse poniendo en contacto de la plaga objetivo, su suministro de alimento, hábitat, terreno de reproducción o su lugar con una cantidad eficaz como pesticida de compuestos de fórmula I. Como tal, la aplicación puede llevarse a cabo antes o después de la infección del lugar, cultivos en crecimiento o cultivos recolectados por la plaga.

45 "Lugar" significa en general el hábitat, terreno de reproducción, plantas cultivadas, material de propagación de plantas (tal como semillas), suelo, zona, material o entorno en que una plaga o parásito crece o puede crecer.

50 En general, "cantidad eficaz como pesticida" significa la cantidad de principio activo necesaria para conseguir un efecto observable sobre el crecimiento, incluyendo los efectos de necrosis, muerte, retraso, prevención y eliminación, destrucción o disminución de otro modo de la aparición y actividad del organismo objetivo. La cantidad eficaz como pesticida puede variar para los diversos compuestos/composiciones usados en la invención. Una

cantidad eficaz como pesticida de las composiciones variará también según las condiciones reinantes tales como la duración y el efecto del pesticida deseados, el clima, la especie objetivo, el lugar, el modo de aplicación y similares

5 Los compuestos de fórmula I y las composiciones que comprenden dichos compuestos pueden usarse para proteger materiales de madera tales como árboles, vallas de madera, traviesas, etc. y edificios tales como casas, edificios anexos, fábricas, pero también materiales de construcción, mobiliario, cueros, fibras, artículos de vinilo, hilos y cables eléctricos, etc. de hormigas y/o termitas, y para controlar que las hormigas y termitas no dañen cultivos ni seres humanos (por ejemplo, cuando las plagas invaden casas e instalaciones públicas). Los compuestos se aplican no solo a la superficie del suelo circundante o al suelo bajo tierra para proteger materiales de madera, sino que pueden aplicarse también a artículos de madera tales como superficies de hormigón bajo el suelo, postes de nicho, 10 contrachapado, mobiliario, etc., artículos de madera tales como tableros de partículas, medios tableros, etc. y artículos de vinilo tales como hilos eléctricos recubiertos, láminas de vinilo, material termoaislante tal como espumas de estireno, etc. En caso de aplicación contra hormigas que dañan cultivos o seres humanos, el controlador de hormigas de la presente invención se aplica a los cultivos o al suelo circundante, o directamente se aplica al nido de hormigas o similar.

15 Los compuestos de fórmula I pueden aplicarse también de manera preventiva a sitios en que se espera la aparición de plagas.

20 Los compuestos de fórmula I pueden usarse también para proteger plantas en crecimiento del ataque o infestación por plagas poniendo en contacto de la planta con una cantidad eficaz como pesticida de los compuestos de fórmula I o II. Como tal, "poner en contacto" incluye tanto el contacto directo (aplicar los compuestos/las composiciones directamente sobre la plaga y/o la planta (típicamente al follaje, tallo o raíces de la planta) como el contacto indirecto (aplicar los compuestos/las composiciones al lugar de la plaga y/o la planta).

En el caso de tratamiento de suelo o de aplicación al sitio de residencia o nido de las plagas, la cantidad de principio activo oscila entre 0,0001 y 500 g por 100 m², preferiblemente desde 0,001 hasta 20 g por 100 m².

25 Las tasas de aplicación habituales en la protección de materiales son, por ejemplo, de 0,01 g a 1000 g de compuesto activo por m² de material tratado, de manera deseable desde 0,1 g hasta 50 g por m².

Las composiciones insecticidas para su uso en la impregnación de materiales normalmente contienen desde el 0,001 hasta el 95% en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 45% en peso, y más preferiblemente desde el 1 hasta el 25% en peso, de al menos un repelente y/o insecticida.

30 Para su uso en composiciones de cebo, el contenido típico de principio activo es de desde el 0,001% en peso hasta el 15% en peso, de manera deseable desde el 0,001% en peso hasta el 5% en peso de compuesto activo.

Para su uso en composiciones de pulverización, el contenido de principio activo es de desde el 0,001 hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 0,01 hasta el 50% en peso y lo más preferiblemente desde el 0,01 hasta el 15% en peso.

