

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 116**

51 Int. Cl.:

A01N 47/34 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 47/36 (2006.01)
C07D 401/12 (2006.01)
A01N 47/44 (2006.01)
C07D 405/12 (2006.01)
C07D 413/12 (2006.01)
C07C 381/10 (2006.01)
C07D 213/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2009 PCT/US2009/035475**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2009 WO09111309**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2009 E 09717433 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2268615**

54 Título: **Pesticidas**

30 Prioridad:

03.03.2008 US 67874 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BREAUX, NNEKA;
LOSO, MICHAEL;
JOHNSON, TIMOTHY;
BABCOCK, JONATHAN;
NUGENT, BENJAMIN;
MARTIN, TIMOTHY;
BROWN, ANNETTE;
ROSS, RONALD;
LO, WILLIAM y
OBER, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 593 116 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

Pesticidas

Campo de la invención

La invención divulgada en este documento se refiere al campo de los pesticidas y su uso para controlar plagas.

5 Antecedentes de la invención

Las plagas provocan millones de muertes humanas en todo el mundo cada año. Más aun, existen más de diez mil especies de plagas que provocan pérdidas para la agricultura. Estas pérdidas agrícolas ascienden a miles de millones de dólares estadounidenses cada año. Las termitas provocan daño a varias estructuras tales como hogares. Estas pérdidas por daños de termitas ascienden a miles de millones de dólares estadounidenses cada año. Como nota final, muchas plagas de alimentos almacenados se comen y adulteran los alimentos almacenados. Estas pérdidas de alimentos almacenados ascienden a miles de millones de dólares estadounidenses cada año, pero lo que más importante, privan a personas de alimentos necesarios.

Existe una necesidad urgente de nuevos pesticidas. Los insectos están desarrollando resistencia a los pesticidas que se usan actualmente. Cientos de especies de insectos son resistentes a uno o más pesticidas. El desarrollo de resistencia a algunos de los pesticidas anteriores, tales como DDT, los carbonatos y los organofosfatos, es bien conocido. Pero se ha desarrollado resistencia a algunos de los pesticidas más nuevos. Por lo tanto, existe una necesidad de nuevos pesticidas y particularmente de pesticidas que tengan nuevos modos de acción.

El documento 2006/000333 describe carboxamidas de piridazina sustituidas y derivados de las mismas así como métodos para su preparación. También se describe el uso de estos compuestos como agentes de tratamiento de plantas y pesticidas.

El documento WO 2006/037945 describe derivados de isoxazolina y su uso como herbicidas.

El documento US 2002/0032328 describe acilsulfimidas heterocíclicas y su uso como pesticidas.

El documento WO 2007/149134 describe un método de control de insectos que utiliza sulfoximinas N-sustituidas.

Sustituyentes (lista no exhaustiva)

"alquenilo" significa un sustituyente acíclico insaturado (al menos un enlace doble carbono-carbono), ramificado o sin ramificar, que consiste en carbono e hidrógeno, por ejemplo, vinilo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo y decenilo.

"alqueniloxi" significa un alquenilo que consiste además en un enlace simple carbono-oxígeno, por ejemplo, aliloxi, buteniloxi, penteniloxi, hexeniloxi, hepteniloxi, octeniloxi, noneniloxi y deceniloxi.

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

"alquilo" significa un sustituyente acíclico saturado, ramificado o sin ramificar, que consiste en carbono e hidrógeno, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, 1-butilo, 2-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo.

"alquinilo" significa un sustituyente acíclico insaturado (al menos un enlace triple carbono-carbono y cualquier enlace doble), ramificado o sin ramificar, que consiste en carbono e hidrógeno, por ejemplo, etinilo, propargilo, butinilo, pentinilo, hexinilo, heptinilo, octinilo, noninilo y decinilo.

"alquiniloxi" significa un alquinilo que consiste además en un enlace simple carbono-oxígeno, por ejemplo, pentiniloxi, hexiniloxi, heptiniloxi, octiniloxi, noniniloxi y deciniloxi.

"arilo" significa un sustituyente cíclico aromático que consiste en hidrógeno y carbono, por ejemplo, fenilo, naftilo, fluorenilo y bifenilo.

"cicloalquenilo" significa un sustituyente monocíclico o policíclico insaturado (al menos un enlace doble carbono-carbono) que consiste en carbono e hidrógeno, por ejemplo, ciclobutenilo, ciclopentenilo, ciclohexenilo, cicloheptenilo, ciclooctenilo, ciclodecenilo, norbornenilo, biciclo [2.2.2] octenilo, tetrahidronaftilo, hexahidronaftilo y octahidronaftilo.

"cicloalqueniloxi" significa un cicloalquenilo que consiste además en un enlace simple carbono-oxígeno, por ejemplo, ciclobuteniloxi, ciclopenteniloxi, ciclohexeniloxi, ciclohepteniloxi, cicloocteniloxi, ciclodeceniloxi, norborneniloxi y biciclo [2.2.2] octeniloxi.

"cicloalquilo" significa un sustituyente monocíclico o policíclico saturado que consiste en carbono e hidrógeno, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclodecilo, norbornilo, biciclo [2.2.2] octilo y decahidronaftilo.

5 "cicloalcoxi" significa un cicloalquilo que consiste además en un enlace simple carbono-oxígeno, por ejemplo, ciclopropiloxi, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclodecilo, norbornilo y biciclo [2.2.2] octilo.

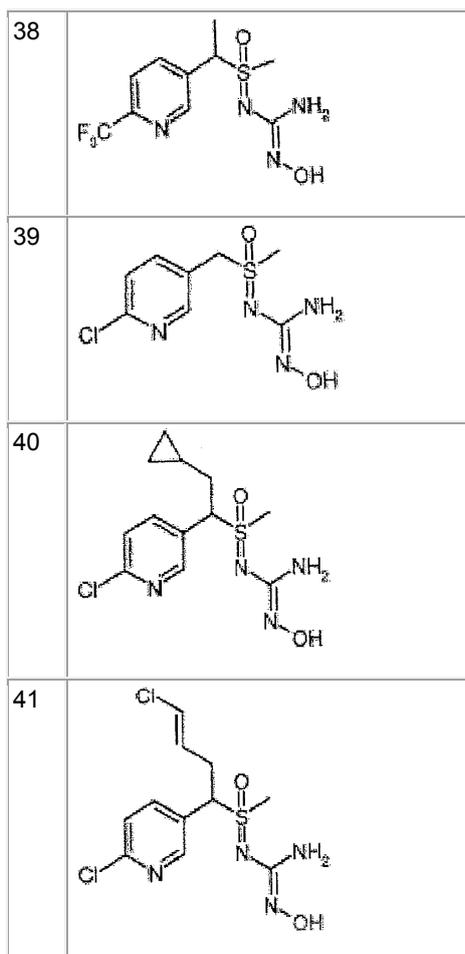
"halo" significa fluoro, cloro, bromo y yodo.

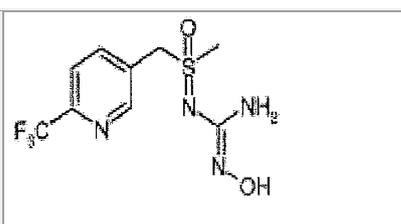
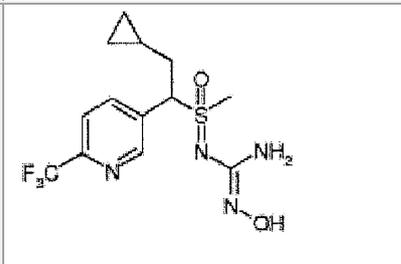
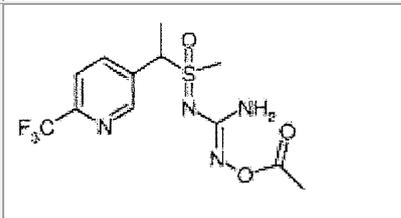
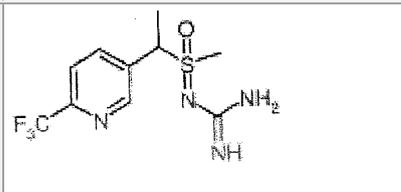
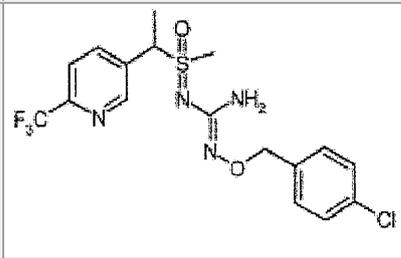
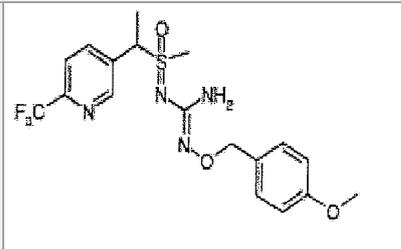
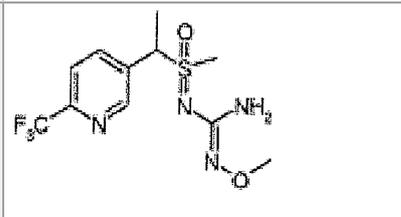
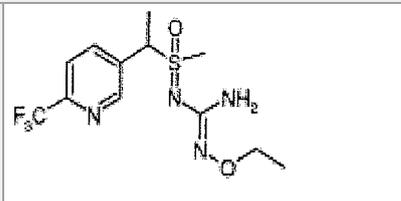
10 "haloalquilo" significa un alquilo que consiste además en, de uno al número máximo posible de, halos idénticos o diferentes, por ejemplo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, 1-fluorometilo, 2-fluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, clorometilo, triclorometilo y 1,1,2,2-tetrafluoroetilo.

15 "heterocíclico" significa un sustituyente cíclico que puede estar totalmente saturado, parcialmente saturado o completamente insaturado, donde la estructura cíclica contiene al menos un carbono y al menos un heteroátomo, donde dicho heteroátomo es nitrógeno, azufre u oxígeno, por ejemplo, benzofuranilo, benzoisotiazolilo, benzoisoxazolilo, benzoxazolilo, benzotienilo, benzotiazolilo, cinolinilo, furanilo, indazolilo, indolilo, imidazolilo, isoindolilo, isoquinolinilo, isotiazolilo, isoxazolilo, oxiranilo, 1,3,4-oxadiazolilo, oxazolinilo, oxazolilo, ftalazinilo, pirazinilo, pirazolinilo, pirazolilo, piridazinilo, piridilo, pirimidinilo, pirrolilo, quinazolinilo, quinolinilo, quinoxalinilo, 1,2,3,4-tetrazolilo, tiazolinilo, tiazolilo, tienilo, 1,2,3-triazinilo, 1,2,4-triazinilo, 1,3,5-triazinilo, 1,2,3-triazolilo y 1,2,4-triazolilo.

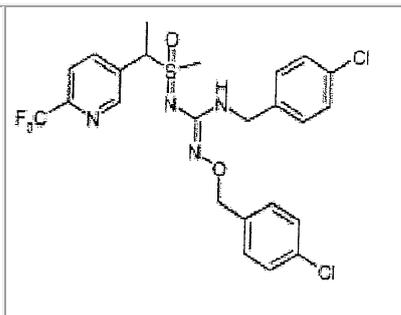
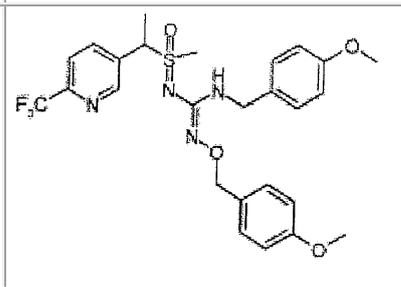
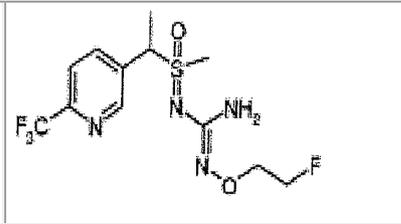
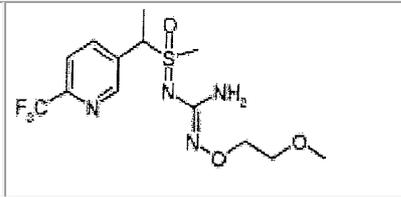
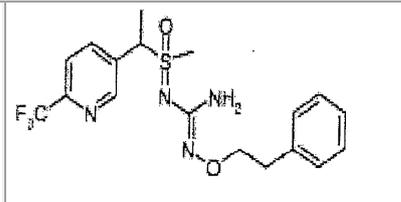
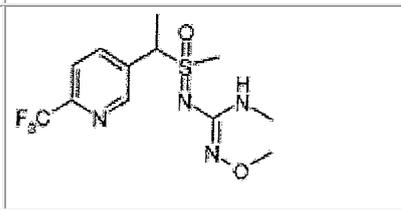
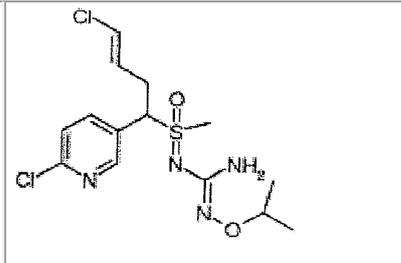
Descripción detallada de la invención

20 La invención se refiere a un compuesto seleccionado del grupo que consiste en



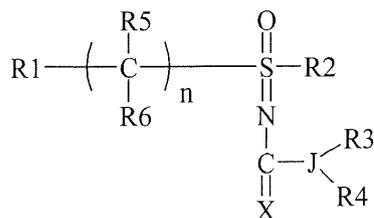
42	
43	
44	
45	
46	
47	
48	
49	

50	 <chem>CC1=CC=C(C=C1N)C(F)(F)F.CC(C)S(=O)(C)N=C(N)N1CCOC1</chem>
51	 <chem>CC1=CC=C(C=C1N)C(F)(F)F.CC(C)S(=O)(C)N=C(N)N1CC1</chem>
52	 <chem>CC1=CC=C(C=C1N)C(F)(F)F.CC(C)S(=O)(C)N=C(N)N1CC(F)F1</chem>
53	 <chem>CC1=CC=C(C=C1N)C(F)(F)F.CC(C)S(=O)(C)N=C(N)N1CC=C1</chem>
54	 <chem>CC1=CC=C(C=C1N)C(F)(F)F.CC(C)S(=O)(C)N=C(N)N1CCCC(F)1</chem>
55	 <chem>CC1=CC=C(C=C1N)C(F)(F)F.CC(C)S(=O)(C)N=C(N)N1CCCCC(F)1</chem>
56	 <chem>CC1=CC=C(C=C1N)C(F)(F)F.CC(C)S(=O)(C)N=C(N)N1CCCC(F)1</chem>

57	
58	
59	
60	
62	
63	
y 64	

Adicionalmente en la presente se divulgan compuestos (que no son parte de la invención) que tienen la siguiente fórmula general

fórmula (I)



(I)

en donde:

- 5 (a) R1 es alquenilo C₂-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, alquenilC₂-C₈tio, alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, alquilC₁-C₈tio, alqunilo C₂-C₈, alqunilC₂-C₈oxi, alqunilC₂-C₈tio, arilo, cicloalquenilo C₃-C₈, cicloalquenilC₃-C₈oxi, cicloalquenilC₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquilC₃-C₈tio, heterociclilo o alquilC₀-C₈-C(=O)OR8, en donde cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alqunilo C₂-C₆, alqunilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilC₁-C₆tio, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆, NR9R10 y heterociclilo;
- 10 (b) R2 es alquenilo C₂-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, alquenilC₂-C₈tio, alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, alquilC₁-C₈tio, alqunilo C₂-C₈, alqunilC₂-C₈oxi, alqunilC₂-C₈tio, arilo, cicloalquenilo C₃-C₈, cicloalquenilC₃-C₈oxi, cicloalquenilC₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquilC₃-C₈tio, heterociclilo o alquilC₀-C₈-C(=O)OR8, en donde cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alqunilo C₂-C₆, alqunilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilC₁-C₆tio, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆, NR9R10 y heterociclilo, y en donde R2 y R5 también pueden formar un anillo de 4, 5 o 6 miembros;
- 15 (c) R3 es F, Cl, Br, I, alquenilo C₂-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, alquenilC₂-C₈tio, alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, alquilC₁-C₈tio, alqunilo C₂-C₈, alqunilC₂-C₈oxi, alqunilC₂-C₈tio, arilo, cicloalquenilo C₃-C₈, cicloalquenilC₃-C₈oxi, cicloalquenilC₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquilC₃-C₈tio, H, heterociclilo, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)arilo C₁-C₆ o alquilC₀-C₈-C(=O)OR8, en donde cada uno de los cuales puede estar independientemente sustituido (excepto por H, F, Cl, Br, I) por uno o más de los siguientes sustituyentes, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alqunilo C₂-C₆, alqunilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilC₁-C₆tio, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo (en donde dicho arilo puede sustituirse por uno o más sustituyentes que se seleccionan de F, Cl, Br, I o alcoxi C₁-C₈) hidroxialquilo C₁-C₆, NR9R10 y heterociclilo, y en donde R3 y R4 también pueden formar un anillo de 4, 5 o 6 miembros;
- 20 (d) R4 es F, Cl, Br, I, alquenilo C₂-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, alquenilC₂-C₈tio, alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, alquilC₁-C₈tio, alqunilo C₂-C₈, alqunilC₂-C₈oxi, alqunilC₂-C₈tio, arilo, cicloalquenilo C₃-C₈, cicloalquenilC₃-C₈oxi, cicloalquenilC₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquilC₃-C₈tio, H, heterociclilo, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)arilo C₁-C₆ o alquilC₀-C₈-C(=O)OR8, en donde cada uno de los cuales puede estar independientemente sustituido (excepto por H, F, Cl, Br, I) por uno o más de los siguientes sustituyentes, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alqunilo C₂-C₆, alqunilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilC₁-C₆tio, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo (en donde dicho arilo puede sustituirse por uno o más sustituyentes que se seleccionan de F, Cl, Br, I o alcoxi C₁-C₈) hidroxialquilo C₁-C₆, NR9R10 y heterociclilo, y en donde R3 y R4 también pueden formar un anillo de 4, 5 o 6 miembros;
- 25 (e) R5 es alquenilo C₂-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, alquenilC₂-C₈tio, alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, alquilC₁-C₈tio, alqunilo C₂-C₈, alqunilC₂-C₈oxi, alqunilC₂-C₈tio, arilo, cicloalquenilo C₃-C₈, cicloalquenilC₃-C₈oxi, cicloalquenilC₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquilC₃-C₈tio, H, heterociclilo o alquilC₀-C₈-C(=O)OR8, en donde cada uno de los cuales puede estar independientemente sustituido (excepto por H) por uno o más de los siguientes sustituyentes, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alqunilo C₂-C₆, alqunilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilC₁-C₆tio, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, cicloalquilo C₃-C₈, hidroxialquilo C₁-C₆, NR9R10 y heterociclilo, y en donde R2 y R5 también pueden formar un anillo de 4, 5 o 6 miembros, y en donde R5 y R6 también pueden formar un anillo de 3, 4, 5 o 6 miembros;
- 30 (f) R6 es alquenilo C₂-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, alquenilC₂-C₈tio, alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, alquilC₁-C₈tio, alqunilo C₂-C₈, alqunilC₂-C₈oxi, alqunilC₂-C₈tio, arilo, cicloalquenilo C₃-C₈, cicloalquenilC₃-C₈oxi, cicloalquenilC₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquilC₃-C₈tio, H, heterociclilo o alquilC₀-C₈-C(=O)OR8, en donde cada uno de los cuales puede estar independientemente sustituido (excepto por H) por uno o más de los siguientes
- 35 40 45 50

5 sustituyentes, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilC₁-C₆tio, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), S(=O)_{n1}haloalquiloC₁-C₆ (en donde n1=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, cicloalquilo C₃-C₈, hidroxialquilo C₁-C₆, NR₉R₁₀ y heterociclilo, y en donde R₂ y R₅ también pueden formar un anillo de 4, 5 o 6 miembros, y en donde R₅ y R₆ también pueden formar un anillo de 3, 4, 5 o 6 miembros;

(g) n es 0 a 4;

(h) X es NR₈, O o S;

(i) J es N o CR₇;

10 (j) R₇ es H, F, Cl, Br, I, alquenilo C₂-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, alquenilC₂-C₈tio, alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, alquilC₁-C₈tio, alquinilo C₂-C₈, alquinilC₂-C₈oxi, alquinilC₂-C₈tio, arilo, cicloalquenilo C₃-C₈, cicloalquenilC₃-C₈oxi, cicloalquenilC₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquilC₃-C₈tio, heterociclilo o alquilC₀-C₈-C(=O)OR₈, en donde cada uno de los cuales puede estar independientemente sustituido (excepto por H, F, Cl, Br, I) por uno o más de los siguientes sustituyentes, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilC₁-C₆tio, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆, NR₉R₁₀ y heterociclilo;

20 (k) R₈ es H, OH, OC(=O)alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, alquenilC₂-C₈tio, alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, alquilC₁-C₈tio, alquinilo C₂-C₈, alquinilC₂-C₈oxi, alquinilC₂-C₈tio, arilo, cicloalquenilo C₃-C₈, cicloalquenilC₃-C₈oxi, cicloalquenilC₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquilC₃-C₈tio, o heterociclilo, en donde cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₈, halocicloalquilo C₃-C₈, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilC₁-C₆tio, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo (en donde dicho arilo puede sustituirse por uno o más sustituyentes que se seleccionan de F, Cl, Br, I o alcoxi C₁-C₈), hidroxialquilo C₁-C₆ y heterociclilo;

30 (l) R₉ es alquenilo C₂-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, alquenilC₂-C₈tio, alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, alquilC₁-C₈tio, alquinilo C₂-C₈, alquinilC₂-C₈oxi, alquinilC₂-C₈tio, arilo, cicloalquenilo C₃-C₈, cicloalquenilC₃-C₈oxi, cicloalquenilC₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquilC₃-C₈tio, o heterociclilo, en donde cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilC₁-C₆tio, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), OSO₂haloalquiloC₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆ y heterociclilo, y en donde R₉ y R₁₀ también pueden formar un anillo de 4, 5 o 6 miembros; y

35 (m) R₁₀ es alquenilo C₂-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, alquenilC₂-C₈tio, alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, alquilC₁-C₈tio, alquinilo C₂-C₈, alquinilC₂-C₈oxi, alquinilC₂-C₈tio, arilo, cicloalquenilo C₃-C₈, cicloalquenilC₃-C₈oxi, cicloalquenilC₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquilC₃-C₈tio, o heterociclilo, en donde cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilC₁-C₆tio, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), OSO₂haloalquiloC₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆ y heterociclilo, y en donde R₉ y R₁₀ también pueden formar un anillo de 4, 5 o 6 miembros.

Adicionalmente se divulga que R₁ es arilo o heterociclilo, en donde cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes F, Cl, Br, I, alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆.

45 Adicionalmente se divulga que R₁ es un heterociclilo, en donde dicho heterociclilo puede estar independientemente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes F, Cl, Br, I, alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆.

Adicionalmente se divulga que R₁ es piridilo, en donde dicho piridilo puede estar independientemente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes Cl, CH₃, o CF₃.

Adicionalmente se divulga que R₁ es piridilo, en donde dicho piridilo está sustituido por uno de los siguientes sustituyentes Cl, CH₃, o CF₃ que están unidos al átomo de carbono en la sexta posición.

50 Adicionalmente se divulga que R₂ es un alquilo C₁-C₈.

Adicionalmente se divulga que R₂ es a CH₃.

Adicionalmente se divulga que R₂ y R₅ forman un anillo de seis miembros compuesto por carbono, hidrógeno y el átomo de azufre.

Adicionalmente se divulga que R₃ es H, F o alquilo C₁-C₈.

Adicionalmente se divulga que R3 y R4 forman un anillo de cinco o seis miembros compuesto por carbono, hidrógeno, y un átomo de nitrógeno.

Adicionalmente se divulga que R3 y R4 forman un anillo de seis miembros compuesto por carbono, hidrógeno, un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno.

- 5 Adicionalmente se divulga que R4 es H, F, arilo, C(=O)alquilo C₁-C₆, heterociclilo, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alquilC₀-C₈-C(=O)OR8, C(=O)arilo C₁-C₆, en donde cada uno de los cuales puede estar independientemente sustituido (excepto por H y F) por uno o más de los siguientes sustituyentes, Cl, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, NR9R10 y arilo (en donde dicho arilo puede sustituirse por uno o más sustituyentes que se seleccionan de F, Cl, Br, I o alcoxi C₁-C₈).
- 10 Adicionalmente se divulga que R4 es H o alquilo C₁-C₈ (en donde dicho alquilo puede estar independientemente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes, Cl, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆ y arilo (en donde dicho arilo puede sustituirse por uno o más sustituyentes que se seleccionan de F, Cl, Br, I o alcoxi C₁-C₈).

- 15 Adicionalmente se divulga que R5 es H, alquilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, en donde cada uno de los cuales puede estar independientemente sustituido (excepto por H) por uno o más de los siguientes sustituyentes, F, Cl, Br, I, o cicloalquilo C₃-C₈.

Adicionalmente se divulga que R5 es H o alquilo C₁-C₈.

Adicionalmente se divulga que R6 es H.

Adicionalmente se divulga que n es 0 o 1.

- 20 Adicionalmente se divulga que X es NR8 o S.

Adicionalmente se divulga que J es N.

Adicionalmente se divulga que R7 es H, F, Cl, Br, I o alquilo C₁-C₈.

Adicionalmente se divulga que R7 es H.

- 25 Adicionalmente se divulga que R8 es H, OH, OC(=O)alquilo C₁-C₆, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, en donde cada uno de los cuales puede estar independientemente sustituido (excepto por H y OH) por uno o más de los siguientes sustituyentes, arilo (en donde dicho arilo puede sustituirse por uno o más sustituyentes que se seleccionan de F, Cl, Br, I, alcoxi C₁-C₈), cicloalquilo C₃-C₈, halocicloalquilo C₃-C₈, F, Cl, Br, I, alcoxi C₁-C₆.

Adicionalmente se divulga que:

- 30 (a) R1 es alquenilo C₂-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, alquenilC₂-C₈tio, alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, alquilC₁-C₈tio, alquinilo C₂-C₈, alquinilC₂-C₈oxi, alquinilC₂-C₈tio, arilo, cicloalquenilo C₃-C₈, cicloalquenilC₃-C₈oxi, cicloalquenilC₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquilC₃-C₈tio, heterociclilo o alquilC₀-C₈-C(=O)OR8, en donde cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilC₁-C₆tio, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆, NR9R10 y heterociclilo;

- 35 (b) R2 es alquenilo C₂-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, alquenilC₂-C₈tio, alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, alquilC₁-C₈tio, alquinilo C₂-C₈, alquinilC₂-C₈oxi, alquinilC₂-C₈tio, arilo, cicloalquenilo C₃-C₈, cicloalquenilC₃-C₈oxi, cicloalquenilC₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquilC₃-C₈tio, heterociclilo o alquilC₀-C₈-C(=O)OR8, en donde cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilC₁-C₆tio, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆, NR9R10 y heterociclilo, y en donde R2 y R5 también pueden formar un anillo de 4, 5 o 6 miembros;

- 45 (c) R3 es alquenilo C₁-C₈, alquenilC₂-C₈oxi, alquenilC₂-C₈tio, alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, alquilC₁-C₈tio, alquinilo C₂-C₈, alquinilC₂-C₈oxi, alquinilC₁-C₈tio, arilo, cicloalquenilo C₃-C₈, cicloalquenilC₃-C₈oxi, cicloalquenilC₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquilC₃-C₈tio, H, heterociclilo o alquilC₀-C₈-C(=O)OR8, en donde cada uno de los cuales puede estar independientemente sustituido (excepto por H) por uno o más de los siguientes sustituyentes, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquilC₁-C₆tio, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n1=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆, NR9R10 y heterociclilo, y en donde R3 y R4 también pueden formar un anillo de 4, 5 o 6 miembros;

C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆ y heterociclilo, y en donde R₉ y R₁₀ también pueden formar un anillo de 4, 5 o 6 miembros.

Adicionalmente se divulga que R₁ es un alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, arilo, o heterociclilo, en donde cada uno de los cuales puede estar opcionalmente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆, NR₉R₁₀ y heterociclilo.

Adicionalmente se divulga que R₁ es a heterociclilo, que puede estar independientemente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, C₁-C₆hidroxialquilo, NR₉R₁₀ y heterociclilo.

Adicionalmente se divulga que R₁ es benzofuranilo, benzoisotiazolilo, benzoisoxazolilo, benzoxazolilo, benzotienilo, benzotiazolilo cinnolinilo, furanilo, indazolilo, indolilo, imidazolilo, isoindolilo, isoquinolinilo, isotiazolilo, isoxazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, oxazolinilo, oxazolilo, phthalazinilo, pirazinilo, pirazinilo, pirazolilo, piridazinilo, piridilo, pirimidinilo, pirrolilo, quinazolinilo, quinolinilo, quinoxalinilo, 1,2,3,4-tetrazolilo, tiazolinilo, tiazolilo, tienilo, 1,2,3-triazinilo, 1,2,4-triazinilo, 1,3,5-triazinilo, 1,2,3-triazolilo, y 1,2,4-triazolilo, que puede estar independientemente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆, NR₉R₁₀ y heterociclilo.

Adicionalmente se divulga que R₁ es piridilo, que puede estar independientemente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆, NR₉R₁₀ y heterociclilo.

Adicionalmente se divulga que R₁ es piridilo, que puede estar independientemente sustituido por uno o más haloalquilos C₁-C₆.

Adicionalmente se divulga que R₁ es un piridilo sustituido por CF₃.

Adicionalmente se divulga que R₂ es alquilo C₁-C₈, que puede estar independientemente sustituido por uno o más de los siguientes sustituyentes F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆, NR₉R₁₀ y heterociclilo.

Adicionalmente se divulga que R₃ es un alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, arilo, cicloalqueno C₃-C₈, cicloalqueno C₃-C₈oxi, cicloalqueno C₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquil C₃-C₈tio, H, heterociclilo o alquil C₀-C₈-C(=O)OR₈, en donde cada uno de los cuales puede estar independientemente sustituido (excepto por H) por uno o más de los siguientes sustituyentes F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆, NR₉R₁₀ y heterociclilo, también R₃ y R₄ puede formar un anillo de 4, 5 o 6 miembros.

Adicionalmente se divulga que R₄ es un alcoxi C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, arilo, cicloalqueno C₃-C₈, cicloalqueno C₃-C₈oxi, cicloalqueno C₃-C₈tio, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalcoxi C₃-C₈, cicloalquil C₃-C₈tio, H, heterociclilo o alquil C₀-C₈-C(=O)OR₈, en donde cada uno de los cuales puede estar independientemente sustituido (excepto por H) por uno o más de los siguientes sustituyentes F, Cl, Br, I, CN, NO₂, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, S(=O)_{n1}alquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), S(=O)_{n1}haloalquilo C₁-C₆ (en donde n₁=0-2), OSO₂haloalquilo C₁-C₆, C(=O)Oalquilo C₁-C₆, C(=O)alquilo C₁-C₆, C(=O)haloalquilo C₁-C₆, arilo, hidroxialquilo C₁-C₆, NR₉R₁₀ y heterociclilo, también R₃ y R₄ puede formar un anillo de 4, 5 o 6 miembros.

Adicionalmente se divulga que X es S.

Adicionalmente se divulga que R₅ y R₆ se seleccionan independientemente de H, metilo, etilo, F, Cl y Br.

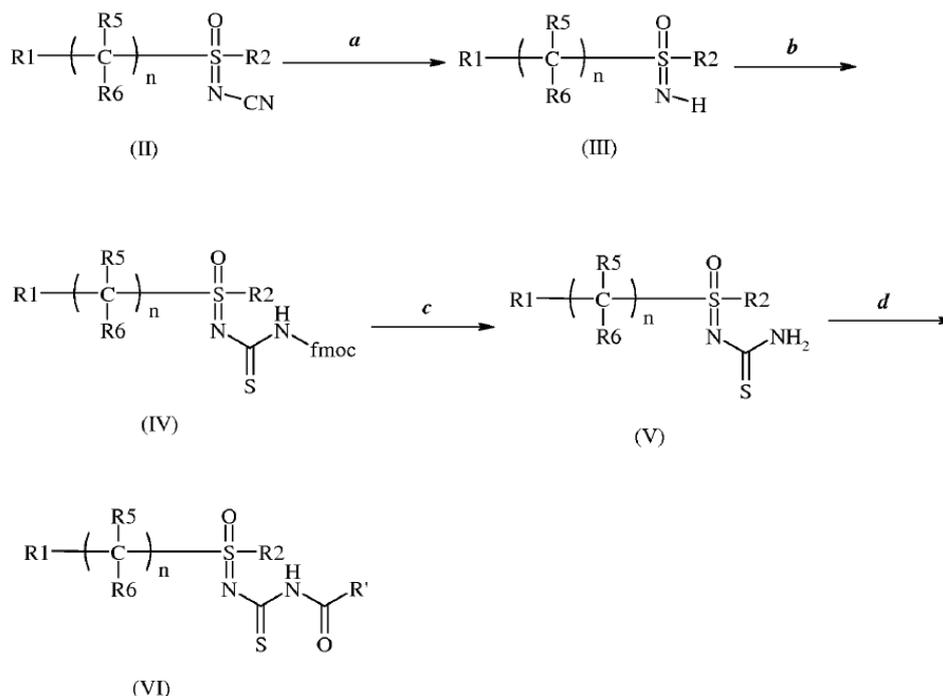
Adicionalmente se divulga que n es 1 y R₅ es CH₃ y R₆ es H.

En este documento, todas las temperaturas se proporcionan en grados Celsius y todos los porcentajes son porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario.

Los compuestos de la presente invención pueden realizarse en una variedad de maneras. Un modo general es comenzar con una molécula formada como en el documento WO 2007/095229 A2, titulado "(6-Haloalquilpiridin-3-il) alquil sulfoximinas N-sustituidas insecticidas", publicado el 23 de agosto de 2007, y seguir los métodos generales ilustrados en los Esquemas A-F a continuación.

- 5 Los compuestos de la fórmula (I), en donde R1, R2, R4, R5, R6 y n son como se definieron previamente y en donde X=S, J=N y R3 es H, pueden prepararse mediante los métodos ilustrados en el Esquema A.

Esquema A

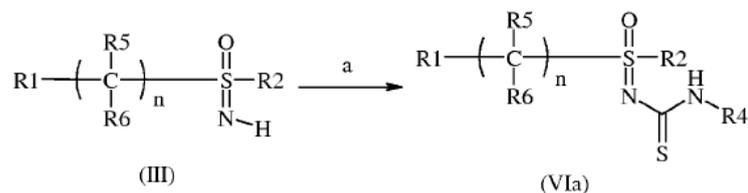


- En el paso **a** del Esquema A, los compuestos de la fórmula (II) pueden convertirse en compuestos de la fórmula (III) como se conoce en la técnica (por ejemplo, ver *Org. Lett.* **2007**, 9, 3809) cuando se trata con anhídrido trifluoroacético en un disolvente aprótico polar tal como diclorometano (CH₂Cl₂) seguido por una base tal como carbonato de potasio en un disolvente prótico polar tal como metanol. Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de -20°C a 50°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales. La cianosulfoximina (II) (también conocida como "sulfoxaflor") puede prepararse mediante métodos conocidos en la técnica (por ejemplo, ver el documento WO 2007095229 A2). En el paso **b** del Esquema A, los compuestos de la fórmula (III) se dejan reaccionar con isotiocianato de 9-fluorenilmetoxycarbonilo (Fmoc) en una mezcla de disolventes apróticos polares tales como tetrahydrofurano (THF) y *N,N*-dimetilformamida (DMF) para proporcionar compuestos de la fórmula (IV) como se conoce en la técnica (por ejemplo, ver *Heterocycles* **1998**, 49, 181). Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de 0°C a 100°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales. En el paso **c** del Esquema A, los compuestos de la fórmula (IV) pueden tratarse con una base tal como piperidina, en un disolvente aprótico polar tal como DMF para proporcionar compuestos de la fórmula (V). Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de -20°C a 50°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales. En el paso **d** del Esquema A, los compuestos de la fórmula (V) pueden dejarse reaccionar con un cloruro de ácido tal como cloruro de acetilo en un disolvente orgánico tal como acetona y en presencia de una base tal como trietilamina para proporcionar compuestos de la fórmula (VI) como se conoce en la técnica (por ejemplo, ver *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 630). Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de 0°C a 100°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales.

30

Los compuestos de la fórmula (I), en donde R1, R2, R4, R5, R6 y n son como se definieron previamente y en donde X=S, J=N y R3 es H, pueden prepararse mediante los métodos ilustrados en el Esquema B.

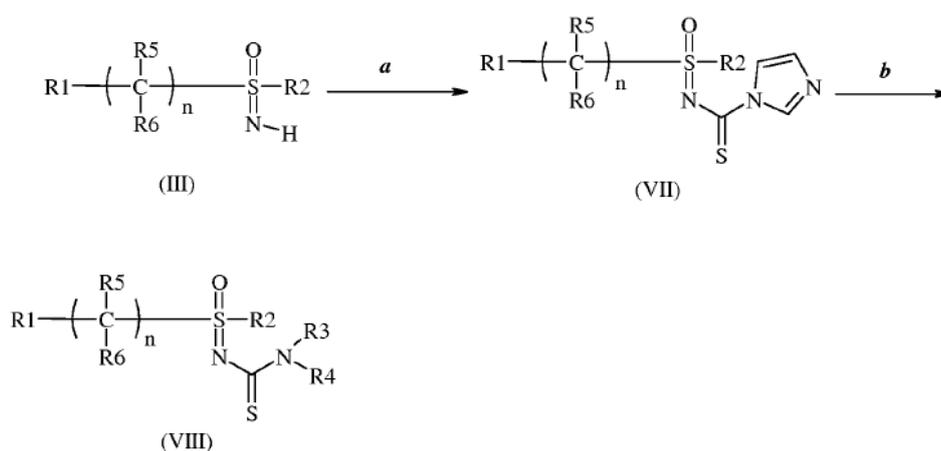
Esquema B



5 En el paso **a** del Esquema B, los compuestos de la fórmula (III) son tratados con un isotiocianato tal como isotiocianato de etilo en una mezcla de disolventes apróticos polares tales como THF y DMF para proporcionar los compuestos de la fórmula (IVa) como se describe en el Esquema A. Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de 0°C a 100°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales.

10 Los compuestos de la fórmula (I), en donde R1, R2, R3, R4, R5, R6 y n son como se definieron previamente y en donde X=S y J=N, pueden prepararse mediante los métodos ilustrados en el Esquema C.

Esquema C

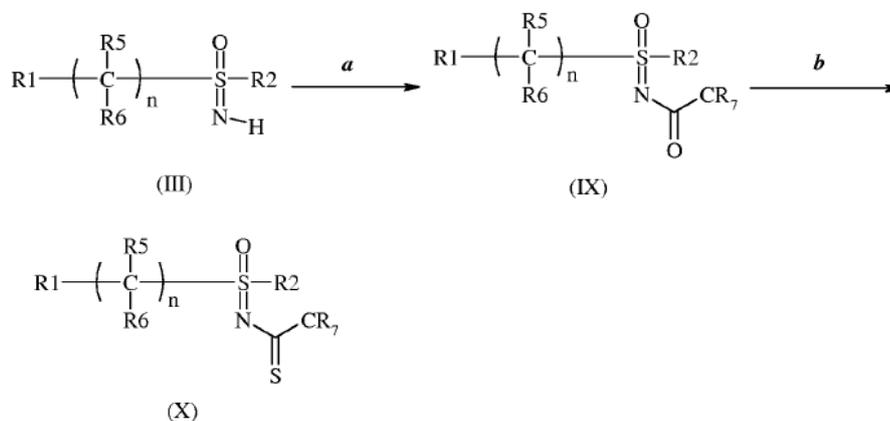


15 En el paso **a** del Esquema C, los compuestos de la fórmula (III) pueden hacerse reaccionar con tiocarbonyl diimidazol en un disolvente orgánico tal como acetonitrilo para proporcionar compuestos de la fórmula (VII) como se conoce en la técnica (por ejemplo, ver *Letters in Drug Design and Discovery* **2007**, *4*, 318). Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de 0°C a 100°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales. En el paso **b** del Esquema C, los compuestos de la fórmula (VII) pueden tratarse con una amina tal como dimetilamina en un disolvente orgánico tal como acetonitrilo para proporcionar compuestos de la fórmula (VIII). Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de 0°C a 100°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales.

20

Los compuestos de la fórmula (I), en donde R1, R2, R5, R6, R7 y n son como se definieron previamente y en donde X=O o S, pueden prepararse mediante los métodos ilustrados en el Esquema D.

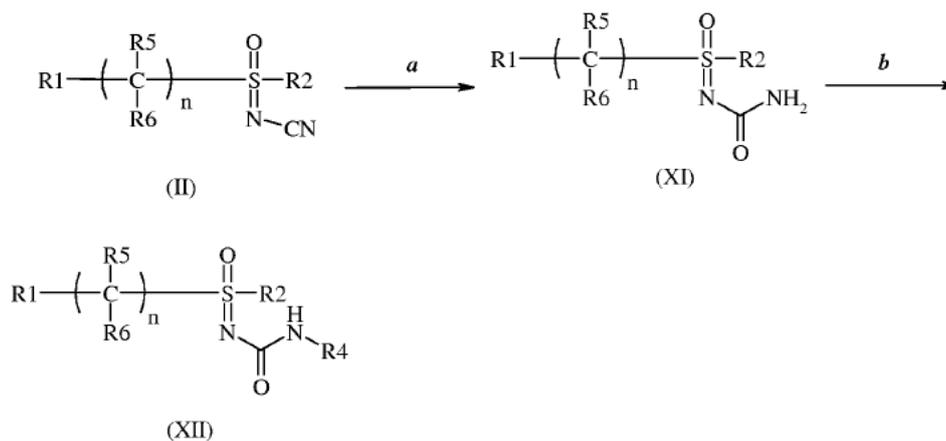
Esquema D



- 5 En el paso *a* del Esquema D, los compuestos de la fórmula (III) pueden tratarse con un anhídrido tal como anhídrido acético en presencia de un disolvente orgánico tal como piridina para proporcionar compuestos de la fórmula (IX) como se conoce en la técnica (por ejemplo, ver *Heterocycles* **1998**, 49, 181). Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de 0°C a 100°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales. En el paso *b* del Esquema D, los compuestos de la fórmula (IX) pueden tionarse mediante tratamiento con reactivos tales como el reactivo de Lawesson en disolventes orgánicos tales como 1,4-dioxano para proporcionar compuestos de la fórmula (X). Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de 0°C a 100°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales.
- 10

Los compuestos de la fórmula (I), en donde R1, R2, R4, R5, R6 y n son como se definieron previamente y en donde X=O, J=N y R3 es H, pueden prepararse mediante los métodos ilustrados en el Esquema E.

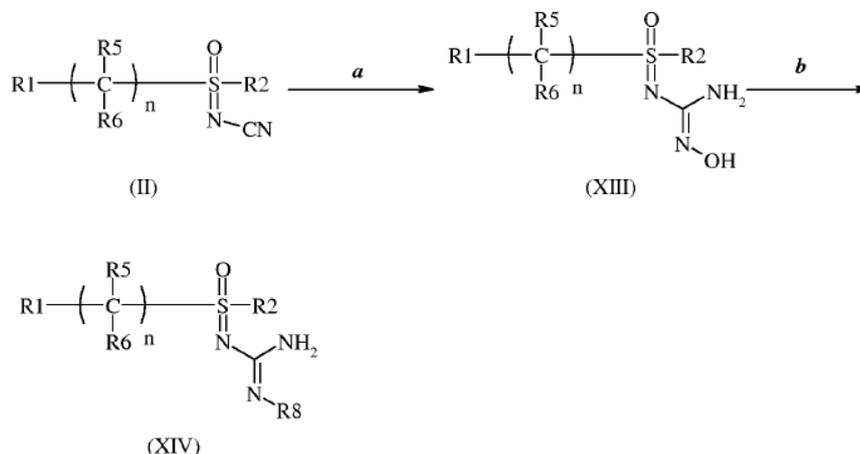
Esquema E



- 15 En el paso *a* del Esquema E, los compuestos de la fórmula (II) pueden hidrolizarse en presencia de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico concentrado en un disolvente orgánico tal como acetonitrilo para proporcionar compuestos de la fórmula (XI). Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de 0°C a 100°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales. En el paso *b* del Esquema E, los compuestos de la fórmula (XI) pueden tratarse con un cloruro de ácido tal como cloruro de aceto en un disolvente orgánico no polar tal como benceno anhidro para proporcionar compuestos de la fórmula (XII). Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de 0°C a 150°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales.
- 20

Los compuestos de la fórmula (I), en donde R1, R2, R5, R6, R8 y n son como se definieron previamente y en donde X=NR8 y J=N, pueden prepararse mediante los métodos ilustrados en el Esquema F.