35 Para su uso en el tratamiento de plantas de cultivo, la tasa de aplicación de los principios activos de esta invención puede estar en el intervalo de 0,1 g a 4000 g por hectárea, de manera deseable desde 5 g hasta 600 g por hectárea, de manera más deseable desde 100 g hasta 300 g por hectárea.

En el tratamiento de semillas, las tasas de aplicación de los principios activos son generalmente de desde 0,1 g hasta 10 kg por 100 kg de semillas, preferiblemente desde 1 g hasta 1 kg por 100 kg de semillas, en particular desde 1 g hasta 250 g por 100 kg de semillas, en particular desde 10 g hasta 150 g por 100 kg de semillas.

40 La presente invención se ilustra ahora con más detalle con los siguientes ejemplos.

I. Ejemplos de preparación

Los procedimientos descritos en los siguientes ejemplos de preparación se usaron para preparar otros compuestos de fórmula I mediante la modificación apropiada del material de partida. Los compuestos resultantes, junto con datos físicos, se enumeran en la tabla C a continuación.

45 Los productos pueden caracterizarse mediante HPLC-EM (cromatografía de líquidos de alta resolución - espectrometría de masas). La HPLC se llevó a cabo usando una columna analítica RP-19 (Chromolith Speed ROD de Merck KGaA, Alemania), que se hizo funcionar a 40°C. Sirvió como fase móvil acetonitrilo con el 0,1% en volumen de una mezcla de ácido trifluoroacético/agua y el 0,1% en volumen de ácido trifluoroacético; velocidad de flujo: 1,8 ml/min y volumen de inyección: 2 µl.

1-(2-Metoxietil)-N,5-dimetil-N-piridazin-4-iltriazol-4-carboxamida (ejemplo III.7)

5 Se añadió hexafluorosofo de O-(7-azabenzotriazol-1-il)-N,N,N'-tetrametiluronio (HATU; 1,23 g, 3,24 mmol, 3,00 eq) y N-metilmorfolina (0,71 ml, 0,66 g, 6,5 mmol, 6,0 eq) a una disolución de ácido 1-(2-metoxietil)-5-metiltriazol-4-carboxílico (200 mg, 1,08 mmol) y N-metilpiridazin-4-amina (118 mg, 1,08 mmol, 1,00 eq) en DMF (2,5 ml) y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 4 d. Tras retirar el disolvente, se disolvió el residuo en diclorometano, se lavó dos veces con disolución acuosa saturada de NaHCO₃ y una vez con salmuera y se secó sobre Na₂SO₄. La retirada del disolvente a vacío y la purificación cromatográfica (CH:EtOAc) dieron el compuesto del título como un aceite marrón (200 mg, 64%, pureza del 95%).

HPLC/EM: t.r. 1,406 min, m/z [MH]⁺ 277,1

10 Compuestos en los que A es A1

N.º	Z	R ¹	R ^A	t.r. [min] ^{a)}	m/z ^{b)}
I.1	N-CH ₂ CF ₃	H	CH ₃	2,050	287,1
I.2	N-CH ₂ CF ₃	CH ₃	CH ₃	1,997	301,1

Compuestos en los que A es A2

N.º	Z	R ¹	R ^A	t.r. [min] ^{a)}	m/z ^{b)}
II.1	S	H	H	1,206	208,0
II.2	S	CH ₃	H	1,072	222,0
II.3	N-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	CH ₃	1,352	263,1
II.4	N-CH ₂ cPr	H	CH ₃	1,740	259,1
II.5	N-iBu	H	CH ₃	1,874	261,1
II.6	N-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	1,442	277,1
II.7	N-CH ₂ cPr	CH ₃	CH ₃	1,775	273,1
II.8	N-iBu	CH ₃	CH ₃	1,939	275,2
II.9	N-CH ₂ CF ₃	H	CH ₃	1,728	287,1
II.10	N-CH ₂ CF ₃	CH ₃	CH ₃	1,804	301,1