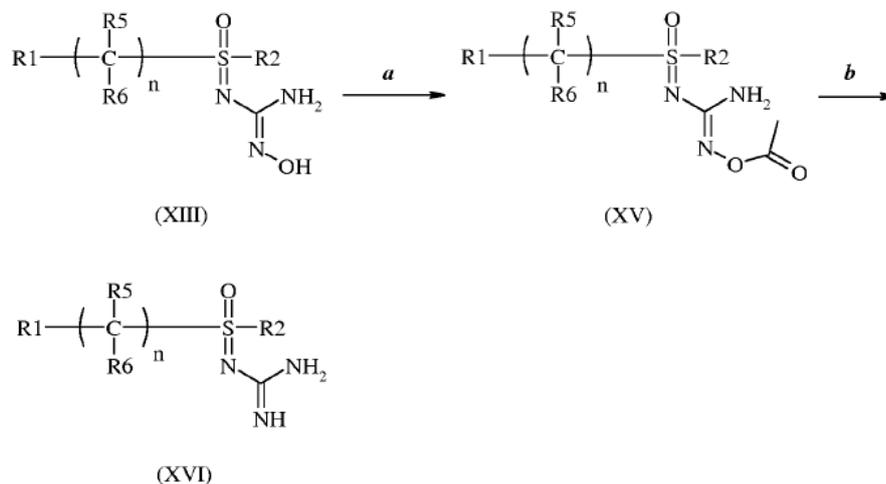
Esquema F



- 5 En el paso **a** del Esquema F, los compuestos de la fórmula (II) pueden dejarse reaccionar con un nucleófilo tal como clorhidrato de hidroxilamina en presencia de una base tal como carbonato de sodio en un sistema de disolvente prático polar mezclado tal como etanol y agua para proporcionar compuestos de la fórmula (XIII) como se conoce en la técnica (por ejemplo, ver *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2001**, 1321). Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de 0°C a 150°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales. De manera similar, los compuestos de la fórmula (IX)
- 10 en el Esquema D pueden convertirse en las oximas correspondientes bajo estas condiciones. En el paso **b** del Esquema F, los compuestos de la fórmula (XIII) pueden dejarse reaccionar con bases tales como hidruro de sodio o carbonato de potasio en disolventes apróticos polares tales como THF o acetonitrilo en presencia de un haluro de alquilo tal como yoduro de metilo para proporcionar compuestos de la fórmula (XIV). Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de 0°C a 150°C y en general se completan en una a 18 horas. Los
- 15 compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales.

Los compuestos de la fórmula (I), en donde R1, R2, R5, R6 y n son como se definieron previamente y en donde X=NH y J=N, pueden prepararse mediante los métodos ilustrados en el Esquema G.

Esquema G



- 20 En el paso **a** del Esquema G, los compuestos de la fórmula (XIII) pueden dejarse reaccionar con un anhídrido tal como anhídrido acético en presencia de un ácido tal como ácido acético glacial para proporcionar compuestos de la fórmula (XV). Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de 0°C a 150°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos

- convencionales. En el paso **b** del Esquema G, los compuestos de la fórmula (XV) pueden hidrogenarse en presencia de un catalizador tal como paladio sobre carbono en un disolvente prótico polar tal como ácido acético glacial y un anhídrido tal como anhídrido acético para proporcionar compuestos de la fórmula (XVI) como se conoce en la técnica (por ejemplo, ver *Synth. Commun.* **2007**, 37, 4157). Las reacciones típicamente se llevan a cabo a temperaturas en el rango de 0°C a 150°C y en general se completan en una a 18 horas. Los compuestos pueden recuperarse y purificarse mediante métodos convencionales.

Ejemplos

Los ejemplos se proporcionan con fines ilustrativos y no debe interpretarse que limitan la invención divulgada en este documento solamente a las realizaciones divulgadas en estos ejemplos.

- 10 Lista de abreviaturas

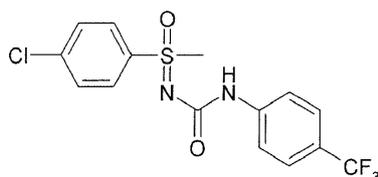
Tetrahidrofurano THF

N,N-dimetilformamida DMF

espectrometría de masas con ionización por electropulverización ESIMS

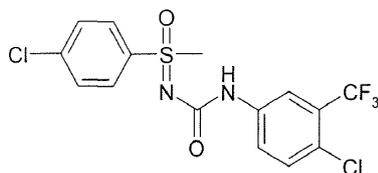
humedad relativa RH

- 15 Ejemplo 1: Preparación de *N*-[(4-clorofenil)(metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]-*N'*-[4-(trifluorometil)fenil]urea (**1**) (ejemplo comparativo).



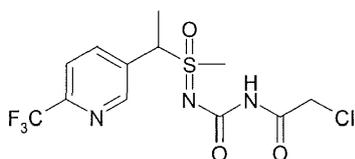
- Se disolvió 1-cloro-4-(metilsulfonimidoil)benceno (0,37 g, 1,9 mmol) en CH_2Cl_2 (16 mL) a temperatura ambiente. A esta solución se agregó 60% de hidruro de sodio en aceite mineral (68 mg, 1,7 mmol), lo que provocó burbujeo. Cuando cesó el burbujeo, se agregó isocianato de 4-trifluorometil fenilo (0,42 g, 1,9 mmol) y la mezcla se dejó agitar durante 2 h a temperatura ambiente. La reacción luego se aplacó con salmuera (10 mL) y la mezcla se extrajo con acetato de etilo (3 x 10 mL). Los extractos orgánicos se combinaron, se secaron (MgSO_4), se filtraron y se concentraron al vacío para proporcionar *N*-[(4-clorofenil)(metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]-*N'*-[4-(trifluorometil)fenil]urea (**1**) como un sólido blanco (0,466 g, 76%): pf 131-134°C; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,95 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,59 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,52 (s, 4H), 3,39 (s, 3H); ESIMS m/z 376 ($[\text{M}]^+$).

- Ejemplo 2: Preparación de *N*-[(4-clorofenil)(metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]-*N'*-4-cloro-3-(trifluorometil)fenil]urea (**2**) (ejemplo comparativo).



- Se sintetizó *N*-[(4-clorofenil)(metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]-*N'*-[4-cloro-3-(trifluorometil)fenil]urea (**2**) a partir de 1-cloro-4-(metilsulfonimidoil)benceno de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. El compuesto se aisló como un aceite incoloro (0,319 g, 54%): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7,95 (d, J = 9,0 Hz, 2H), 7,77 (br s, 1H), 7,59 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,54 (br s, 1H), 7,36 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 3,36 (s, 3H); ESIMS m/z 410 ($[\text{M}]^+$).

Ejemplo 3: Preparación de *N*-(cloroacetil)-*N'*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)urea (**3**) (ejemplo comparativo).



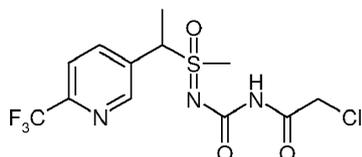
35

Paso A. Preparación de *N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)urea.



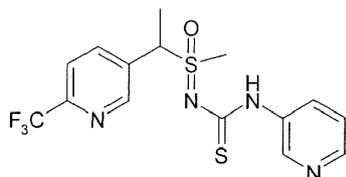
5 A una solución agitada vigorosamente de metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilidenocianamida (100 g, 0,36 mol) en acetonitrilo (500 mL) se agregó por goteo ácido sulfúrico concentrado (25 mL) a una tasa para mantener la temperatura por debajo de 40°C. (Inicialmente se requirió un poco de enfriamiento externo.) Al completarse la adición, la mezcla de reacción (ahora turbia, con algo de aceite separado) se agitó durante una hora más a temperatura ambiente hasta que el material de partida se consumió. La mezcla luego se enfrió hasta alcanzar 5°C, y se agregó por goteo (exotérmico) 50% de NaOH hasta que la solución se volvió neutra mediante papel medidor del pH. El sólido resultante se filtró y el filtrado se transfirió a un embudo de separación. Las capas se separaron y la capa orgánica se lavó con salmuera, se secó (MgSO₄), se filtró y se concentró al vacío para proporcionar *N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)urea como un sólido blanco (99,4 g, 93%): ESIMS *m/z* 296 ([M+H]⁺).

Paso B. Preparación de *N*-(cloroacetil)-*N'*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)urea (**3**).



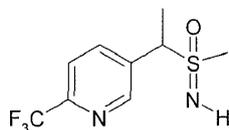
15 Una suspensión de *N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)urea (2,0 g, 6,78 mmol) y cloruro de cloroacetilo (0,92 g, 8,14 mmol) en benceno anhidro (50 mL) se calentó hasta alcanzar reflujo bajo N₂ durante 2 h. La mezcla de reacción se enfrió externamente con un baño de hielo-agua y se agregó hexano (100 mL) para precipitar el producto. La mezcla de reacción se agitó durante 15 min adicionales, y el sólido se recogió mediante filtración por succión y se enjuagó con éter para proporcionar *N*-(cloroacetil)-*N'*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)urea (**3**) como un sólido blanco (1,37 g, 54%): pf 178-179°C; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (1:1 mezcla de dos diastereómeros) 10,4 (s, NH), 8,9 (m, 1H), 8,3 (m, 1H), 8,0 (m, 1H), 5,1 (q, 1H), 4,5 (s, 2H), 3,4 (s, 3H), 1,8 (d, 3H); ESIMS *m/z* 372 ([M+H]⁺).

Ejemplo 4: Preparación de *N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)-*N'*-piridin-3-iltiourea (**4**) (ejemplo comparativo).



25

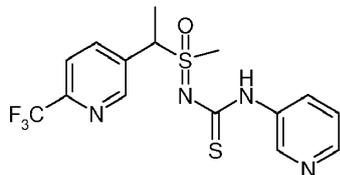
Paso A. Preparación de 5-[1-(metilsulfonimidoil)etil]-2-(trifluorometil)piridina.



30 A una solución agitada de metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilidenocianamida (5 g, 18 mmol) en CH₂Cl₂ (300 mL) a 0°C se agregó anhídrido trifluoroacético (7,5 mL, 54 mmol). La mezcla se dejó reaccionar a 25°C hasta que el material de partida se consumió totalmente. La mezcla de reacción se concentró al vacío, se disolvió en metanol (125 mL) y se trató con carbonato de potasio (12,5 g, 90 mmol). La mezcla se dejó agitar a 25°C hasta que el material de partida se consumió. La mezcla de reacción bruta se filtró, se concentró y se purificó mediante cromatografía (acetona-hexanos) para proporcionar 5-[1-(metilsulfonimidoil)etil]-2-(trifluorometil)piridina como un sólido blanco (3,5 g, 77%): ESIMS *m/z* 253 ([M+H]⁺).

35

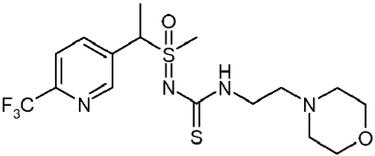
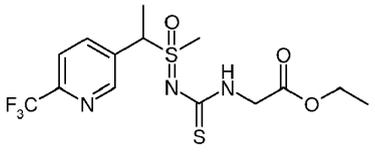
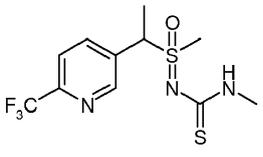
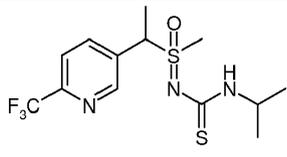
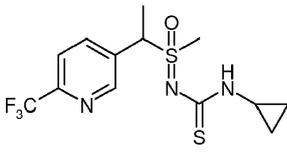
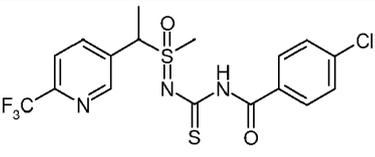
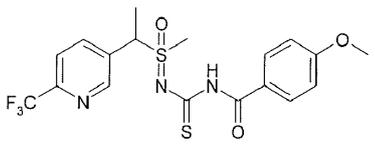
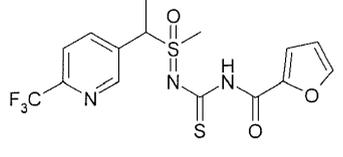
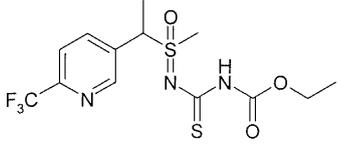
Paso B. Preparación de *N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}-λ⁴-sulfanilideno)-*N'*-piridin-3-iltiourea (**4**).

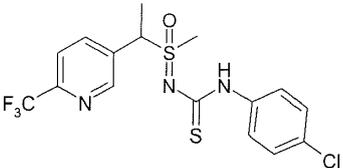
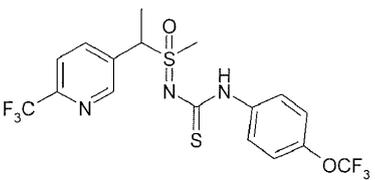


5 En un matraz de fondo redondo de 50 mL cargado con una barra de agitación magnética se disolvió 5-[1-(metilsulfonimidoi)etil]-2-(trifluorometil)piridina (0,200 g, 0,793 mmol) en THF (4,17 mL) y DMF (0,83 mL) a 25°C. A continuación, se agregó 3-isotiocianatopiridina (0,132 mL, 1,11 mmol) al matraz de reacción. Luego de la adición, la reacción se entibió hasta alcanzar 80°C durante 12 h. Al completarse la reacción, la mezcla se diluyó con acetato de etilo y salmuera. Las capas se separaron y la capa acuosa se extrajo con acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinaron y se lavaron con salmuera, se secaron (Na₂SO₄), se filtraron y se concentraron al vacío. El material bruto se purificó utilizando HPLC en fase inversa eluyendo con mezclas de acetonitrilo-agua para proporcionar *N*-(metil(óxido){1-[6-(tufluorometil)piridin-3-il]etil}-λ⁴-sulfanilideno)-*N'*-piridin-3-iltiourea (**4**) como un sólido blanco (0,191 g, 62%): pf 92-94°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (mezcla de diastereómeros) 8,82 y 8,76 (s, 1H), 8,5 (m, 2H), 8,07 (m, 2H), 7,74 (m, 1H), 7,30 (m, 1H), 5,89 y 5,61 (m, 1H), 3,55 y 3,35 (s, 3H), 1,94 y 1,85 (m, 3H); ESIMS *m/z* 389 ([M+H]⁺).

Tabla 1: Compuestos insecticidas (ejemplos comparativos)

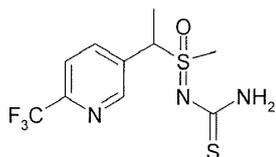
Nº comp	Estructura	Ruta	Caracterización
5		A	sólido blanco; pf 167-169°C; ESIMS <i>m/z</i> 418 ([M+H] ⁺)
6		A	espuma amarilla clara; ESIMS <i>m/z</i> 340 ([M+H] ⁺)
7		A	sólido blanco; pf 170-172°C; ESIMS <i>m/z</i> 394 ([M+H] ⁺)
8		A	aceite marrón claro; ESIMS <i>m/z</i> 392 ([M+H] ⁺)
9		A	sólido amarillo; pf 105-107°C; ESIMS <i>m/z</i> 534 ([M+H] ⁺)
10		A	semi-sólido marrón claro; ESIMS <i>m/z</i> 398 ([M+H] ⁺)

Nº comp	Estructura	Ruta	Caracterización
11		A	aceite amarillo dorado; ESIMS m/z 425 ($[M+H]^+$)
12		A	semi-sólido naranja; ESIMS m/z 398 ($[M+H]^+$)
13		A	semi-sólido blanco; ESIMS m/z 326 ($[M+H]^+$)
14		A	sólido blanco; pf 153-155°C; ESIMS m/z 354 ($[M+H]^+$)
15		A	sólido blancuzco; pf 154-156°C; ESIMS m/z 352 ($[M+H]^+$)
16		A	semi-sólido amarillo claro; ESIMS m/z 450 ($[M+H]^+$)
17		A	semi-sólido amarillo claro; ESIMS m/z 446 ($[M+H]^+$)
18		A	semi-sólido amarillo claro; ESIMS m/z 406 ($[M+H]^+$)
19		A	sólido blanco; ESIMS m/z 384 ($[M+H]^+$)

Nº comp	Estructura	Ruta	Caracterización
20		A	sólido blanco; pf 181-183°C; ESIMS m/z 422 ($[M+H]^+$)
21		A	sólido blancuzco; pf 149-151°C; ESIMS m/z 472 ($[M+H]^+$)

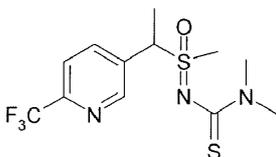
A = Ruta utilizada para el Ejemplo 4

Ejemplo 5: Preparación de *N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)tiourea (**22**) (ejemplo comparativo).

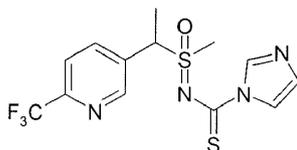


- 5 El compuesto **9** (0,100 g, 0,187 mmol) se disolvió con agitación en 20% de piperidina/DMF (2 mL) a 25°C. Al completarse la reacción, la mezcla se concentró al vacío. El material bruto se purificó utilizando HPLC en fase inversa eluyendo con mezclas de acetonitrilo-agua para proporcionar *N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)tiourea (**22**) como un sólido blancuzco (0,043 g, 74%): pf 145-147°C; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (mezcla de diastereómeros) 8,86 (s, 1H), 8,10 (m, 1H), 7,76 (m, 1H), 6,09 y 5,94 (m, 1H), 3,52 y 3,24 (s, 3H), 1,93 y 1,83 (d, $J = 7,3\text{Hz}$, 3H); ESIMS m/z 312 ($[M+H]^+$).

Ejemplo 6: Preparación de *N,N* dimetil-*N'*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)tiourea (**23**) (ejemplo comparativo).

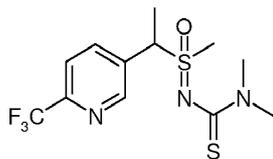


- 15 Paso A. Preparación de *N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)-1*H*-imidazol-1-carbotioamida.



- 20 Se disolvió 5-[1-(metilsulfonimidol)etil]-2-(trifluorometil)piridina (2,1 g, 8,3 mmol) en acetonitrilo (17 mL) a temperatura ambiente. A esta mezcla se agregó tiocarbonil diimidazol (3 g, 17 mmol) en una sola porción. La mezcla se calentó hasta alcanzar 80°C durante 12 h. La mezcla luego se filtró para eliminar todos los sólidos y el filtrado se concentró al vacío. El residuo se disolvió nuevamente en CH_2Cl_2 y se lavó con salmuera. Los extractos orgánicos se combinaron, se secaron (Na_2SO_4), se filtraron y se concentraron al vacío para proporcionar *N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)-1*H*-imidazol-1-carbotioamida como un aceite marrón (2,78 g, 93%) que se utilizó sin purificación adicional: ESIMS m/z 363 ($[M+H]^+$).

Paso B. Preparación de *N,N*-dimetil-*N'*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)tiourea (**23**).



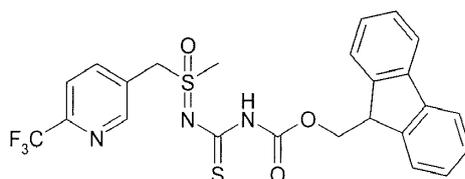
Se disolvió *N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)-1*H*-imidazol-1-carbotioamida (0,088 g, 0,243 mmol) en acetonitrilo (0,486 mL) con agitación a temperatura ambiente. La mezcla luego se enfrió en un baño de hielo. A esta solución enfriada se agregó 40% dimetilamina en agua (0,031 mL, 0,243 mmol). Al completarse la reacción, se retiraron todos los sólidos de la mezcla por filtración y el filtrado se concentró al vacío. El material bruto remanente se disolvió nuevamente en acetato de etilo y se lavó con HCl 1 N y salmuera. La capa orgánica luego se secó (Na₂SO₄), se filtró y se concentró al vacío para proporcionar *N,N*-dimetil-*N'*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)tiourea (**23**) como un aceite amarillo (0,044 g, 54%): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (mezcla de diastereómeros) 8,83 (s, 1H), 8,08 (m, 1H), 7,74 (m, 1H), 5,97 y 5,73 (m, 1H), 3,52 y 3,41 (s, 3H), 3,34 y 3,25 (s, 3H), 3,26 y 3,03 (s, 3H), 1,92 y 1,81 (d, *J* = 7,3Hz, 3H); ESIMS *m/z* 340 ([M+H]⁺).

Tabla 2: Compuestos insecticidas (ejemplos comparativos)

Nº comp	Estructura	Ruta	Caracterización
24		B	aceite marrón; ESIMS <i>m/z</i> 368 ([M+H] ⁺)
25		B	aceite amarillo; ESIMS <i>m/z</i> 366 ([M+H] ⁺)
26		B	aceite amarillo; ESIMS <i>m/z</i> 379 ([M+H] ⁺)
27		B	aceite amarillo; ESIMS <i>m/z</i> 381 ([M+H] ⁺)

B = Ruta utilizada en el Ejemplo 6

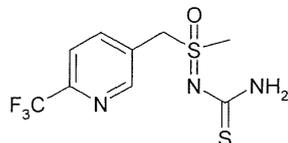
Ejemplo 7: Preparación de 9*H*-fluoren-9-ilmetil[(metil(óxido){[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)amino]carbonotioilcarbamato (**28**) (ejemplo comparativo).



Se sintetizó 9*H*-fluoren-9-ilmetil[(metil(óxido){[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)amino]carbonotioilcarbamato (**28**) a partir de la correspondiente sulfoximida de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4. El compuesto se aisló como espuma amarilla clara (14,6 g, 100%): pf 92-97°C; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 11,18 (s, 1H), 8,93 (s, 1H), 8,29 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 7,98 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H),

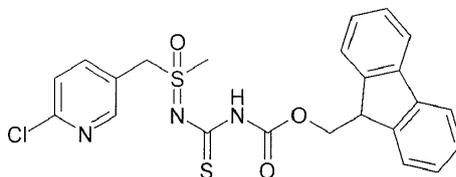
7,91 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,83 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H), 7,43 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 7,34 (dt, $J = 1,3, 6,3$ Hz, 2H), 5,21 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H), 4,33-4,24 (m, 3H), 3,66 (s, 3H); ESIMS m/z 520 ($[M+H]^+$).

Ejemplo 8: Preparación de *N*-(metil(óxido){[6-(trifluorometil)piridin-3-il]metil}- λ^4 -sulfanilideno)tiourea (**29**) (ejemplo comparativo).



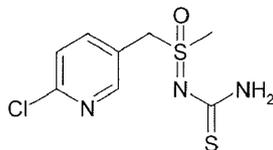
5 Se sintetizó *N*-(metil(óxido){[6-(trifluorometil)piridin-3-il]metil}- λ^4 -sulfanilideno)tiourea (**29**) a partir del Compuesto **28** de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 5. El compuesto se aisló como un sólido blanco (8,18 g, 92%); pf 107-109°C; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8,82 (s, 1H), 8,11 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H), 7,76 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 6,36 (br s, 1H), 6,19 (br s, 1H), 5,52 (d, $J = 13,5$ Hz, 1H), 5,06 (d, $J = 13,5$ Hz, 1H), 3,39 (s, 3H); ESIMS m/z 340 ($[M+H]^+$).

10 Ejemplo 9: Preparación de 9*H*-fluoren-9-ilmetil{[(6-cloropiridin-3-il)metil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]amino}carbonotioilcarbamato (**30**) (ejemplo comparativo).



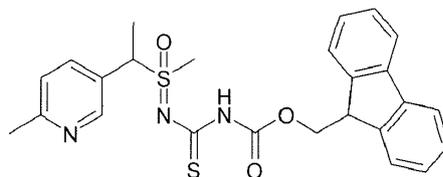
15 Se sintetizó 9*H*-fluoren-9-ilmetil{[(6-cloropiridin-3-il)metil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]amino}carbonotioilcarbamato (**30**) a partir de la correspondiente sulfoximida de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4. El compuesto se aisló como un espuma amarilla clara (14,8 g, 92%); pf 98-101°C; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ 11,15 (s, 1H), 8,56 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H), 8,05 (dd, $J = 2,3, 8,2$ Hz, 1H), 7,90 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,84 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,59 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,44 (t, $J = 7,1$ Hz, 2H), 7,34 (dt, $J = 1,0, 7,6$ Hz, 2H), 5,09 (s, 2H), 4,32-4,26 (m, 3H), 3,61 (s, 3H); ESIMS m/z 486 ($[M+H]^+$).

20 Ejemplo 10: Preparación de *N*-{[(6-cloropiridin-3-il)metil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno}tiourea (**31**) (ejemplo comparativo).



25 Se sintetizó *N*-{[(6-cloropiridin-3-il)metil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno}tiourea (**31**) a partir del Compuesto **30** de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 5. El compuesto se aisló como un sólido naranja claro (4,96 g, 62%); pf 155-158°C; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ 8,51 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H), 8,12 (br s, 1H), 7,79 (m, 2H), 7,61 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 5,21 (s, 2H), 3,36 (s, 3H); ESIMS m/z 264 ($[M+H]^+$).

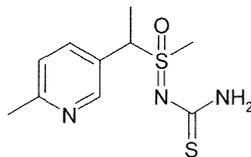
Ejemplo 11: Preparación de 9*H*-fluoren-9-ilmetil{(metil[1-(6-metilpiridin-3-il)etil]óxido- λ^4 -sulfanilideno)amino}carbonotioilcarbamato (**32**) (ejemplo comparativo).



30 Se sintetizó 9*H*-fluoren-9-ilmetil{(metil[1-(6-metilpiridin-3-il)etil]óxido- λ^4 -sulfanilideno)amino}carbonotioilcarbamato (**32**) a partir de la correspondiente sulfoximida de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4. El compuesto se aisló como una espuma amarillada (2,61 g, 54%); pf 101-106°C; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,59 (dd, $J = 2,3, 5,5$ Hz, 1H), 8,30 (d, $J = 14,1$ Hz, 1H), 8,06 (dd, $J = 2,3, 8,2$ Hz, 0,5H), 7,85 (dd, $J = 2,5, 8,1$ Hz, 0,5H), 7,78 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H), 7,59 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,42 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,33 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 7,23 (d, $J = 8,3$ Hz, 0,5H), 7,20 (d, $J = 8,1$ Hz, 0,5H), 5,16 (q, $J = 7,1$ Hz, 0,5H), 4,71 (q, $J = 7,1$ Hz, 0,5H), 4,51-4,43 (m, 2H), 4,26-4,23 (m, 1H), 3,34 (s, 3H), 2,59 (s, 1,5H), 2,56 (s, 1,5H), 1,93 (d, $J = 7,1$ Hz, 1,5H), 1,87 (d, $J = 7,1$ Hz, 1,5H); ESIMS m/z 480 ($[M+H]^+$).

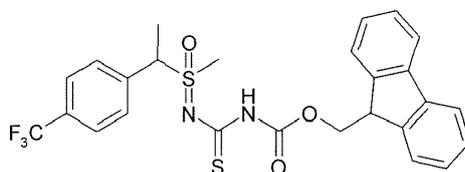
35

Ejemplo 12: Preparación de *N*-metil[1-(6-metilpiridin-3-il)etil]óxido- λ^4 -sulfanilideno}tiourea (**33**) (ejemplo comparativo).



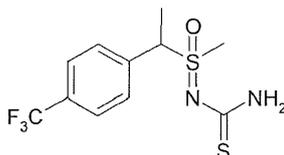
5 Se sintetizó *N*-[metil[1-(6-metilpiridin-3-il)etil]óxido- λ^4 -sulfanilideno}tiourea (**33**) a partir del Compuesto **32** de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 5. El compuesto se aisló como un sólido amarillado (0,78 g, 57%): pf 137-140°C; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8,57 (d, $J = 1,8$ Hz, 1H), 8,00 (d, $J = 11,4$ Hz, 1H), 7,91-7,83 (m, 2H), 7,30 (t, $J = 8,0$ Hz, 1H), 5,28 (q, $J = 7,1$ Hz, 1H), 3,36 (s, 1,5H), 3,34 (s, 1,5H), 2,48 (s, 1,5H), 2,48 (s, 1,5H), 1,73 (d, $J = 6,3$ Hz, 1,5H), 1,72 (d, $J = 6,6$ Hz, 1,5H); ESIMS m/z 258 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

10 Ejemplo 13: Preparación de 9*H*-fluoren-9-ilmetil[(metil(óxido){1-[4-(trifluorometil)fenil]-etil]- λ^4 -sulfanilideno)amino]carbonotioilcarbamato (**34**) (ejemplo comparativo).



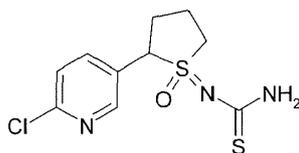
15 Se sintetizó 9*H*-Fluoren-9-ilmetil[(metil(óxido){1-[4-(trifluorometil)fenil]-etil]- λ^4 -sulfanilideno)amino]carbonotioilcarbamato (**34**) a partir de la correspondiente sulfoximida de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4. El compuesto se aisló como una espuma amarilla (4,19 g, 99%): pf 86-93°C; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,29 (br s, 0,5H), 8,24 (br s, 0,5H), 7,80-7,75 (m, 3,5H), 7,65 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 7,60-7,58 (m, 2,5H), 7,44-7,38 (m, 2,5H), 7,35-7,29 (m, 2,5H), 5,32 (q, $J = 7,3$ Hz, 0,5H), 4,86 (q, $J = 6,8$ Hz, 0,5H), 4,52-4,44 (m, 2H), 4,26-4,23 (m, 1H), 3,32 (s, 1,5H), 3,32 (s, 1,5H), 1,94 (d, $J = 7,1$ Hz, 1,5H), 1,88 (d, $J = 7,3$ Hz, 1,5H); ESIMS m/z 533 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

20 Ejemplo 14: Preparación de *N*-(metil(óxido){1-[4-(trifluorometil)fenil]etil}- λ^4 -sulfanilideno)tiourea (**35**) (ejemplo comparativo).

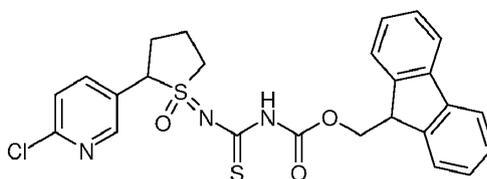


25 Se sintetizó *N*-(metil(óxido){1-[4-(trifluorometil)fenil]etil}- λ^4 -sulfanilideno)tiourea (**35**) a partir del Compuesto **34** de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 5. El compuesto se aisló como un sólido blanco (1,62 g, 67%): pf 166-168°C; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ 8,04 (d, $J = 13,6$ Hz, 1H), 7,90 (dd, $J = 2,3, 19,2$ Hz, 1H), 7,80-7,75 (m, 4H), 5,49-5,44 (m, 1H), 3,37 (s, 1,5H), 3,34 (s, 1,5H), 1,76 (d, $J = 7,3$ Hz, 1,5H), 1,74 (d, $J = 8,1$ Hz, 1,5H); ESIMS m/z 311 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

Ejemplo 15: Preparación de *N*-[2-(6-cloropiridin-3-il)-1-óxidotetrahidro-1*H*-1 λ^4 -tien-1-ilideno]tiourea (**36**) (ejemplo comparativo).

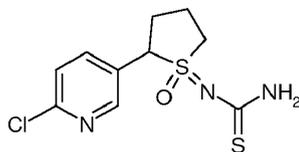


30 Paso A. Preparación de 9*H*-fluoren-9-ilmetil[[2-(6-cloropiridin-3-il)-1-óxidotetrahidro-1*H*-1 λ^4 -tien-1-ilideno]amino]carbonotioilcarbamato.



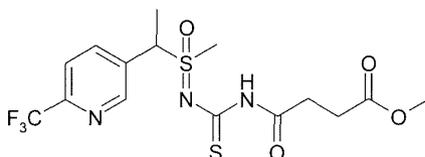
Se sintetizó 9*H*-fluoren-9-ilmetil[[2-(6-cloropiridin-3-il)-1-óxidotetrahidro-1*H*-1 λ^4 -tien-1-ilideno]amino]carbonotioilcarbamato a partir de la correspondiente sulfoximida de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4. El compuesto se aisló como un sólido blancuzco (4,4 g, 99%): pf 86-95°C; ESIMS *m/z* 512 ([M+H]⁺).

5 Paso B. Preparación de *N*-[2-(6-cloropiridin-3-il)-1-óxidotetrahidro-1*H*-1 λ^4 -tien-1-ilideno]tiourea (**36**)



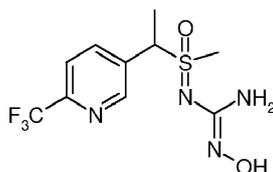
10 Se sintetizó *N*-[2-(6-cloropiridin-3-il)-1-óxidotetrahidro-1*H*-1 λ^4 -tien-1-ilideno]tiourea (**36**) a partir de 9*H*-fluoren-9-ilmetil[[2-(6-cloropiridin-3-il)-1-óxidotetrahidro-1*H*-1 λ^4 -tien-1-ilideno]amino]carbonotioilcarbamato de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 5. El compuesto se aisló como un sólido blancuzco (0,51 g, 20%): pf 168-172°C; ¹H NMR (300 MHz, acetona-*d*₆) δ (2:1 mezcla de dos diastereómeros) 8,50 (d, *J* = 2,2 Hz, 1H), 8,43 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H), 7,96 (dd, *J* = 8,5, 2,5 Hz, 1H), 7,86 (dd, *J* = 6,6, 1,1 Hz, 1H), 7,68 (br d, *J* = 20,3 Hz, 2H), 7,51 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 7,47 (d, *J* = 6,6 Hz, 1H), 5,14 (dd, *J* = 11,8, 7,4 Hz, 2H), 4,60 (m, 2H), 4,26 (m, 2H), 2,20-2,65 (m, 8H); ESIMS *m/z* 290 ([M+H]⁺).

15 Ejemplo 16: Preparación de 4-(((metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)amino]carbonotioil)amino)-4-oxobutanoato de metilo (**37**) (ejemplo comparativo).



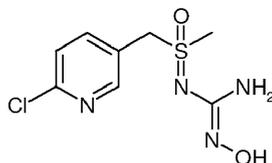
20 Se disolvió clorosuccinato de metilo (0,099 mL, 0,803 mmol) en acetona (2,7 mL) a 25°C con agitación. A esta solución se agregó el Compuesto **22** (0,250 g, 0,803 mmol) en acetona (4 mL). A continuación, se agregó trietilamina (0,112 mL, 0,803 mmol) a la mezcla de reacción que se entibió hasta alcanzar 45°C durante 6 h. La solución tibia luego se filtró, y el residuo se lavó con acetona tibia. El filtrado se concentró al vacío para proporcionar 4-(((metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)amino]carbonotioil)amino)-4-oxobutanoato de metilo (**37**) como un sólido amarillo (0,342 g, >99%): pf 131-133°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (mezcla de diastereómeros) 8,81 (m, 1H), 8,39 y 8,23 (m, 1H), 7,78 (m, 1H), 5,32 y 5,10 (q, *J* = 7,1 Hz, 1H), 3,71 (m, 2H), 3,46 (m, 3H), 3,11 (m, 2H), 2,67 (m, 3H), 1,97 y 1,92 (d, *J* = 7,1 Hz, 3H); ESIMS *m/z* 426 ([M+H]⁺).

25 Ejemplo 17: Preparación de *N*^o-hidroxi-*N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)guanidina (**38**).



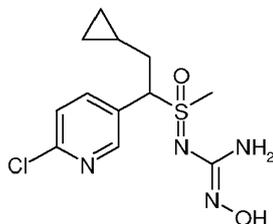
30 Se disolvió metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno cianamida (0,200 g, 0,721 mmol) en etanol (2,7 mL) a temperatura ambiente. En un matraz separado, se disolvió clorhidrato de hidroxilamina (0,099 g, 1,44 mmol) y Na₂CO₃ (0,229 g, 2,16 mmol) en agua (0,9 mL) y luego se agregó a la mezcla de reacción que se calentó hasta alcanzar reflujo durante 8 h. Al completarse la reacción, el disolvente se retiró al vacío. Se agregó agua al residuo y los sólidos se recogieron por filtración al vacío para proporcionar *N*-hidroxi-*N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)guanidina (**38**) como un polvo blanco (0,070 g, 31%): pf 157-159°C; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (mezcla de diastereómeros) 8,79 (s, 1H), 8,06 (m, 1H), 7,74 (m, 1H), 5,11 y 4,98 (m, 1H), 4,52 (br s, 1H), 4,44 (br s, 1H), 3,09 y 2,96 (s, 3H), 1,89 y 1,86 (d, *J* = 7,3 Hz, 3H); ESIMS *m/z* 311 ([M-H]⁻).

Ejemplo 18: Preparación de *N*-[[[6-cloropiridin-3-il]metil](metil(óxido)- λ^4 -sulfanilideno)-*N*-hidroxiguanidina (**39**).



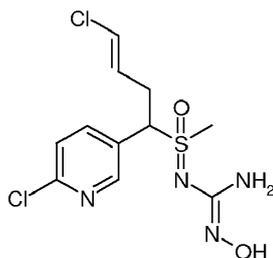
Se sintetizó *N*-[[1-(6-cloropiridin-3-il)metil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]-*N'*-hidroxiguanidina (**39**) a partir de la correspondiente *N*-cianosulfoximina de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 17. El compuesto se aisló como un sólido blanco (0,184 g, 54%): pf 156-158°C; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (mezcla de diastereómeros) 8,40 (s, 1H), 7,81 (m, 1H), 7,42 (m, 1H), 4,75 (m, 2H), 3,10 y 3,01 (s, 3H); ESIMS m/z 263 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

5 Ejemplo 19: Preparación de *N*-[[1-(6-cloropiridin-3-il)-2-ciclopropiletil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]-*N'*-hidroxiguanidina (**40**).



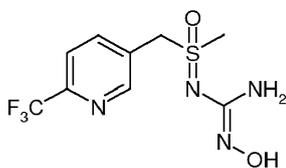
10 Se sintetizó *N*-[[1-(6-Cloropiridin-3-il)-2-ciclopropiletil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]-*N'*-hidroxiguanidina (**40**) a partir de la correspondiente *N*-cianosulfoximina de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 17. El compuesto se aisló como un semi-sólido amarillo claro (0,142 g, 34%): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (mezcla de diastereómeros) 8,47 (s, 1H), 7,91 (m, 1H), 7,41 (m, 1H), 3,04 y 2,94 (s, 3H), 2,43 y 2,31 (m, 1H), 2,00 (m, 2H), 0,45 (m, 3H), 0,14 (m, 2H); ESIMS m/z 317 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

Ejemplo 20: Preparación de *N*-[[3*E*]-4-cloro-1-(6-cloropiridin-3-il)but-3-enil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]-*N'*-hidroxiguanidina (**41**).



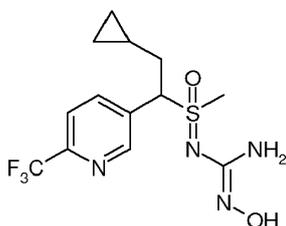
15 Se sintetizó *N*-[[3*E*]-4-cloro-1-(6-cloropiridin-3-il)but-3-enil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]-*N'*-hidroxiguanidina (**41**) a partir de la correspondiente *N*-cianosulfoximina de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 17. El compuesto se aisló como un semi-sólido amarillo claro (0,182 g, 50%): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (mezcla de diastereómeros) 8,42 (m, 1H), 7,83 (m, 1H), 7,43 (m, 1H), 6,07 (m, 1H), 5,64 (m, 1H), 4,58 y 4,49 (m, 2H), 3,22 (m, 1H), 3,05 y 2,94 (s, 3H); ESIMS m/z 337 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

20 Ejemplo 21: Preparación de *N'*-hidroxi-*N*-(metil(óxido){[6-(trifluorometil)piridin-3-il]metil}- λ^4 -sulfanilideno)guanidina (**42**).



25 Se sintetizó *N'*-hidroxi-*N*-(metil(óxido){[6-(trifluorometil)piridin-3-il]metil}- λ^4 -sulfanilideno)guanidina (**42**) a partir de la correspondiente *N*-cianosulfoximina de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 17. El compuesto se aisló como un sólido blanco (0,188 g, 56%): pf 118-120°C; $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (mezcla de diastereómeros) 8,74 (s, 1H), 8,04 (m, 1H), 7,77 (m, 1H), 4,34 (s, 2H), 3,14 y 2,91 (s, 3H); ESIMS m/z 297 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

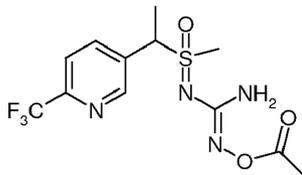
Ejemplo 22: Preparación de *N*-[[2-ciclopropil-1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]-*N'*-hidroxiguanidina (**43**)



30

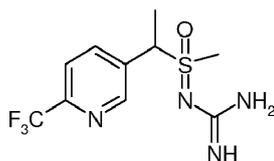
Se sintetizó *N*-[2-ciclopropil-1-[6-(tufluorometil)piridin-3-il]etil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]-*N''*-hidroxiguanidina (**43**) a partir de la correspondiente *N*-cianosulfoximina de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 17. El compuesto se aisló como un semi-sólido marrón (0,323 g, 51%): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (mezcla de diastereómeros) 8,82 (m, 1H), 8,13 (m, 1H), 7,76 (m, 1H), 3,06 y 2,96 (s, 3H), 2,48 y 2,36 (m, 1H), 1,97 (m, 2H), 0,45 (m, 3H), 0,15 (m, 2H); ESIMS m/z 351 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

Ejemplo 23: Preparación de *N''*-(acetiloxi)-*N*-(metil(óxido){1-[6-(tufluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)guanidina (**44**).



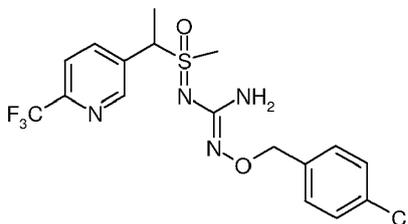
El compuesto **38** (0,300 g, 0,967 mmol) se disolvió en ácido acético glacial (48 mL) a 25°C. A esta solución se agregó anhídrido acético (0,100 mL, 1,06 mmol). La mezcla se dejó agitar durante 1 h a temperatura ambiente bajo N_2 . La mezcla y luego se vertió lentamente en NaHCO_3 acuoso saturado. Una vez que se llegó a pH 6-7, la solución se extrajo con CH_2Cl_2 . Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con salmuera, se secaron (Na_2SO_4), y se concentraron al vacío para proporcionar *N''*-(acetiloxi)-*N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)guanidina (**44**) como un semi-sólido blanco (0,038 g, 13%): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8,81 (s, 1H), 8,13 (m, 1H), 7,77 (m, 1H), 4,88 (q, $J = 7,1$ Hz, 1H), 3,14 (s, 3H), 2,49 (s, 3H), 1,97 (d, $J = 7,1$ Hz, 3H); ESIMS m/z 353 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

Ejemplo 24: Preparación de *N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)guanidina (**45**).