Compuestos en los que A es A3

N.º	Z	R ¹	R ^A	t.r. [min] ^{a)}	m/z ^{b)}
III.1	S	H	H	1,017	208,0
III.2	S	CH ₃	H	1,086	222,0
III.3	N-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	CH ₃	1,488	263,1
III.4	N-CH ₂ cPr	H	CH ₃	1,878	259,1
III.5	N-iBu	H	CH ₃	2,030	261,1
III.6	N-CH ₂ CF ₃	H	CH ₃	1,800	287,1
III.7	N-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	1,406	277,1
III.8	N-CH ₂ cPr	CH ₃	CH ₃	1,762	273,1
III.9	N-iBu	CH ₃	CH ₃	1,943	275,2
III.10	N-CH ₂ CF ₃	CH ₃	CH ₃	1,748	301,1

II. Evaluación de actividad pesticida

II.1 Áfido de la judía careta (*Aphis craccivora*)

15 Se formularon los compuestos activos en acetona:agua 50:50 (vol:vol). Se preparó la disolución de prueba en el día de uso.

Se pulverizaron plantas de judía careta plantadas en maceta colonizadas con 100 - 150 áfidos de diversos estadios tras haberse registrado la población de plaga. Se evaluó la reducción de población tras 24, 72 y 120 horas.

20 En esta prueba, los compuestos I.1, II.1, II.8, II.9, III.1, III.3, III.4, III.5, III.6, III.7, III.8 y III.10 a 500 ppm mostraron una mortalidad de al menos el 75% en comparación con los controles no tratados.

11.2 Áfido del algodón (*Aphis gossypii*, diversos estadios de vida)

Se formularon los compuestos activos en ciclohexanona como una disolución de 10.0000 ppm suministrada en tubos

ABgene® de 1,3 ml. Se insertaron estos tubos en un pulverizador electrostático automatizado equipado con una boquilla atomizadora y sirvieron como disoluciones madre para las que se realizaron diluciones más bajas en 50% de acetona: 50% de agua (v/v). Se incluyó un tensioactivo no iónico (Kinetic®) en la disolución a un volumen del 0,01% (v/v).

- 5 Se infestaron plantas de algodón en el estadio de cotiledón con áfidos antes del tratamiento colocando una hoja altamente infestada de la colonia principal de áfidos en la parte superior de cada cotiledón. Se dejó que los áfidos se transfirieran durante la noche para lograr una infestación de 80-100 áfidos por planta y se retiró la hoja huésped. Después se pulverizaron las plantas infestadas mediante un pulverizador de plantas electrostático automatizado equipado con una boquilla de pulverización de atomización. Se secaron las plantas en la campana extractora del pulverizador, se retiraron del pulverizador y después se mantuvieron en una cámara de crecimiento bajo iluminación fluorescente en un fotoperiodo de 24 h a 25°C y una humedad relativa del 20-40%. Se determinó la mortalidad de los áfidos sobre las plantas tratadas, en relación a la mortalidad en las plantas de control no tratadas después de 5 días.

En esta prueba, los compuestos I.1, II.8, II.9, III.6, III.7, III.8 y III.9 a 500 ppm mostraron una mortalidad de al menos el 75% en comparación con los controles no tratados.

- 15 II.3 Áfido de la algarroba (*Megoura viciae*)

Se formularon los compuestos activos en DMSO:agua 1:3 (vol:vol) con diferentes concentraciones de los compuestos formulados.

- 20 Se colocaron discos de hojas de la judía en placas de microtitulación llenas con el 0,8% de agar-agar y 2,5 ppm de OPUS™. Se pulverizaron los discos de hojas con 2,5 µl de la disolución de prueba y se colocaron de 5 a 8 áfidos adultos en las placas de microtitulación, que después se cerraron y se mantuvieron a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ y a una humedad relativa del $50 \pm 5\%$ con luz fluorescente durante 6 días. Se evaluó la mortalidad basándose en los áfidos vitales reproducidos. Entonces se evaluó visualmente la mortalidad y la fecundidad de los áfidos.

En esta prueba, los compuestos III.3, III.5 y III.10 a una concentración de la disolución de prueba de 2500 mg/l mostraron una mortalidad de al menos el 75%.