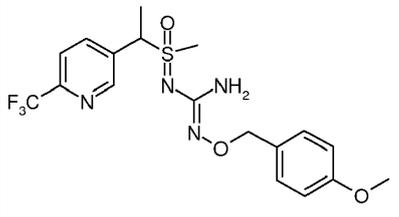
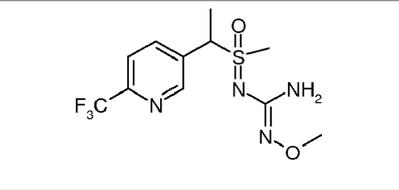
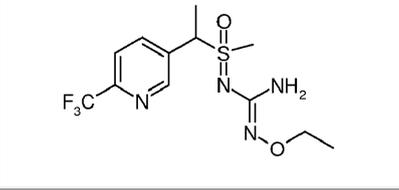
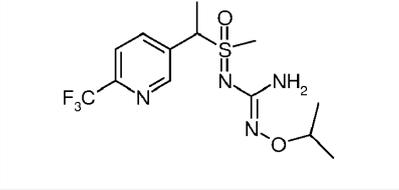
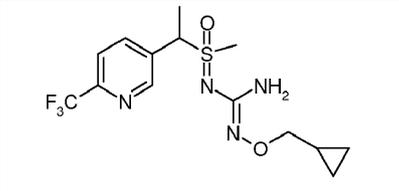
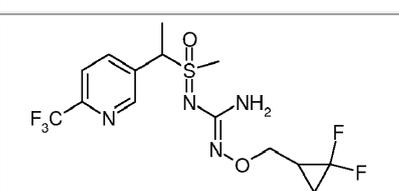
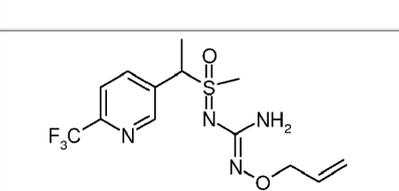
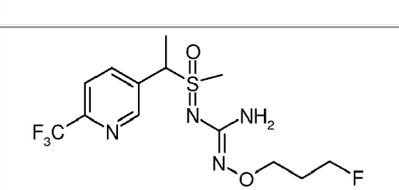
El compuesto **38** (0,300 g, 0,967 mmol) se disolvió en ácido acético glacial (48 mL) a temperatura ambiente. A esta solución se agregó anhídrido acético (0,100 mL, 1,06 mmol). La mezcla se dejó agitar durante 1 h a temperatura ambiente bajo N_2 . A continuación, se agregó 5% Pd/C (2 g, 0,967 mmol), y la mezcla se hidrogenó (30 psi). El Pd/C se filtró a través de una almohadilla de Celite® y el filtrado se vertió lentamente en NaHCO_3 acuoso saturado. Una vez que se llegó a pH > 7, la solución se extrajo con CH_2Cl_2 . Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con salmuera, se secaron (Na_2SO_4), y se concentraron al vacío para proporcionar *N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)guanidina (**45**) como un aceite amarillo bruto (0,111 g, 39%): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (mezcla de diastereómeros) 8,82 (s, 1H), 8,10 (m, 1H), 7,74 (m, 1H), 5,39 y 5,27 (q, $J = 7,3$ Hz, 1H), 3,19 y 3,00 (s, 3H), 1,90 y 1,85 (d, $J = 7,1$ Hz, 3H); ESIMS m/z 295 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

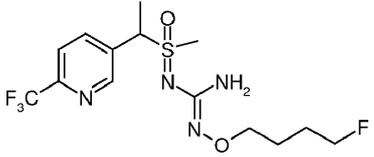
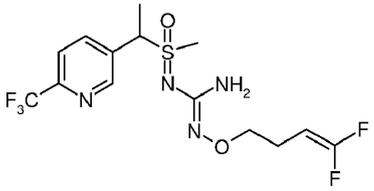
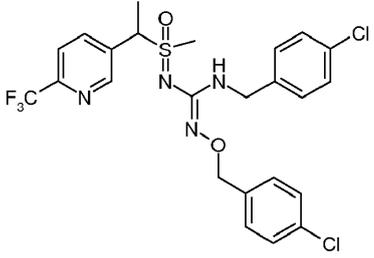
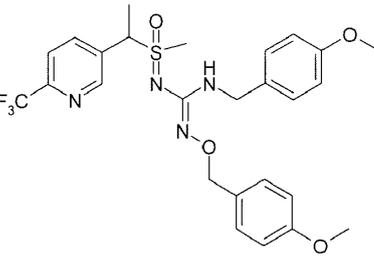
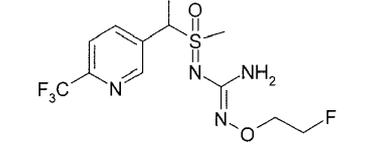
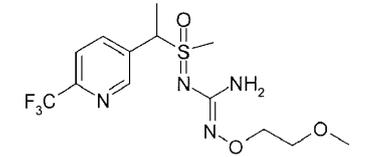
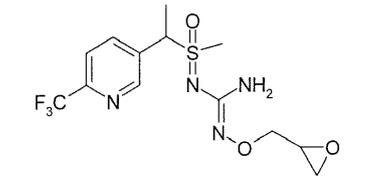
Ejemplo 25: Preparación de *N''*-(4-clorobencil)oxi]-*N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)guanidina (**46**).

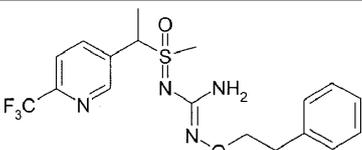


Se suspendió NaH (60% dispersión en aceite mineral, 0,026 g, 0,644 mmol) en THF (1,6 mL) y se enfrió hasta alcanzar 0°C. Se agregó el compuesto **38** (0,200 g, 0,644 mmol), y después de 15 min, se agregó por goteo a la mezcla de reacción cloruro de 4-clorobencilo (0,104 g, 0,644 mmol) disuelto en THF (1 mL). El baño de hielo se eliminó, y la mezcla se dejó entibiar hasta alcanzar temperatura ambiente. La mezcla se aplacó con solución de NH_4Cl acuosa saturada y se diluyó con acetato de etilo. Las capas se separaron y la capa orgánica se lavó con solución de NH_4Cl acuosa saturada y salmuera. La capa orgánica luego se concentró al vacío. El material bruto se purificó utilizando HPLC en fase inversa eluyendo con mezclas de acetonitrilo/agua para proporcionar *N''*-(4-clorobencil)oxi]-*N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)guanidina (**46**) como un semi-sólido amarronado (0,012 g, 4%): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ (mezcla de diastereómeros) 8,58 (m, 1H), 7,97 (m, 1H), 7,70 (m, 1H), 7,30 (m, 2H), 7,20 (m, 2H), 4,89 (m, 1H), 4,74 (s, 2H), 2,89 y 2,82 (s, 3H), 1,68 y 1,64 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H); ESIMS m/z 435 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

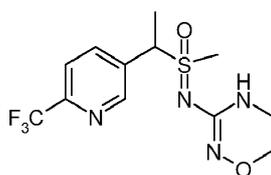
Tabla 3: Compuestos insecticidas

Nº comp	Estructura	Ruta	Caracterización
47		C	aceite marrón; ESIMS m/z 431 ($[M+H]^+$)
48		C	semi-sólido amarillo; ESIMS m/z 325 ($[M+H]^+$)
49		C	semi-sólido amarillo claro; ESIMS m/z 339 ($[M+H]^+$)
50		C	semi-sólido amarillo; ESIMS m/z 353 ($[M+H]^+$)
51		C	semi-sólido amarillo claro; ESIMS m/z 365 ($[M+H]^+$)
52		C	semi-sólido amarillo claro; ESIMS m/z 401 ($[M+H]^+$)
53		C	aceite amarillo claro; ESIMS m/z 351 ($[M+H]^+$)
54		C	aceite naranja; ESIMS m/z 371 ($[M+H]^+$)

Nº comp	Estructura	Ruta	Caracterización
55		C	aceite marrón claro; ESIMS m/z 385 ($[M+H]^+$)
56		C	aceite marrón claro; ESIMS m/z 401 ($[M+H]^+$)
57		C	semi-sólido blanco; ESIMS m/z 559 ($[M+H]^+$)
58		C	semi-sólido amarillo claro; ESIMS m/z 551 ($[M+H]^+$)
59		C	aceite marrón; ESIMS m/z 357 ($[M+H]^+$)
60		C	aceite naranja; ESIMS m/z 369 ($[M+H]^+$)
61 (ejemplo comparativo)		C	aceite marrón; ESIMS m/z 367 ($[M+H]^+$)

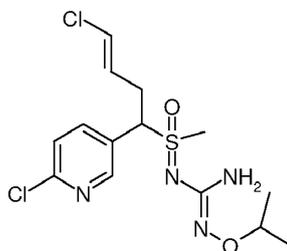
Nº comp	Estructura	Ruta	Caracterización
62		C	aceite amarillo; ESIMS m/z 413 ($[M+H]^+$)
C = Ruta utilizada en el Ejemplo 25			

Ejemplo 26: Preparación de *N*'-metoxi-*N*-metil-*N*'-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)guanidina (**63**).



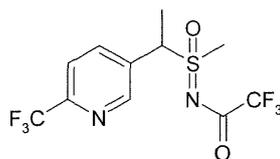
- 5 Se suspendió carbonato de potasio (0,044 g, 0,322 mmol) en acetonitrilo (0,644 mL) a temperatura ambiente. A esta mezcla se agregó el Compuesto **38** (0,100 g, 0,322 mmol). La solución se dejó agitar a temperatura ambiente durante 30 min antes de agregar yoduro de metilo (0,020 mL, 0,322 mmol). Al completarse la adición, la reacción se dejó agitar durante toda la noche. La mezcla se filtró y se concentró al vacío para proporcionar *N*'-metoxi-*N*-metil-*N*'-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)guanidina (**63**) como un semi-sólido amarillo (0,215 g, >99%): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (mezcla de diastereómeros) 9,05 (s, 1H), 8,41 (m, 1H), 7,81 (m, 1H), 6,31 y 6,20 (q, $J = 7,1$ Hz, 1H), 3,87 y 3,83 (s, 3H), 3,70 (s, 3H), 3,47 y 3,36 (s, 3H), 1,97 y 1,95 (m, 3H); ESIMS m/z 339 ($[M+H]^+$).

Ejemplo 27: Preparación de *N*-[[*(3E)*-4-cloro-1-(6-cloropiridin-3-il)but-3-enil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]-*N*'-isopropoxiguanidina (**64**)



- 15 Se sintetizó *N*-[[*(3E)*-4-cloro-1-(6-cloropiridin-3-il)but-3-enil](metil)óxido- λ^4 -sulfanilideno]-*N*'-isopropoxiguanidina (**64**) a partir del Compuesto **41** de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 25. El compuesto se aisló como un semi-sólido dorado (0,080 g, 44%): $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (mezcla de diastereómeros) 8,37 (s, 1H), 7,82 (m, 1H), 7,44 (m, 1H), 6,05 (m, 1H), 5,65 (m, 1H), 4,53 y 4,44 (m, 2H), 4,10 (m, 1H), 3,20 (m, 1H), 3,09 y 2,93 (s, 3H), 1,22 (m, 3H), 0,86 (m, 3H); ESIMS m/z 379 ($[M+H]^+$).

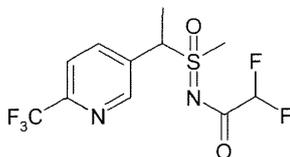
Ejemplo 28: Preparación de 2,2,2-trifluoro-*N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)acetamida (**65**) (ejemplo comparativo).



- 25 Se disolvió 5-[1-(metilsulfonimidoil)etil]-2-(trifluorometil)piridina (0,075 g, 0,297 mmol) en piridina (0,24 mL) a 25°C. A continuación, se agregó anhídrido trifluoroacético (0,471 mL, 2,58 mmol) a la mezcla de reacción que luego se dejó agitar durante 2 h. La mezcla se diluyó con acetato de etilo, se lavó con 5% ácido cítrico, salmuera, y NaHCO_3 acuoso saturado. La capa orgánica se secó (MgSO_4) y se concentró al vacío para proporcionar 2,2,2-trifluoro-*N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)acetamida (**65**) como un aceite amarillo (43 mg, 42%):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (mezcla de diastereómeros) 8,80 (m, 1H), 8,10 (m, 1H), 7,82 (m, 1H), 4,90 (m, 1H), 3,32 y 3,21 (s, 3H), 2,01 y 1,95 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H); ESIMS m/z 347 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

Ejemplo 29: Preparación de 2,2-difluoro-*N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)acetamida (**66**) (ejemplo comparativo).

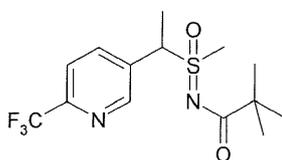


5

Se disolvió *N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)-1*H*-imidazol-1-carbotioamida (300 mg, 0,83 mmol) en acetonitrilo (10 mL) y se enfrió hasta alcanzar 0°C. Mientras se agitaba, se agregó hidrazina (64-65% solución en agua, 30,8 μL , 31,9 mg, 0,64 mmol) mediante jeringa. Después de 10 min, la mezcla se vertió en una solución acuosa saturada de NH_4Cl (100 mL) que se extrajo una vez con CHCl_3 (100 mL). La fase orgánica se lavó con varias alícuotas de NH_4Cl acuoso saturado hasta que la fase acuosa se volvió ligeramente ácida, y luego se secó (Na_2SO_4). Después de la filtración, se agregó por goteo anhídrido difluoroacético (154 μL , 216 mg, 1,24 mmol) a la fase orgánica, que luego se agitó a 25°C durante 20 min. El disolvente se eliminó bajo presión reducida. El concentrado bruto contenía la difluoroacetilsemicarbazida y difluoroacetamida inestables como los productos principales de acuerdo con el análisis por LC-MS de la mezcla de reacción bruta. La mezcla se agregó lentamente a NaHCO_3 acuoso saturado y se extrajo con CHCl_3 (3 x 50 mL). Los extractos orgánicos combinados se lavaron con hidróxido de amonio acuoso saturado (4 x 50 mL), NH_4Cl acuoso saturado (alícuotas de 50 mL, hasta llegar a ser neutro), se secaron (Na_2SO_4) y se concentraron bajo presión reducida. El compuesto se purificó mediante cromatografía en fase inversa (gradiente de agua-acetonitrilo) para proporcionar 2,2-difluoro-*N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)acetamida pura (**66**) como un aceite amarillento (38 mg, 13%): ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 8,79 (d, $J = 2,1$ Hz, 0,33H), 8,74 (d, $J = 2,1$ Hz, 0,67H), 8,09 (dd, $J = 8,2$ Hz, $J = 2,1$ Hz, 0,33H), 8,04 (dd, $J = 8,2$ Hz, $J = 2,1$ Hz, 0,67H), 7,79 (d, $J = 8,2$ Hz, 0,33H), 7,76 (d, $J = 8,2$ Hz, 0,67H), 5,83 (t, $J = 54,5$ Hz, 0,33H), 5,73 (t, $J = 54,5$ Hz, 0,67H), 4,95 (q, $J = 7,2$ Hz, 0,33H), 4,91 (q, $J = 7,2$ Hz, 0,67H), 3,28 (s, 2H), 3,14 (s, 1H), 1,97 (d, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,89 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H); ESIMS m/z 331 ($[\text{M}+\text{H}]^+$)

Ejemplo 30: Preparación de 2,2-dimetil-*N*-(metil(óxido){1-[6-(trifluorometil)piridin-3-il]etil}- λ^4 -sulfanilideno)propanamida (**67**) (ejemplo comparativo).

25



Se agitaron 5-[1-(metilsulfonimidoil)etil]-2-(trifluorometil)piridina (300 mg, 1,19 mmol) en piridina (1 mL) y anhídrido pivalico (244 mg, 1,31 mmol, 1,1 eq) a 90°C durante 1 h. Se agregó base de Hünig (2 gotas), y la mezcla se calentó hasta alcanzar reflujo durante 2 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (gradiente de metanol-cloruro de metileno). El producto se obtuvo como un polvo blanco a blancuzco (125 mg, 31%): ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ 8,78 (d, $J = 1,9$ Hz, 0,6H), 8,74 (d, $J = 1,9$ Hz, 0,4H), 8,07 (dd, $J = 8,1$ Hz, $J = 2,1$ Hz, 0,6H), 8,01 (dd, $J = 8,1$ Hz, $J = 2,1$ Hz, 0,4H), 7,76 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,71 (d, $J = 8,2$ Hz, 0,4H), 5,03 (q, $J = 7,2$ Hz, 0,6H), 4,97 (q, $J = 7,2$ Hz, 0,4H), 3,20 (s, 1,2H), 3,01 (s, 1,8H), 1,90 (d, $J = 7,2$ Hz, 1,2H), 1,80 (d, $J = 7,2$ Hz, 1,8H), 1,22 (s, 5,4H), 1,07 (s, 3,6H); ESIMS m/z 337 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

35 Ejemplo 31: Evaluación insecticida

Los compuestos **1-67** fueron evaluados con respecto al pulgón verde del melocotonero utilizando los procedimientos descritos a continuación.

Prueba insecticida para el pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*) en ensayo de pulverización foliar

40 Plántulas de repollo cultivadas en macetas de 3 pulgadas, con 2-3 pequeñas hojas verdaderas (3-5 cm), fueron utilizadas como sustrato de prueba. Las plántulas se infestaron con 20-50 pulgones verdes del melocotonero (adulto sin alas y ninfa) 1-2 días antes de la aplicación química. Se utilizaron cuatro plántulas para cada tratamiento. Los compuestos (2 mg) se disolvieron en 2 mL de disolvente de acetona-metanol (1:1), formando soluciones concentradas de 1000 ppm. Las soluciones concentradas se diluyeron 5X con 0,025% de Tween 20 en H_2O para obtener una solución a 200 ppm. Se utilizó un pulverizador aspirador Devilbiss manual para pulverizar una solución a 45 ambos lados de las hojas del repollo hasta escurrimiento. Las plantas de referencia (verificación de disolvente) se pulverizaron solo con el diluyente. Las plantas tratadas se mantuvieron en una habitación de espera durante 3 días a aproximadamente 23°C y 40% HR antes de clasificarlas. La evaluación se llevó a cabo mediante conteo del número

ES 2 593 116 T3

de los pulgones vivos por planta bajo un microscopio. La actividad insecticida se midió mediante el uso de la fórmula de corrección de Abbott:

$$\text{Control \% corregido} = 100 * (X - Y) / X$$

donde X = No. de pulgones vivos en plantas de verificación con disolvente

5 Y = No. de pulgones vivos en plantas tratadas

Tabla 4: Actividad insecticida

Nº de comp.	Clasificación con respecto al pulgón verde del melocotonero en repollo (pulverización foliar)
	200 ppm
1	C
2	C
3	A
4	B
5	B
6	A
7	A
8	A
9	A
10	A
11	A
12	A
13	A
14	A
15	A
16	A
17	A
18	A
19	A
20	B
21	B
22	A

ES 2 593 116 T3

	Clasificación con respecto al pulgón verde del melocotonero en repollo (pulverización foliar)
Nº de comp.	200 ppm
23	A
24	A
25	A
26	A
27	A
28	B
29	A
30	B
31	A
32	B
33	A
34	B
35	B
36	A
37	A
38	A
39	A
40	B
41	B
42	A
43	A
44	A
45	B
46	A
47	A
48	A

ES 2 593 116 T3

	Clasificación con respecto al pulgón verde del melocotonero en repollo (pulverización foliar)
Nº de comp.	200 ppm
49	A
50	A
51	A
52	A
53	A
54	A
55	A
56	A
57	B
58	A
59	A
60	A
61	A
62	A
63	A
64	B
65	C
66	A
67	B

Los compuestos N° 1-37, 61 y 65-67 representan ejemplos comparativos. En cada caso de la Tabla 4 la escala de clasificación es la siguiente:

Control % (o mortalidad)	Clasificación
80-100	A
Menos de 80	B
No evaluado	C

Derivados de ácido y sal y solvatos

Los compuestos divulgados en esta invención pueden estar en la forma de sales de adición ácidas efectivas como plaguicidas.

5 A modo de ejemplo, una función de amina puede formar sales con ácidos clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, fosfórico, acético, benzoico, cítrico, malónico, salicílico, málico, fumárico, oxálico, succínico, tartárico, láctico, glucónico, ascórbico, maleico, aspártico, bencenosulfónico, metanosulfónico, etanosulfónico, hidroximetanosulfónico e hidroxietanosulfónico.

10 Adicionalmente, a modo de ejemplo, una función ácida puede formar sales que incluyen aquellas derivadas de metales alcalinos o alcalinotérreos y aquellas derivadas de amoníaco y aminas. Ejemplos de cationes preferidos incluyen cationes de sodio, potasio, magnesio y aminio.

Las sales se preparan mediante el contacto de la forma de base libre con una cantidad suficiente del ácido deseado para producir una sal. Las formas de base libre pueden regenerarse al tratar la sal con una solución de base acuosa diluida adecuada tal como NaOH acuoso diluido, carbonato de potasio, amoníaco y bicarbonato de sodio.

15 Como ejemplo, en muchos casos, un pesticida se modifica a una forma más soluble en agua, por ejemplo la sal de dimetilamina de ácido 2,4-diclorofenoxiacético es una forma más soluble en agua de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, un herbicida bien conocido.

Los compuestos divulgados en esta invención también pueden formar complejos estables con moléculas de disolvente que permanecen intactas después que las moléculas de disolvente no complejas se retiran de los compuestos. Estos complejos a menudo son denominados "solvatos".

20 Estereoisómeros

Ciertos compuestos divulgados en esta invención pueden existir como uno o más estereoisómeros. Los diversos estereoisómeros incluyen isómeros geométricos, diastereómeros y enantiómeros. Por lo tanto, los compuestos divulgados en esta invención incluyen mezclas racémicas, estereoisómeros individuales y mezclas ópticamente activas.

25 Los expertos en la técnica apreciarán que algunos estereoisómeros pueden ser más activos que otros. Los estereoisómeros individuales y mezclas ópticamente activas pueden obtenerse mediante procedimientos sintéticos selectivos, mediante procedimientos sintéticos convencionales utilizando materiales de partida resueltos o mediante procedimientos de resolución convencionales.

Plagas

30 En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar plagas.

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar plagas de Phylum Nematoda.

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar plagas de Phylum Arthropoda.

35 En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar plagas de Subphylum Chelicerata.

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar plagas de Class Arachnida.

40 En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar plagas de Subphylum Myriapoda.

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar plagas de Class Symphyla.

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar plagas de Subphylum Hexapoda.

45 En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar plagas de Class Insecta.

50 En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Coleoptera (escarabajos)**. Una lista de estas plagas incluye *Acanthoscelides* spp. (gorgojos), *Acanthoscelides obtectus* (gorgojo de judía común), *Agrius planipennis* (barrenador verde esmeralda del fresno), *Agriotes* spp. (gusanos alambre), *Anoplophora glabripennis* (escarabajo asiático de antenas largas), *Anthonomus* spp. (gorgojos), *Anthonomus grandis*

(gorgojo del algodón), *Aphidius* spp., *Apion* spp. (gorgojos), *Apogonia* spp. (larvas), *Ataenius spretulus* (escarabajo negro del césped), *Atomaria linearis* (escarabajo de la remolacha enano), *Aulacophore* spp., *Bothynoderes punctiventris* (gorgojo de la raíz de la remolacha), *Bruchus* spp. (gorgojos), *Bruchus pisorum* (gorgojo de la arveja), *Cacoesia* spp., *Callosobruchus maculatus* (gorgojo del garbanzo), *Carpophilus hemipteras* (escarabajo de la fruta seca), *Cassida vittata*, *Cerosterna* spp., *Cerotoma* spp. (crisomélidos), *Cerotoma trifurcata* (escarabajo de la hoja del frijol), *Ceutorhynchus* spp. (gorgojos), *Ceutorhynchus assimilis* (ceutorrinco del repollo), *Ceutorhynchus napi* (curculio del repollo), *Chaetocnema* spp. (crisomélidos), *Colaspis* spp. (escarabajos terrestres), *Conoderus scalaris*, *Conoderus stigmosus*, *Conotrachelus nenuphar* (curculio de la ciruela), *Cotinus nitidis* (escarabajo verde de junio), *Crioceris asparagi* (escarabajo del espárrago), *Cryptolestes ferrugineus* (escarabajo de grano oxidado), *Cryptolestes pusillus* (escarabajo de grano plano), *Cryptolestes turcicus* (escarabajo del grano turco), *Ctenicera* spp. (gusanos alambre), *Curculio* spp. (gorgojos), *Cyclocephala* spp. (larvas), *Cylindropturus adpersus* (gorgojo del tallo del girasol), *Deporaus marginatus* (gorgojo cortador de mangos), *Dermestes lardarius* (escarabajo de la despensa), *Dermestes maculatus* (gorgojo del cuero), *Diabrotica* spp. (crisomélidos), *Epilachna varivestis* (escarabajo del frijol mejicano), *Faustinus cubae*, *Hylobius pales* (gorgojo pálido), *Hypera* spp. (gorgojos), *Hypera postica* (gorgojo de la alfalfa), *Hyperdoes* spp. (gorgojo *Hyperodes*), *Hypothenemus hampei* (escarabajo del fruto del café), *Ips* spp. (escarabajos de la corteza), *Lasioderma serricorne* (escarabajo del tabaco), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la papa de Colorado), *Liogenys fuscus*, *Liogenys suturalis*, *Lissorhoptrus oryzophilus* (gorgojo de agua de arroz), *Lyctus* spp. (escarabajos de la madera/escarabajos pulverizadores de madera), *Maecolaspis joliveti*, *Megascelis* spp., *Melanotus communis*, *Meligethes* spp., *Meligethes aeneus* (escarabajo de la flor), *Melolontha melolontha* (abejorro europeo común), *Oberea brevis*, *Oberea linearis*, *Oryctes rhinoceros* (escarabajo de palmera datilera), *Oryzaephilus mercator* (escarabajo mercante de los granos), *Oryzaephilus surinamensis* (escarabajo dentado de los granos), *Otiorynchus* spp. (gorgojos), *Oulema melanopus* (escarabajo de la hoja de los cereales), *Oulema oryzae*, *Pantomorus* spp. (gorgojos), *Phyllophaga* spp. (escarabajo de mayo/junio), *Phyllophaga cuyabana*, *Phyllotreta* spp. (crisomélidos), *Phynchites* spp., *Popillia japonica* (escarabajo japonés), *Prostephanus truncatus* (barrenador del grano mayor), *Rhizopertha dominica* (barrenador del grano menor), *Rhizotrogus* spp. (escarabajo europeo), *Rhynchophorus* spp. (gorgojos), *Scolytus* spp. (escarabajos de la madera), *Shenophorus* spp. (escarabajo picudo), *Sitona lineatus* (gorgojo de la hoja del frijol), *Sitophilus* spp. (gorgojos del grano), *Sitophilus granaries* (gorgojos del grano), *Sitophilus oryzae* (gorgojo de arroz), *Stegobium paniceum* (gorgojo del pan), *Tribolium* spp. (escarabajos de la harina), *Tribolium castaneum* (escarabajo rojo de la harina), *Tribolium confusum* (escarabajo confundido de la harina), *Trogoderma variabile* (escarabajo de almacén) y *Zabrus tenebioides*.

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Dermaptera (tijeretas)**.

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Dictyoptera (cucarachas)**. Una lista de estas plagas incluye *Blattella germanica* (cucaracha alemana), *Blatta orientalis* (cucaracha oriental), *Parcoblatta pennylvanica*, *Periplaneta americana* (cucaracha americana), *Periplaneta australoasiae* (cucaracha australiana), *Periplaneta brunnea* (cucaracha marrón), *Periplaneta fuliginosa* (cucaracha café ahumada), *Pyncoselus suninamensis* (cucaracha de Surinam) y *Supella longipalpa* (cucaracha de banda marrón).

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Diptera (moscas verdaderas)**. Una lista de estas plagas incluye *Aedes* spp. (mosquitos), *Agromyza frontella* (minador manchador de la hoja de alfalfa), *Agromyza* spp. (moscas minadoras de la hoja), *Anastrepha* spp. (moscas de la fruta), *Anastrepha suspensa* (mosca de la fruta caribeña), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Batrocera* spp. (moscas de la fruta), *Batrocera cucurbitae* (mosca del melón), *Batrocera dorsalis* (mosca de la fruta oriental), *Ceratitis* spp. (moscas de la fruta), *Ceratitis capitata* (mosca de la fruta mediterránea), *Chrysops* spp. (moscas del ciervo), *Cochliomyia* spp. (gusanos barrenadores), *Contarinia* spp. (moscas de las agallas), *Culex* spp. (mosquitos), *Dasineura* spp. (moscas de las agallas), *Dasineura brassicae* (mosca de las agallas del repollo), *Delia* spp., *Delia platyura* (cresa de la cebolla), *Drosophila* spp. (moscas del vinagre), *Fannia* spp. (moscas de la mugre), *Fannia canicularis* (pequeña mosca doméstica), *Fannia scalaris* (mosca de letrina), *Gasterophilus intestinalis* (mosca gasterófila del caballo), *Gracillia perseae*, *Haematobia irritans* (mosca de los cuernos), *Hylemyia* spp. (gusanos de raíces), *Hypoderma lineatum* (larva de ganado común), *Liriomyza* spp. (moscas minadoras de hojas), *Liriomyza brassica* (minador serpentina de la hoja), *Melophagus ovinus* (piojo de las ovejas), *Musca* spp. (moscas domésticas), *Musca autumnalis* (mosca de la cara), *Musca domestica* (mosca doméstica), *Oestrus ovis* (mosca del carnero), *Oscinella frit* (mosquita de la cebada y de la avena), *Pegomyia betae* (minador de la hoja de remolacha), *Phorbia* spp., *Psila rosae* (mosca de la zanahoria), *Rhagoletis cerasi* (mosca de la cereza), *Rhagoletis pomonella* (gusano de la manzana), *Sitodiplosis mosellana* (mosquito naranja del trigo), *Stomoxys calcitrans* (mosca del establo), *Tabanus* spp. (tabánidos) y *Tipula* spp. (moscas grúa).

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Hemiptera (verdaderos insectos)**. Una lista de estas plagas incluye *Acrosternum hilare* (chinche verde), *Blissus leucopterus* (chinche), *Calocoris norvegicus* (chinche de la papa), *Cimex hemipteras* (chinche de cama tropical), *Cimex lectularius* (chinche de cama), *Dagbertus fasciatus*, *Dichelops furcatus*, *Dysdercus suturellus* (teñidor de algodón), *Edessa mediatubunda*, *Eurygaster maura* (chinche del cereal), *Euschistus heros*, *Euschistus servus* (chinche marrón), *Helopeltis antonii*, *Helopeltis theivora* (mosquito del té), *Lagynotomus* spp. (chinches), *Leptocorisa oratorius*, *Leptocorisa varicornis*, *Lygus* spp. (chinches de las plantas), *Lygus hesperas* (chinche opaca de las plantas)

occidental), *Maconellicoccus hirsutus*, *Neurocolpus longirostris*, *Nezara viridula* (chinche verde sureña), *Phytocoris* spp. (chinches de las plantas), *Phytocoris californicus*, *Phytocoris relativus*, *Piezodorus guildingi*, *Poecilocapsus lineatus* (chinche de las plantas con cuatro líneas), *Psallus vaccinicola*, *Pseudacysta perseae*, *Scaptocoris castanea* y *Triatoma* spp. (chinches picudas/vinchucas).

5 En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Homoptera (pulgonos, cochinillas, moscas blancas, chicharras)**. Una lista de estas plagas incluye *Acrythosiphon pisum* (pulgón del guisante), *Adelges* spp. (adélgido lanudo), *Aleurodes proletella* (mosca blanca de la col), *Aleurodicus disperses*, *Aleurothrixus floccosus* (mosca blanca algodonosa), *Aluacaspis* spp., *Amrasca bigutella bigutella*, *Aphrophora* spp. (chicharras), *Aonidiella aurantii* (piojo rojo), *Aphis* spp. (pulgonos), *Aphis gossypii* (picudo del algodón), *Aphis pomi* (pulgón de la manzana), *Aulacorthum solani* (pulgón de las solanáceas), *Bemisia* spp. (moscas blancas), *Bemisia argentifolii*, *Bemisia tabaci* (mosca blanca del boniato), *Brachycolus noxius* (pulgón ruso), *Brachycorynella asparagi* (pulgón del espárrago), *Brevinnia rehi*, *Brevicoryne brassicae* (pulgón de la col), *Ceroplastes* spp. (cochinillas), *Ceroplastes rubens* (cuchinilla roja), *Chionaspis* spp. (cochinillas), *Chrysomphalus* spp. (cochinillas), *Coccus* spp. (cochinillas), *Dysaphis plantaginea* (pulgón ceniciento del manzano), *Empoasca* spp. (chicharras), *Eriosoma lanigerum* (pulgón lanífero del manzano), *Icerya purchasi* (cochinilla algodonosa), *Idioscopus nitidulus* (chicharra del mango), *Laodelphax striatellus* (saltamontes pequeño marrón), *Lepidosaphes* spp., *Macrosiphum* spp., *Macrosiphum euphorbiae* (pulgón de la papa), *Macrosiphum granarium* (English grain aphid), *Macrosiphum rosae* (pulgón del rosal), *Macrosteles quadrilineatus* (chicharra aster), *Mahanarva frimbiolata*, *Metopolophium dirhodum* (pulgón amarillo de los cereales), *Mictis longicornis*, *Myzus persicae* (pulgón verde del melocotonero), *Nephotettix* spp. (chicharras), *Nephotettix cinctipes* (chicharra verde), *Nilaparvata lugens* (saltamontes marrón), *Parlatoria pergandii* (piojo gris), *Parlatoria ziziphi* (cochinilla negra), *Peregrinus maidis* (delfácido del maíz), *Philaenus* spp. (chinches salivosas), *Phylloxera vitifoliae* (filoxera de la vid), *Physokermes piceae* (escama negra de pino), *Planococcus* spp. (cochinillas), *Pseudococcus* spp. (cochinillas), *Pseudococcus brevipes* (cochinilla de la piña), *Quadraspidiotus perniciosus* (cochinilla San José), *Rhaphalosiphum* spp. (pulgonos), *Rhaphalosiphum maida* (pulgón de la hoja del maíz), *Rhaphalosiphum padi* (pulgón de la avena), *Saissetia* spp. (cochinillas), *Saissetia oleae* (cochinilla negra), *Schizaphis graminum* (pulgonos verdes), *Sitobion avenae* (pulgón de la espiga), *Sogatella furcifera* (saltamontes de dorso blanco del arroz), *Therioaphis* spp. (pulgonos), *Toumeyella* spp. (cochinillas), *Toxoptera* spp. (pulgonos), *Trialeurodes* spp. (moscas blancas), *Trialeurodes vaporariorum* (mosca blanca de invernadero), *Trialeurodes abutiloneus* (mosca blanca), *Unaspis* spp. (cochinillas), *Unaspis yanonensis* (cochinilla de los cítricos) y *Zulia entrerriana*.

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Hymenoptera (hormigas, avispas y abejas)**. Una lista de estas plagas incluye *Acromyrmex* spp., *Athalia rosae*, *Atta* spp. (hormigas cortadoras de hojas), *Camponotus* spp. (hormigas carpinteras), *Diprion* spp. (avispas), *Formica* spp. (hormigas), *Iridomyrmex humilis* (hormiga argentina), *Monomorium* spp., *Monomorium minimum* (pequeña hormiga negra), *Monomorium pharaonis* (hormiga faraón), *Neodiprion* spp. (avispas), *Pogonomyrmex* spp. (hormigas cosechadoras), *Polistes* spp. (avispas papeleras), *Solenopsis* spp. (hormigas de fuego), *Tapinoma sessile* (hormiga doméstica olorosa), *Tetranorium* spp. (hormigas de pavimento), *Vespula* spp. (chaquetas amarillas) y *Xylocopa* spp. (abejas carpinteras).

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Isoptera (termitas)**. Una lista de estas plagas incluye *Coptotermes* spp., *Coptotermes curvignathus*, *Coptotermes frenchii*, *Coptotermes formosanus* (termita subterránea de formosa), *Cornitermes* spp. (termitas de monte), *Cryptotermes* spp. (termitas de madera seca), *Heterotermes* spp. (termitas subterráneas del desierto), *Heterotermes aureus*, *Kalotermites* spp. (termitas de madera seca), *Incistitermes* spp. (termitas de madera seca), *Macrotermes* spp. (termitas cultivadoras de hongos), *Marginitermes* spp. (termitas de madera seca), *Microcerotermes* spp. (termitas cultivadoras), *Microtermes obesi*, *Procornitermes* spp., *Reticulitermes* spp. (termitas subterráneas), *Reticulitermes banyulensis*, *Reticulitermes grassei*, *Reticulitermes flavipes* (termita subterránea oriental), *Reticulitermes hageni*, *Reticulitermes hesperus* (termita subterránea occidental), *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes speratus*, *Reticulitermes tibialis*, *Reticulitermes virginicus*, *Schedorhinotermes* spp. y *Zootermopsis* spp. (termitas de madera podrida).

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Lepidoptera (polillas y mariposas)**. Una lista de estas plagas incluye *Achoea janata*, *Adoxophyes* spp., *Adoxophyes orana*, *Agrotis* spp. (gusanos cortadores), *Agrotis ipsilon* (gusano cortador negro común), *Alabama argillacea* (gusano de la hoja del algodón), *Amorbia cuneana*, *Amyelosis transitella* (gusano de ombligo naranja), *Anacamptodes defectaria*, *Anarsia lineatella* (barrenador de la rama del melocotón), *Anomis sabulifera* (gusano defoliador del yute), *Anticarsia gemmatalis* (oruga de las leguminosas), *Archips argyrospila* (enrollador de la hoja del árbol frutal), *Archips rosana* (enrollador de la hoja del rosal), *Argyrotaenia* spp. (totricidos), *Argyrotaenia citrana* (tórtix de la naranja), *Autographa gamma*, *Bonagota cranaodes*, *Borbo cinnara* (chicharra del arroz), *Bucculatrix thurberiella* (perforador de la hoja de algodón), *Caloptilia* spp. (minadores de la hoja), *Capua reticulana*, *Carposina niponensis* (polilla del melocotón), *Chilo* spp., *Chlumetia transversa* (barrenador del tallo del mango), *Choristoneura rosaceana* (enrollador de bandas oblicuas), *Chrysodeixis* spp., *Cnaphalocerus medinalis* (enrollador de las hojas del césped), *Colias* spp., *Conpomorpha cramerella*, *Cossus cossus* (polilla carpintera), *Crambus* spp. (gusanos tejedores del césped), *Cydia funebrana* (polilla de las ciruelas), *Cydia molesta* (polilla de fruta oriental), *Cydia nigricana* (polilla del guisante), *Cydia pomonella* (polilla del manzano), *Darna diducta*, *Diaphania* spp. (barrenadores del tallo), *Diatraea* spp. (barrenadores del tallo), *Diatraea saccharalis* (barrenador de la caña de azúcar), *Diatraea graniosella* (barrenador del

maíz del suroeste), *Earias* spp. (gusanos belloteros), *Earias insulata* (gusano bellotero egipcio), *Earias vitella* (gusano moteado), *Ecdytopopha aurantium*, *Elasmopalpus lignosellus* (barrenador menor del maíz), *Epiphysias postruttana* (polilla de la manzana marrón claro), *Ephestia* spp. (polillas de la harina), *Ephestia cautella* (polilla de la almendra), *Ephestia elutella* (polilla del tabaco), *Ephestia kuehniella* (polilla mediterránea de la harina), *Epimeces* spp., *Epinotia aporema*, *Erionota thrax* (saltador de banana), *Eupoecilia ambiguella* (polilla de la vid), *Euxoa auxiliaris* (gusano cogollero cortador), *Feltia* spp. (gusanos cortadores), *Gortyna* spp. (barrenadores del tallo), *Grapholita molesta* (polilla de la fruta oriental), *Hedylepta indicata* (gusano enrollador de las hojas), *Helicoverpa* spp. (polillas noctuidas), *Helicoverpa armigera* (gusano bellotero del algodón), *Helicoverpa zea* (gusano bellotero/gusano de la mazorca del maíz), *Heliothis* spp. (polillas noctuidas), *Heliothis virescens* (gusano de la yema del tabaco), *Hellula undalis* (gusano tejedor del repollo), *Indarbela* spp. (barrenadores de la raíz), *Keiferia lycopersicella* (gusano aguja del tomate), *Leucinodes orbonalis* (barrenador del fruto de berenjena), *Leucoptera malifoliella*, *Lithocolletis* spp., *Lobesia botrana* (polilla de la uva), *Loxagrotis* spp. (polillas noctuidas), *Loxagrotis albicosta* (gusano cortador occidental del frijol), *Lymantria dispar* (polilla gitana), *Lyonetia clerkella* (minador de la hoja del manzano), *Mahasena corbetti* (gusano cesto de la palma aceitera), *Malacosoma* spp. (orugas de la tienda), *Mamestra brassicae* (oruga cogollera del repollo), *Maruca testulalis* (barrenador de la vaina del frijol), *Metisa plana* (gusano cesto), *Mythimna unipuncta* (gusano cogollero verdadero), *Neoleucinodes elegantalis* (barrenador pequeño del tomate), *Nymphula depunctalis* (gusano envainado del arroz), *Operophtera brumata* (polilla del invierno), *Ostrinia nubilalis* (barrenador europeo del maíz), *Oxydia vesulia*, *Pandemis cerasana* (tortix de la grosella común), *Pandemis heparana* (tortix marrón de la manzana), *Papilio demodocus*, *Pectinophora gossypiella* (gusano bellotero rosado), *Peridroma* spp. (gusanos cortadores), *Peridroma saucia* (gusano cortador gaspeado), *Perileucoptera coffeella* (minador blanco del café), *Phthorimaea operculella* (polilla del tubérculo de la papa), *Phyllocnistis citrella*, *Phyllonorycter* spp. (minadores de la hoja), *Pieris rapae* (gusano del repollo importado), *Plathyrena scabra*, *Plodia interpunctella* (polilla india de la harina), *Plutella xylostella* (polilla de la col), *Polychrosis viteana* (polilla de la vid), *Prays endocarpa*, *Prays oleae* (polilla del olivo), *Pseudaletia* spp. (polillas noctuidas), *Pseudaletia unipunctata* (gusano cogollero), *Pseudoplusia includens* (gusano defoliador de la soja), *Rachiplusia nu*, *Scirpophaga incertulas*, *Sesamia* spp. (barrenadores del tallo), *Sesamia inferens* (barrenador rosado del arroz), *Sesamia nonagrioides*, *Setora nitens*, *Sitotroga cerealella* (polilla de los granos Angoumois), *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera* spp. (gusanos cogolleros), *Spodoptera exigua* (gusano cogollero de la remolacha), *Spodoptera fugiperda* (gusano cogollero de otoño), *Spodoptera oridiana* (gusano cogollero del sur), *Synanthedon* spp. (barrenadores de la raíz), *Thecla basilides*, *Thermisia gemmatalis*, *Tineola bisselliella* (polilla de tejidos), *Trichoplusia ni* (gusano defoliador del repollo), *Tuta absoluta*, *Yponomeuta* spp., *Zeuzera coffeae* (barrenador rojo de rama) y *Zeuzera pyrina* (polilla leopardo).

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Mallophaga (piojos masticadores)**. Una lista de estas plagas incluye *Bovicola ovis* (piojo mordedor de la oveja), *Menacanthus stramineus* (piojo del cuerpo del pollo) y *Menopon gallinae* (piojo común de la gallina).

35 En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Orthoptera (saltamontes, langostas y grillos)**. Una lista de estas plagas incluye *Anabrus simplex* (grillo mormón), *Gryllotalpidae* (grillos topo), *Locusta migratoria*, *Melanoplus* spp. (saltamontes), *Microcentrum retinerve* (saltamontes de alas angulares), *Pterophylla* spp. (grillos), *Chistocerca gregaria*, *Scudderia furcata* (saltamontes cola de orquilla) y *Valanga nigricornis*.

40 En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Phthiraptera (piojos chupadores)**. Una lista de estas plagas incluye *Haematopinus* spp. (piojos del ganado y cerdos), *Linognathus setosus* (piojo de ovejas), *Pediculus humanus capitis* (piojo del cuerpo humano), *Pediculus humanus humanus* (piojos del cuerpo humano) y *Pthirus pubis* (piojo del pubis).

45 En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Siphonaptera (pulgas)**. Una lista de estas plagas incluye *Ctenocephalides canis* (pulga de perro), *Ctenocephalides felis* (pulga de gato) y *Pulex irritans* (pulga de humanos).