- 25 II.4 Áfido verde del melocotón (*Myzus persicae*)

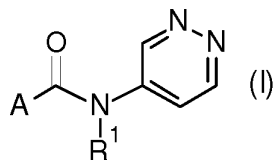
Para evaluar el control del áfido verde del melocotón (*Myzus persicae*) a través de medios sistémicos la unidad de prueba consistió en placas de microtitulación de 96 pocillos que contenían dieta líquida artificial bajo una membrana artificial.

- 30 Se formularon los compuestos usando una disolución que contenía el 75% v/v de agua y el 25% v/v de DMSO. Se pipetearon diferentes concentraciones de los compuestos formulados en la dieta de los áfidos, usando un pipeteador integrado adaptado y con dos repeticiones. Tras la aplicación, se colocaron de 5 a 8 áfidos adultos sobre la membrana artificial dentro de los pocillos de la placa de microtitulación. Después, se dejó que los áfidos succionaran la dieta para áfidos tratada y se incubaron a aproximadamente $23 + 1^\circ\text{C}$ y una humedad relativa de aproximadamente el $50 + 5\%$ durante 3 días. Se evaluó visualmente la mortalidad y la fecundidad de los áfidos.

- 35 En esta prueba, los compuestos II.9, III.1, III.3, III.4, III.5, III.6, III.8, III.9 y III.10 a 2500 ppm mostraron una mortalidad de al menos el 75% en comparación con los controles no tratados.

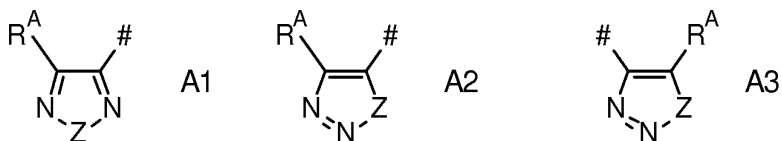
REIVINDICACIONES

1. Compuestos de piridazina de fórmula I y las sales y N-óxidos de los mismos,



en la que

5 A es un radical triazol, tiadiazol u oxadiazol de fórmulas A1, A2 o A3



en las que

indica el sitio de unión al resto de la fórmula I, y en las que

10 R^A se selecciona independientemente entre sí de hidrógeno, halógeno, CN, NO₂, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ y halocicloalquilo C₃-C₆;

Z es O, S o NR^N

R^N se selecciona de alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄, heterociclil-alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄ y CN-alquilo C₁-C₄;

R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o alquilen C₁-C₃-O-alquilo C₁-C₃;

15 o sus sales agrícola o veterinariamente aceptables, N-óxidos, enantiómeros o diastereómeros de los mismos.

2. Compuestos según la reivindicación 1, en los que A es A1.

3. Compuestos según la reivindicación 1, en los que A es A2 o A3.

4. Compuestos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en los que si está presente, R^N se selecciona de alquilo C₁-C₄, o haloalquilo C₁-C₄.

20 5. Método no terapéutico para controlar plagas de invertebrados, método que comprende tratar las plagas, su suministro de alimento, su hábitat o su terreno de reproducción o una planta, semilla, suelo, zona, material o entorno en el que las plagas están creciendo, o pueden crecer, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios que van a protegerse del ataque o infestación por plagas con una cantidad eficaz como pesticida de un compuesto de piridazina de fórmula I, o una sal, o un N-óxido del mismo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

25 6. Método según la reivindicación 5, en el que las plagas de invertebrados son plagas de artrópodos y/o nematodos.

7. Método según la reivindicación 6, en el que las plagas de invertebrados son insectos del orden *Homoptera*.

30 8. Método para proteger material de propagación de plantas y/o las plantas que crecen a partir del mismo, método que comprende tratar el material de propagación de plantas con una cantidad eficaz como pesticida de un compuesto de fórmula I o una sal agrícolamente aceptable o un N-óxido del mismo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

9. Material de propagación de plantas, que comprende al menos un compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y/o una sal agrícolamente aceptable o un N-óxido del mismo.