50 En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Thysanoptera (trips)**. Una lista de estas plagas incluye *Frankliniella fusca* (trips de tabaco), *Frankliniella occidentalis* (trips de flores del oeste), *Frankliniella shultzei*, *Frankliniella williamsi* (trips del maíz), *Heliothrips haemorrhoidalis* (trips de los invernaderos), *Rhipiphorothrips cruentatus*, *Scirtothrips* spp., *Scirtothrips citri* (trips de los cítricos), *Scirtothrips dorsalis* (trips amarillos del té), *Taeniothrips rhopalantennalis* y *Thrips* spp.

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Thysanura (tisanuros)**. Una lista de estas plagas incluye *Lepisma saccharinum* (pececillo de plata) y *Thermobia domestica* (insectos de fuego).

55 En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Acarina (gorgojos y garrapatas)**. Una lista de estas plagas incluye *Acaropsis woodi* (ácaro traqueal de la abeja de la miel), *Acarus* spp. (ácaros de los alimentos), *Acarus siro* (ácaro del grano), *Aceria mangiferae* (ácaro de la escoba de bruja del mango), *Aculops* spp., *Aculops lycopersici* (ácaro de la roseta del tomate), *Aculops pelekasi*, *Aculus pelekassi*, *Aculus schlechtendali* (ácaro del tostado de la manzana), *Amblyomma americanum* (garrapata estrella solitaria), *Boophilus* spp. (garrapatas), *Brevipalpus obovatus* (ácaro de la lepra explosiva), *Brevipalpus phoenicis* (ácaro de la roña rojo y

negro), Demodex spp. (ácaros de la sarna), Dermacentor spp. (garrapatas duras), Dermacentor variabilis (garrapata canina americana), Dermatophagoides pteronys sinus (ácaro del polvo doméstico), Eotetranychus spp., Eotetranychus carpini (arañuela amarilla), Epitimerus spp., Eriophyes spp., Ixodes spp. (garrapatas), Metatetranychus spp., Notoedres cati, Oligonychus spp., Oligonychus coffee, Oligonychus ilicus (ácaro rojo del sur), Panonychus spp., Panonychus citri (ácaro rojo de los cítricos), Panonychus ulmi (ácaro rojo europeo), Phyllocoptura oleivora (ácaro tostado de los cítricos), Polyphagotarsonemus latus (ácaro blanco), Rhipicephalus sanguineus (garrapata del perro americana), Rhizoglyphus spp. (ácaros del bulbo), Sarcoptes scabiei (ácaro de la sarna), Tegolophus perseae, Tetranychus spp., Tetranychus urticae (arañuela roja común) y Varroa destructor (ácaro de la abeja de la miel).

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Nematoda** (**nemátodos**). Una lista de estas plagas incluye Aphelenchoides spp. (nemátodos de bulbos y hojas de la madera del pino), Belonolaimus spp. (nemátodos de picadura), Criconebella spp. (nemátodos anillados), Dirofilaria immitis (gusano del corazón de los perros), Ditylenchus spp. (nemátodos del tallo y bulbo), Heterodera spp. (nemátodos quísticos), Heterodera zeae (nemátodo quístico del maíz), Hirschmanniella spp. (nemátodos de raíz), Hoplolaimus spp. (nemátodos lanza), Meloidogyne spp. (nemátodos de los nudos de la raíz), Meloidogyne incognita (nemátodo de los nudos de la raíz), Onchocerca volvulus (gusano enrollado), Pratylenchus spp. (nemátodos de la lesión), Radopholus spp. (nemátodos excavadores) y Rotylenchus reniformis (nemátodo con forma de riñón).

En otra realización, la invención divulgada en este documento puede utilizarse para controlar **Symphyla** (**símfilos**). Una lista de estas plagas incluye Scutigereella immaculata.

Para obtener información más detallada, consultar "Handbook of Pest Control - The Behavior, Life History, and Control of Household Pests" de Arnold Mallis, 9a Edición, copyright 2004 por GIE Media Inc.

Mezclas

Algunos de los pesticidas que pueden emplearse de manera beneficiosa en combinación con la invención divulgada en este documento incluyen los siguientes:

1,2 dicloropropano, 1,3 dicloropropeno,

abamectina, acefato, acequinocilo, acetamiprid, acetión, acetoprol, acrinatrina, acrilnitrilo, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, aldrina, aletrina, alosamidin, alixicarb, alfa-cipermetrina, alfa-ecdisona, alfa-endosulfano AKD-1022, amiditió, amidoflumet, aminocarb, amitón, amitraz, anabasina, óxido de arsénico, atidatió, azadiractina, azametifós, azinfós etilo, azinfós metilo, azobenceno, azociclotina, azotoato,

Bacillus thuringiensis, hexafluorosiliceto de bario, bartrina, benclotiaz, bendiocarb, benfuracarb, benomilo, benoxafós, bensultap, benzoximato, benzoato de bencilo, beta-cliflutrina, beta-cipermetrina, bifenazato, bifenrina, binapacril, bioaletrina, bioetanometrina, biopermetrina, bistriflurón, bórax, ácido bórico, bromfenvinfós, bromo DDT, bromocicleno, bromofós, bromofós etilo, bromopropilato, bufencarb, buprofezina butacarb, butatíofós, butocarboxim, butonato, butoxicarboxim,

cadusafós, arsenato de calcio, polisulfuro de calcio, canfeclor, carbanolato, carbarilo, carbofurano, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, carbobenotión, carbosulfano, cartap, quinometionato, clorantraniliprol, clorbensida, clorbicicleno, clordano, clordecona, clordimeform, cloretóxifós, clorfenapir, clorfenetol, clorfensón, clorfensulfuro, clorfenvinfós, clorfluazurón, clormefós, clorobencilato, 3-(4-cloro-2,6-diemtilfenil)-4-hidroxi-8-oxa-1-azaspiro[4,5]dec-3-en-2-ona, 3-(4'-cloro-2,4-dimetil[1,1'-bifenil]-3-il)-4-hidroxi-8-oxa-1-azaspiro[4,5]dec-3-en-2-ona, 4-[[[6-cloro-3-piridinil]metil]metilamino]-2(5H)-furanona, 4-[[[6-cloro-3-piridinil]metil]ciclopropilamino]-2(5H)-furanona, 3-cloro-N2-[(1S)-1-metil-2-(metilsulfonil)etil]-N1-[2-metil-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]fenil]-1,2-bencenodicarboxamida, cloroformo, cloromebuform, clorometiurón, cloropicrina, cloropropilato, clorfoxim, clorprazofós, clorpirifós, clorpirifós-metilo, clortiofós, cromafenozida, cinerina I, cinerina II, cismetrina, cloetocarb, clofentezina, closantel, clotianidin, acetoarsenita de cobre, arsenato de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, coumafós, coumitoato, crotamitón, crotoxifós, cruentareno A yB, crufomato, criolita, cianofenós, cianofós, ciantoato, ciantraniliprol, cicletrina, cicloprotrina, cienopirafeno, ciflometofeno, ciflutrina, cihalotrina, cihexatina, cipermetrina, cifenotrina, ciromazina, citioato, 2-ciano-N-etil-4-fluoro-3-metoxi-benenesulfonamida, 2-ciano-N-etil-3-metoxi-bencenosulfonamida, 2-ciano-3-diflorometoxi-N-etil-4-fluorobencenosulfonamida, 2-ciano-3-fluorometoxi-N-etil-bencenosulfonamida, 2-ciano-6-fluoro-3-metoxi-N,N-dimetil-bencenosulfonamida, 2-ciano-N-etil-6-fluoro-3-metoxi-N-metil-bencenosulfonamida, 2-ciano-3-difluorometoxi-N,N-diemtil-bencenosulfonamida.

d-limoneno, dazomet, DBCP, DCIP, DDT, decarbofurano, deltametrina, demefión, demefión O, demefión S, demetón, demetón metilo, demetón O, demetón O metilo, demetón S, demetón S metilo, demetón S metilsulfón, diafentiurón, dialifós, diamidafós, diazinón, dicapton, diclofentió, diclofluanid, diclorvós, dicofol, dicresilo, dicrotofós, dicitlanilo, dieldrin, dienoclor, diflovidazina, diflubenzurón, 3-(difluorometil)-N-[2-(3,3-dimetilbutil)fenil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida dilor, dimeflutrina, dimefox, dimetano, dimetoato, dimetrina, dimetilvinfós, dimetilano, dinex, dinobutón, dinocap, dinocap 4, dinocap 6, dinoción, dinopentón, dinoprop, dinosam, dinosulfón, dinotefurano, dinoterbón, diofenolan, dioxabenzofós, dioxacarb, dioxatió, difenilo sulfona, disulfiram, disulfotón, diticrofós, DNOC, dofenapina, doramectina,

ES 2 593 116 T3

ecdisterona, emamectina, EMPC, empenrina, endosulfano, endotión, endrina, EPN, epofenonano, eprinomectina, esfenvalerato, etafós, etiofencarb, etión, etiprol, etoato metilo, etoprofós, etil DDD, etil formato, dibromuro de etileno, dicloruro de etileno, óxido de etileno, etofenprox, etoxazol, etrimfós, EXD,

- 5 F1050, fanfur, fenamifós, fenazaflor, fenazaquin, fenbutatin óxido, fenclorfós, fenetacarb, fenflutrina, fenitrotión, fenobucarb, fenotiocarb, fenoxacim, fenoxicarb, fenpiritrina, fenpropatrina, fenpiroximato, fensón, fensulfotión, fentiión, fentiión etilo, fentrifanilo, fenvalerato, fipronil, FQUI-1033, flonicamid, fluaciripirim, fluazurón, flubendiamida, flubenzimina, flucofurón, fluciclozurón, flucitrinaato, fluenetilo, flufenerim, flufenoxurón, flufenprox, flumetrina, fluorbensida, fluvalinato, fonofós, formetanato, formotión, formparanato, fosmetilano, fospirato, fostiazato, fostietano, fostietano, furatiocarb, furetrina, furfural,
- 10 Gamma-cihalotrina, gamma-HCH,
- halfenprox, halofenozida, HCH, HEOD, heptaclor, heptenofós, heterofós, hexaflumurón, hexitiazox, HHDN, hidrametilnón, cianuro de hidrógeno, hidropreno, hiquincarb,
- imiciafós, imidacloprid, imiprotrina, indoxacarb, yodometano, IPSP, isamidofós, isazofós, isobenzano, isocarbofós, isodrin, isofenfós, isoprocarb, isoprotiolano, isotioato, isoxatión, ivermectina,
- 15 jasmolina I, jasmolina II, jodfenfós, hormona juvenil I, hormona juvenil II, hormona juvenil III, JS 118,
- kelevan, kinopreno,
- lambda-cihalotrina, arsenato de plomo, lepimectina, leptofós, lindano, lirimfós, lufenurón, litidatión,
- malatión, malonobeno, mazidox, mecarbam, mecarfón, menazón, mefosfolano, cloruro mercurioso, mesulfeno, mesulfenfós, metaflumizona, metam, metacrifós, metamidofós, metidatión, metiocarb, metocrotofós, metomilo,
- 20 metopreno, metoxiclor, metoxifenoazida, bromuro de metilo, isotiocianato de metilo, metilcloroformo, cloruro de metileno, metoflutrina, metolcarb, metoxadiazona, mevinfós, mexacarbato, milbemectina, milbemicina oxima, mipafox, mirex, MNAF, monocrotofós, morfotión, moxidectina,
- naftalofós, naled, naftaleno, N-etil-2,2-dimetilpropionamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil)hidrazona, N-etil-2,2-dicloro-1-metilciclopropano-carboxamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil)hidrazona, nicotina, nifluridida,
- 25 nicomicinas, nitenpiram, nitiazina, nitrilacarb, novalurón, noviflumurón,
- ometoato, oxamilo, oxidometón metilo, oxidoprofós, oxidisulfotón,
- paradichlorobenceno, paratión, paratión metilo, penflurón, pentaclorofenol, permetrina, fenkaptón, fenotrina, fentoato, forato, fosadona, fosfolano, fosmet, fosniclor, fosfamidón, fosfina, fosfocarb, foxim, foxim metilo, pirimetafós, pirimicarb, pirimifós etilo, pirimifós metilo, arsenita de potasio, tiocianato de potasio, pp' DDT, praletrina, precoceno I, precoceno II, precoceno III, primidofós, proclonol, profenofós, proflutrina, promacilo, promecarb, propafós, propargita, propetamfós, propoxur, protidatión, protiofós, protoato, protrifenbuta, piraclorfós, pirafluprol, pirazofós, piresmetrina, piretrina I, piretrina II, piridabeno, piridalilo, piridafentiión, pirifluquinazon, pirimidifeno, piritrato, piriprol, piriproxifeno,
- Qcide, cuasia, quinalfós, quinalfós, quinalfós metilo, quinotión, quantifias,
- rafoxanida, resmetrina, rotenona, riania,
- 35 sabadilla, schradan, selamectina, silafluofeno, arsenita de sodio, fluoruro de sodio, hexafluorosiliceto de sodio, tiocianato de sodio, sofamida, spinetoram, spinosad, spirodiclofeno, spiromesifeno, spirotetramat, sulcofurón, sulfiram, sulfluramid, sulfotep, sulfoxaflor, azufre, fluoruro de sulfurilo, sulprofós,
- tau-fluvalinato, tazimcarb, TDE, tebufenozida, tebufenpirad, tebupirimfós, teflubenzurón, teflutrina, temefós, TEPP, teraletrina, terbufós, tetracloroetano, tetraclorvinfós, tetradifón, tetrametrina, tetranactina, tetrasul, theta cipermetrina,
- 40 tiacloprid, tiametoxam, ticofós, tiocarboxima, tiociclam, tiodicarb, tiofanox, tiometón, tionazina, tioquinox, tiosultap, turingiensina, tolfenpirad, tralometrina, transflutrina, transpermetrina, triarateno, triazamato, triazofós, triclorfón, triclorometafós 3, tricloronat, trifenofós, triflumurón, trimetacarb, tripreno,
- vamidotión, vamidotión, vaniliprol, vaniliprol,
- XDE-208, XMC, xililcarb,
- 45 Zeta-cipermetrina y zolaprofós.

Adicionalmente, puede utilizarse cualquier combinación de los pesticidas anteriores.

La invención divulgada en este documento también puede utilizarse con herbicidas y fungicidas, ambos por razones de economía y sinergia.

La invención divulgada en este documento puede utilizarse con antimicrobianos, bactericidas, defoliantes, protectores, sinergistas, alguicidas, atrayentes, desecantes, feromonas, repelentes, desinfecciones de animales, avicidas, desinfectantes, semioquímicos y molusquicidas (estas categorías no son necesariamente mutuamente exclusivas) por razones de economía y sinergia.

- 5 Para obtener más información, consultar "Compendium of Pesticide Common Names" en el sitio <http://www.alanwood.net/pesticides/index.html> a partir de la fecha de presentación de este documento. También consultar "The Pesticide Manual" 14ta. Edición, editada por C D S Tomlin, copyright 2006 por British Crop Production Council.

Mezclas sinérgicas

- 10 La invención divulgada en este documento puede utilizarse con otros compuestos tales como los mencionados bajo el título "Mezclas" para formar mezclas sinérgicas donde el modo de acción de los compuestos en las mezclas son iguales, similares o diferentes.

- 15 Ejemplos de modo de acción incluyen: inhibidor de acetilcolinesterasa; modulador del canal de sodio; inhibidor de biosíntesis de quitina; antagonista del canal de cloruro abierto por GABA; agonista del canal de cloruro abierto por GABA y glutamato; agonista del receptor de acetilcolina; inhibidor de MET I; inhibidor de ATPasa estimulado por Mg; receptor de acetilcolina nicotínico; disruptor de membrana del intestino medio; y disruptor de fosforilación oxidativa.

Adicionalmente, los siguientes compuestos son conocidos como sinergistas y pueden utilizarse con la invención divulgada en este documento: butóxido de piperonilo, piprotal, isómero de propilo, sesamex, sesamolina y sulfóxido.

Formulaciones

- 20 Un pesticida raramente es adecuado para su aplicación en su forma pura. A menudo es necesario agregar otras sustancias para que el pesticida pueda utilizarse en la concentración requerida y en una forma apropiada, permitiendo la facilidad de la aplicación, manipulación, transporte, almacenamiento y máxima actividad del pesticida. Por lo tanto, los pesticidas se formulan en, por ejemplo, cebos, emulsiones concentradas, polvos, concentrados emulsionables, fumigantes, geles, gránulos, microencapsulaciones, tratamientos de semillas, concentrados de suspensión, suspoemulsiones, comprimidos, líquidos solubles en agua, gránulos dispersables en agua o fluidos secos, polvos humectables y soluciones de volumen ultra bajo.

Para obtener más información sobre los tipos de formulación, ver "Catalogue of pesticide formulation types and international coding system" Technical Monograph n°2, 5ta. edición por Crop Life International (2002).

- 30 Los pesticidas se aplican más a menudo que las suspensiones o emulsiones acuosas preparadas a partir de formulaciones concentradas de dichos pesticidas. Dichas formulaciones solubles en agua, que pueden suspenderse en agua o emulsionantes, son ya sea sólidos, a menudo conocidos como polvos humectables o gránulos dispersables en agua o líquidos a menudo conocidos como concentrados emulsionables, o suspensiones acuosas. Los polvos humectables, que pueden compactarse para formar gránulos dispersables en agua, comprenden una mezcla íntima del pesticida, un portador y surfactantes. La concentración del pesticida a menudo es de aproximadamente 10% a aproximadamente 90% en peso. El portador a menudo se elige de entre las arcillas de atapulgita, las arcillas de montmorillonita, las tierras de diatomeas o los silicatos purificados. Surfactantes efectivos que comprenden de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% del polvo humectable, se encuentran entre ligninas sulfonadas, naftalenosulfonatos condensados, naftalenosulfonatos, alquil sulfatos y surfactantes no iónicos tales como aductos de óxido de etileno de alquilfenoles.

- 40 Los concentrados emulsionables de pesticida comprenden una concentración conveniente de un pesticida, tal como de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 gramos por litro de líquido disuelto en un portador que es ya sea disolvente miscible en agua o una mezcla de disolvente orgánico inmisible en agua y emulsionantes. Disolventes orgánicos útiles incluyen aromáticos, especialmente xilenos y fracciones de petróleo, especialmente las porciones naftalénicas y olefinicas de alto punto de ebullición de petróleo, tales como nafta aromática pesada. También pueden utilizarse otros disolventes orgánicos, tales como los disolventes terpénicos incluyendo derivados de colofonia, cetonas alifáticas tales como ciclohexanona y alcoholes complejos tales como 2-etoxietanol. Se eligen emulsionantes adecuados para concentrados emulsionables de surfactantes aniónicos y no iónicos convencionales.

- 50 Las suspensiones acuosas comprenden suspensiones de pesticidas insolubles en agua dispersos en un portador acuoso a una concentración en el rango de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% en peso. Las suspensiones se preparan moliendo finamente el pesticida y mezclándolo vigorosamente en un portador que comprende agua y surfactantes. Los ingredientes, tales como sales inorgánicas y gomas sintéticas o naturales, también pueden agregarse, para aumentar la densidad y viscosidad del portador acuoso. A menudo es más efectivo moler y mezclar el pesticida al mismo tiempo al preparar la mezcla acuosa y homogeneizarla en un implemento tal como un molino de arena, molino de bola u homogeneizador tipo pistón.

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

- aproximadamente 10% en peso del pesticida, dispersado en un portador que comprende arcilla o una sustancia similar. A menudo dichas composiciones se preparan al disolver el pesticida en un disolvente adecuado y aplicándolo a un portador granular que ha sido pre-formado al tamaño de partícula apropiado, en el rango de aproximadamente 0,5 a 3 mm. Dichas composiciones también pueden formularse haciendo una masa o pasta con el portador y el compuesto y rompiéndola y secándola para obtener el tamaño de partícula granular deseado.
- 5 Los polvos que contienen un pesticida se preparan mezclando íntimamente el pesticida en forma de polvo con un portador agrícola de polvo adecuado, tal como arcilla de caolina, roca volcánica molida y similares. Los polvos pueden contener de manera adecuada de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% del pesticida. Pueden aplicarse como un tratamiento de semillas o como una aplicación de follaje con una máquina sopladora de polvo.
- 10 Es igualmente práctico aplicar un pesticida en la forma de una solución en un disolvente orgánico apropiado, a menudo aceite de petróleo, tal como los aceites de pulverización, que se utilizan ampliamente en la química agrícola.
- Los pesticidas también pueden aplicarse en la forma de una composición en aerosol. En dichas composiciones el pesticida se disuelve o dispersa en un portador, que es una mezcla de propulsor que genera presión. La composición en aerosol se envasa en un recipiente del cual la mezcla se dispensa a través de una válvula atomizadora.
- 15 Los cebos pesticidas se forman cuando el pesticida se mezcla con alimento o un atrayente o ambos. Cuando las plagas se alimentan del cebo también consumen el pesticida. Los cebos pueden tomar la forma de gránulos, geles, polvos fluidos, líquidos o sólidos. Se utilizan en refugios de plagas.
- 20 Los fumigantes son pesticidas que tienen una presión de vapor relativamente alta y de este modo pueden existir como gas en concentraciones suficientes para matar plagas en suelo o espacios cerrados. La toxicidad de los fumigantes es proporcional a su concentración y el tiempo de exposición. Se caracterizan por una buena capacidad de difusión y actúan penetrando al sistema respiratorio de las plagas o siendo absorbidos a través de la cutícula de las plagas. Los fumigantes se aplican para controlar las plagas de productos almacenados bajo láminas a prueba de gas, en habitaciones selladas de gas o edificios o en cámaras especiales.
- 25 Los pesticidas pueden microencapsularse al suspender las partículas o gotitas de pesticida en polímeros de plástico de varios tipos. Al alterar la química del polímero o al cambiar los factores en el proceso, las microcápsulas pueden formarse de varios tamaños, solubilidad, grosor de pared y grados de penetrabilidad. Estos factores gobiernan la velocidad con la cual se libera el ingrediente activo dentro, que, a su vez, afecta el rendimiento residual, velocidad de acción y olor del producto.
- 30 Los concentrados de solución de aceite se realizan al disolver pesticida en un disolvente que contendrá el pesticida en solución. Las soluciones de aceite de un pesticida a menudo proporcionan una paralización y muerte de plagas más rápidas que otras formulaciones debido a que los disolventes en sí tienen acción pesticida y la disolución de la cera que cubre el integumento aumenta la velocidad de la captación del pesticida. Otras ventajas de las soluciones de aceite incluyen una mejora estabilidad de almacenamiento, mejor penetración en grietas y mejor adhesión a superficies grasosas.
- 35 Otra realización es una emulsión aceite en agua, en donde la emulsión comprende glóbulos aceitosos que son cada uno proporcionado con un recubrimiento de cristal líquido lamelar y se dispersan en una fase acuosa, en donde cada glóbulo aceitoso comprende al menos un compuesto que es agrícolamente activo y está individualmente recubierto con una capa monolamelar u oligolamelar que comprende: (1) al menos un agente tensioactivo lipófilo no iónico, (2) al menos un agente tensioactivo hidrófilo no iónico y (3) al menos un agente tensioactivo iónico, en donde los glóbulos tienen un diámetro de partícula medio menor que 800 nanómetros. Más información sobre la realización se divulga en la publicación de patente de los Estados Unidos 20070027034 publicada el 1° de febrero de 2007, que tiene número de serie de solicitud de patente 11/495.228. Para facilitar su uso esta realización se denominará "OIWE".
- 40 Para obtener más información, consultar "Insect Pest Management" 2da. Edición por D. Dent, copyright CAB International (2000). Adicionalmente, para información más detallada consultar "Handbook of Pest Control - The Behavior, Life History, and Control of Household Pests" por Arnold Mallis, 9a. Edición, copyright 2004 por GIE Media Inc.
- 45 Otros componentes de la formulación
- En general, cuando la invención divulgada en este documento se utiliza en una formulación, dicha formulación también puede contener otros componentes. Estos componentes incluyen, a modo no taxativo (esta es una lista no exhaustiva y no mutuamente exclusiva), humectantes, esparcidores, adhesivos, penetrantes, soluciones amortiguadoras, agentes de secuestación, agentes de reducción de dispersión, agentes de compatibilidad, agentes antiespumante, agentes de limpieza y emulsionantes. Algunos de los componentes se describen a continuación.
- 55

Un agente humectante es una sustancia que cuando se agrega al líquido aumenta el polvo de esparcimiento o penetración del líquido al reducir la tensión interfacial entre el líquido y la superficie sobre la cual se esparce. Los agentes humectantes se utilizan para dos funciones principales en formulaciones agroquímicas: durante el procesamiento y fabricación para aumentar la tasa de humectación de polvos en agua para preparar concentrados para líquidos solubles o concentrados de suspensión; y durante la mezcla de un producto con agua en un tanque de pulverización para reducir el tiempo de humectación de los polvos humectables y para mejorar la penetración de agua en gránulos dispersables en agua. Ejemplos de agentes humectantes utilizados en polvo humectable, concentrado de suspensión y formulaciones de gránulo dispersables son: laurilsulfato de sodio; sulfosuccinato de dioctilo de sodio; etoxilatos de alquilfenol; y etoxilados de alcohol alifático.

Un agente de dispersión es una sustancia que se absorbe en la superficie de partículas y ayuda a conservar el estado de dispersión de las partículas y evita que se reaglomeren. Los agentes de dispersión se agregan a formulaciones agroquímicas para facilitar la dispersión y suspensión durante la fabricación y para asegurar que las partículas se vuelvan a dispersar en agua en un tanque de pulverización. Se utilizan ampliamente en polvos humectables, concentrados de suspensión y gránulos dispersables en agua. Los surfactantes que se utilizan como agentes de dispersión tienen la capacidad de adsorberse fuertemente en una superficie de partícula y proporcionan una barrera cargada o estérica a la reaglomeración de partículas. Los surfactantes más comúnmente utilizados son aniónicos, no iónicos o mezclas de los dos tipos. Para formulaciones de polvo humectable, los agentes de dispersión más comunes son lignosulfonatos de sodio. Para concentrados de suspensión, una muy buena adsorción y estabilización son obtenidos utilizando polielectrolitos, tales como condensados de formaldehído de naftaleno sulfonato sódico. También se utilizan ésteres de fosfato de etoxilato de tristirilfenol. Los no iónicos tales como condensados de óxido de alquilariletileno y copolímeros en bloque de EO-PO a veces se combinan con aniónicos como agentes de dispersión para concentrados de suspensión. En años recientes, nuevos tipos de surfactantes poliméricos de peso molecular muy alto se han desarrollado como agentes de dispersión. Estos tienen una "estructura principal" hidrófoba muy larga y un gran número de cadenas de óxido de etileno que forman el "diente" de un surfactante "peine". Estos polímeros de peso molecular alto pueden proporcionar una estabilidad a largo plazo muy buena para concentrados de suspensión ya que las estructuras principales hidrófobas tienen muchos puntos de anclaje en las superficies de partículas. Ejemplos de agentes de dispersión utilizados en formulaciones agroquímicas son: lignosulfonatos de sodio; condensados de formaldehído de sulfonato naftaleno de sodio; ésteres de fosfato de etoxilato de tristirilfenol; etoxilatos de alcohol alifático; etoxilatos de alquilo; copolímeros en bloque de EO-PO; y copolímeros de injerto.

Un agente emulsionante es una sustancia que estabiliza una suspensión de gotitas de una fase líquida en otra fase líquida. Sin el agente emulsionante los dos líquidos se separarían en dos fases líquidas inmiscibles. Las mezclas emulsionantes utilizadas más comúnmente contienen alquilfenol o alcohol alifático con 12 o más unidades de óxido de etileno y la sal de calcio soluble en aceite de ácido sulfónico de dodecibenceno. Un rango de valores de equilibrio de hidrófilos-lipófilos ("HLB") de 8 a 18 proporcionará normalmente emulsiones bien estables. La estabilidad de la emulsión a veces puede mejorarse mediante la adición de una pequeña cantidad de un surfactante de copolímero en bloque de EO-PO.

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

Los surfactantes a veces se utilizan, ya sea solos o con otros aditivos tales como aceites minerales o vegetales como adyuvantes a mezclas de tanque de pulverización para mejorar el rendimiento biológico del pesticida en el objetivo. Los tipos de surfactante utilizados para una biomejora dependen en general de la naturaleza y modo de acción del pesticida. Sin embargo, a menudo son no iónicos tales como: etoxilatos de alquilo; etoxilatos de alcohol alifático lineal; etoxilatos de amina alifática.

Un portador o diluyente en una formulación agrícola es un material agregado al pesticida para proporcionar un producto de la resistencia requerida. Los portadores son a menudo materiales con altas capacidades absorbentes, mientras que los diluyentes son a menudo materiales con bajas capacidades absorbentes. Los portadores y diluyentes se utilizan en la formulación de polvos, polvos humectables, gránulos y gránulos dispersables en agua.

Los disolventes orgánicos se utilizan principalmente en la formulación de concentrados emulsionables, formulaciones ULV y, en menor medida, formulaciones granuladas. A veces se utilizan algunas mezclas de disolventes. Los primeros grupos principales de disolventes son aceites parafínicos alifáticos tales como querosén o parafinas refinadas. El segundo grupo principal y el más común comprende los disolventes aromáticos tales como xileno y fracciones de peso molecular más alto de disolventes aromáticos C9 y C10. Los hidrocarburos clorados son útiles como codisolventes para prevenir la cristalización de pesticidas cuando la formulación se emulsiona en agua. Los alcoholes a veces se utilizan como codisolventes para aumentar el poder del disolvente.

Los espesantes o agentes de gelación se utilizan principalmente en la formulación de concentrados de suspensión, emulsiones y suspoemulsiones para modificar la reología o propiedades de flujo del líquido y para prevenir la separación y sedimentación de las partículas o gotitas dispersadas. Los agentes de espesado, gelación y

antisedimentación en general entran en dos categorías, principalmente particulados insolubles en agua y polímeros solubles en agua. Es posible producir formulaciones de concentrado de suspensión utilizando arcillas y sílices. Ejemplos de estos tipos de materiales, incluyen, a modo no taxativo, montmorilonita, por ejemplo bentonita; silicato de aluminio y magnesio; y atapulgita. Los polisacáridos solubles en agua han sido utilizados como agentes espesantes-de gelación durante muchos años. Los tipos de polisacáridos más comúnmente utilizados son extractos naturales de semillas y algas o son derivados sintéticos de celulosa. Ejemplos de estos tipos de materiales incluyen, a modo no taxativo, goma guar; goma garrofín; carragenano; alginatos; metilcelulosa; carboximetilcelulosa de sodio (SCMC); hidroxietilcelulosa (HEC). Otros tipos de agentes antisedimentación están basados en almidones modificados, poliacrilatos, alcohol polivinílico y óxido de polietileno. Otro buen agente antisedimentación es la goma xantano.

Los microorganismos provocan la descomposición de los productos formulados. Por lo tanto los agentes de conservación se utilizan para eliminar o reducir su efecto. Ejemplos de dichos agentes incluyen, a modo no taxativo: ácido propiónico y su sal de sodio; ácido sórbico y sus sales de sodio o potasio; ácido benzoico y su sal de sodio; sal de sodio de ácido p-hidroxibenzoico; p-hidroxibenzoato de metilo; y 1,2-benzisotiazalin-3-ona (BIT).

La presencia de surfactantes, que bajan la tensión interfacial, a menudo provoca que formulaciones en base a agua hagan espuma durante las operaciones de mezclado en producción y en aplicación a través de un tanque de pulverización. A modo de reducir la tendencia a hacer espuma, a menudo se agregan agentes antiespumante ya sea durante la etapa de producción o antes de rellenar las botellas. En general, existen dos tipos de agentes antiespumante, a saber, siliconas y no siliconas. Las siliconas generalmente son emulsiones acuosas de dimetilpolisiloxano, mientras los agentes antiespumante no silicona son aceites insolubles en agua, tales como octanol y nonanol o sílice. En ambos casos, la función del agente antiespumante es desplazar el surfactante de la interfaz aire-agua.

Para obtener más información, ver "Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations" editado por D.A. Knowles, copyright 1998 por Kluwer Academic Publishers. También ver "Insecticides in Agriculture and Environment - Retrospects and Prospects" de A.S. Perry, I. Yamamoto, I. Ishaaya y R. Perry, copyright 1998 por Springer-Verlag.

Aplicaciones

La cantidad real de pesticida a aplicar a los locus de plagas no es crítica y puede ser determinada fácilmente por los expertos en la técnica. En general, se espera que concentraciones de aproximadamente 0,01 gramos de pesticida por hectárea a aproximadamente 5000 gramos de pesticida por hectárea proporcionen un buen control.

El locus al cual se aplica un pesticida puede ser cualquier locus habitado por una plaga, por ejemplo, cultivos vegetales, árboles de frutas y frutos secos, vides, plantas ornamentales, animales domesticados, las superficies interiores o exteriores de edificios y el suelo alrededor de edificios.

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

Debido a la capacidad única de los huevos de algunas plagas para resistir a aplicaciones repetidas de pesticidas, puede ser deseable controlar las larvas recientemente emergidas.

El movimiento sistémico de pesticidas en plantas puede utilizarse para controlar las plagas en una porción de la planta al aplicar los pesticidas a una porción diferente de la planta. Por ejemplo, el control de insectos que se alimentan de follaje puede controlarse mediante irrigación por goteo o aplicación en surcos o al tratar la semilla antes de plantarla. El tratamiento de semillas puede aplicarse a todos los tipos de semillas, incluyendo aquellas de las cuales germinarán las plantas transformadas genéricamente para expresar rasgos especializados. Ejemplos representativos incluyen semillas o plantas que expresan proteínas y/o ARN de doble hebra tóxico para plagas invertebradas, tales como *Bacillus thuringiensis*, toxinas Bt Cry, toxinas Bt Vip, iARN u otras toxinas insecticidas, aquellas que expresan resistencia al herbicida, tales como semilla "Roundup Ready" o aquellas con genes ajenos "apilados" que expresan toxinas insecticidas, resistencia a herbicida, fortalecimiento nutricional o cualquier otro rasgo beneficioso. Más aun, dichos tratamientos de semilla con la invención divulgada en este documento pueden mejorar adicionalmente la capacidad de una planta para soportar mejor las condiciones de crecimiento estresantes. Esto resulta en una planta más vigorosa, más saludable, que puede conducir a un rendimiento más alto al momento de la cosecha.

Debería ser evidente que la invención puede utilizarse con plantas genéticamente transformadas para expresar rasgos especializados, tales como *Bacillus thuringiensis*, iARN u otras toxinas insecticidas o aquellas que expresan resistencia a herbicidas o aquellas con genes ajenos "apilados" que expresan toxinas insecticidas, resistencia a herbicidas, fortalecimiento nutricional o cualquier otro rasgo beneficioso.

La invención divulgada en este documento es adecuada para controlar endoparásitos y ectoparásitos en el sector de medicina veterinario o en el campo de custodia de animales (que para evitar dudas incluye mascotas, por ejemplo, gatos, perros y aves). Los compuestos de acuerdo con la invención se aplican aquí en un modo conocido, tal como

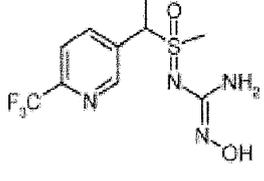
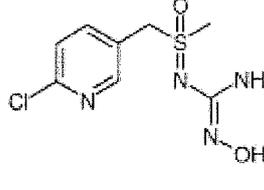
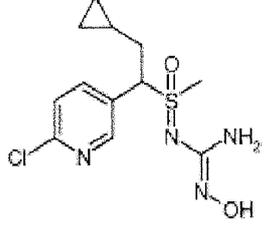
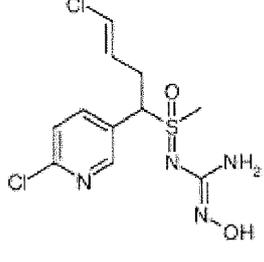
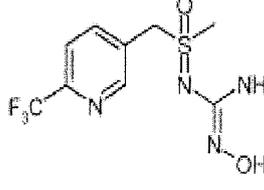
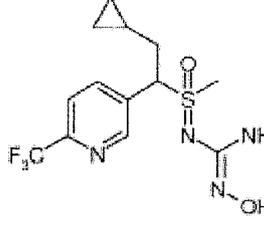
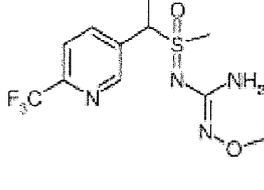
mediante administración oral en la forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, bebidas, gránulos, mediante aplicación dérmica en la forma de, por ejemplo, inmersión, pulverización, derramar sobre, unción dorsal puntual y empolvado, y mediante administración parenteral en la forma de, por ejemplo, una inyección.

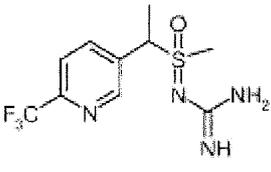
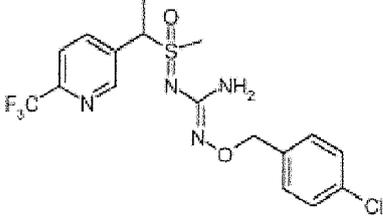
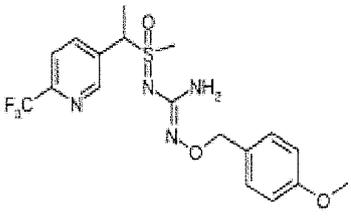
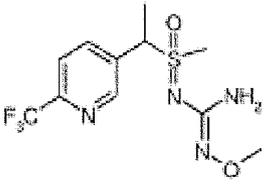
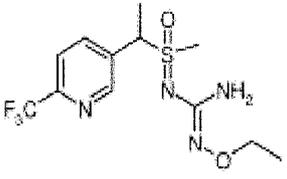
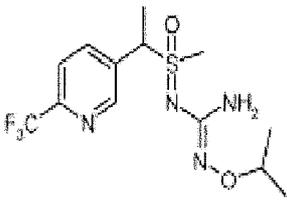
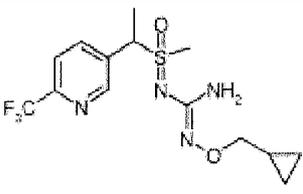
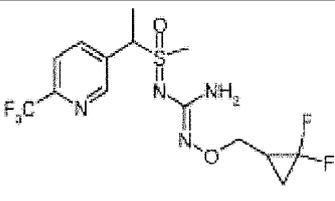
5 La invención divulgada en este documento también puede emplearse de manera ventajosa en la cría de ganado, por ejemplo, animales de granja, ovejas, cerdos, gallinas y pavos. Las formulaciones adecuadas se administran oralmente a los animales con el agua para beber o alimento. Las dosificaciones y formulaciones que son adecuadas dependen de la especie.

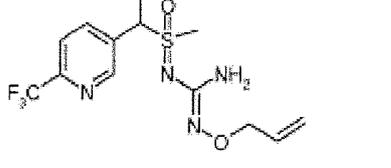
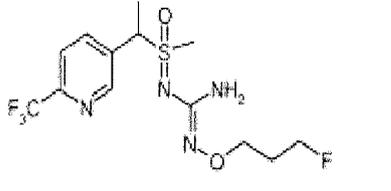
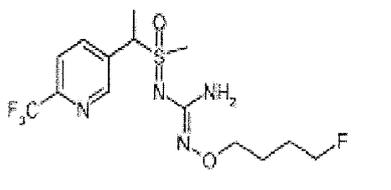
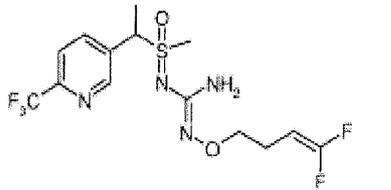
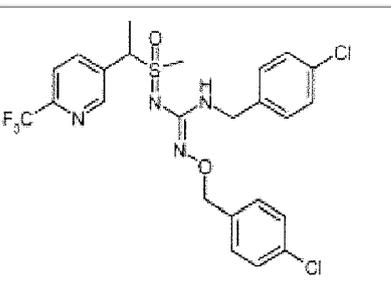
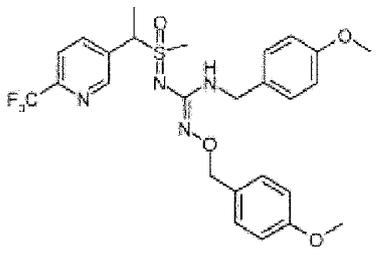
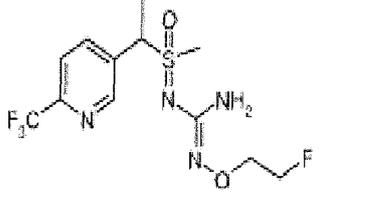
10 Antes de utilizar un pesticida o venderlo comercialmente, dicho pesticida se somete a procesos de evaluación prolongados por varias autoridades gubernamentales (locales, regionales, estatales, nacionales, internacionales). Los requisitos de datos voluminosos se especifican por autoridades reguladoras y deben ser abordados a través de generación y presentación de datos por el que inscribe el producto o por otro en nombre del que inscribe el producto. Estas autoridades gubernamentales revisan entonces dichos datos y si se concluye una determinación de seguridad, proporcionan al usuario o vendedor potencial una aprobación de registro del producto. Por lo tanto, en aquella área en la que se otorgue y apoye el registro del producto, dicho usuario o vendedor podrá utilizar o comercializar dicho
15 pesticida.

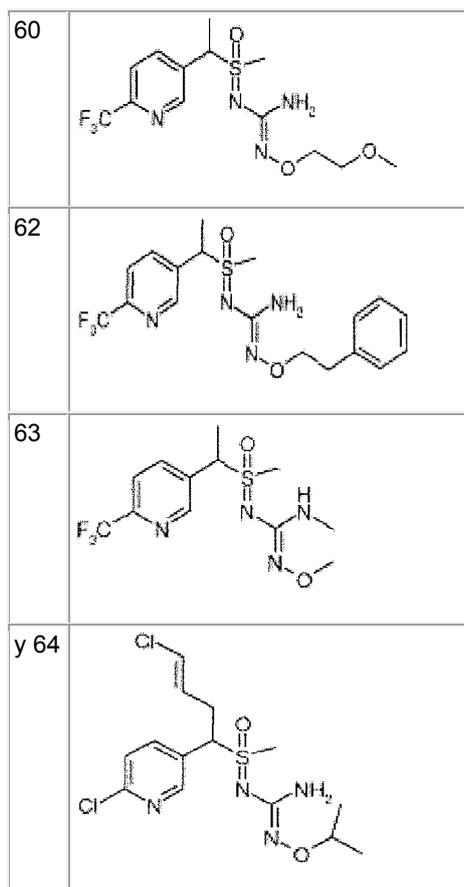
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto seleccionado del grupo que consiste en

38	
39	
40	
41	
42	
43	
44	

45	
46	
47	
48	
49	
50	
51	
52	

53	
54	
55	
56	
57	
58	
59	



2. Un compuesto que es una sal de adición de ácido aceptable como plaguicida de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.
- 5 3. Un solvato que comprende un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.
4. Un proceso que comprende aplicar un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 a un locus para controlar plagas.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4 que comprende aplicar un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 a un locus para controlar plagas de Phylum Nematoda o Phylum Arthropoda.
- 10 6. Una composición que comprende una mezcla de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 con al menos otro plaguicida.
7. Una composición que comprende una mezcla de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 con al menos un herbicida, al menos un fungicida o al menos un herbicida y fungicida.
- 15 8. Una composición que comprende un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 con al menos uno de los siguientes artículos: inhibidor de acetilcolinesterasa; modulador del canal de sodio; inhibidor de biosíntesis de quitina; antagonista del canal de cloruro abierto por GABA; agonista del canal de cloruro abierto por GABA y glutamato; agonista del receptor de acetilcolina; inhibidor de MET I; inhibidor de ATPasa estimulado por Mg; receptor de acetilcolina nicotínico; disruptor de membrana del intestino medio; o disruptor de fosforilación oxidativa.
9. Un proceso para aplicar un compuesto de la reivindicación 1 a una semilla.
- 20 10. Un proceso para aplicar un compuesto de la reivindicación 1 a una semilla que ha sido transformada genéticamente para expresar uno o más rasgos especializados.
11. Un proceso para aplicar un compuesto de la reivindicación 1 a una planta transformada genéticamente que ha sido transformada genéticamente para expresar uno o más rasgos especializados.
- 25 12. El compuesto de la reivindicación 1 para su uso como medicamento para administración oral o aplicación a un animal.