

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 983**

51 Int. Cl.:

C07D 255/02 (2006.01)

C07D 487/04 (2006.01)

A01N 43/64 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

A01P 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2012 PCT/EP2012/062077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012 WO12175666**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2012 E 12729599 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2723723**

54 Título: **Derivados de N-oxi pirazolo-triazepina-diona**

30 Prioridad:

22.06.2011 EP 11171021
04.05.2012 EP 12166860

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.07.2017

73 Titular/es:

SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH

72 Inventor/es:

SMEJKAL, TOMAS y
MUEHLEBACH, MICHEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 621 983 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

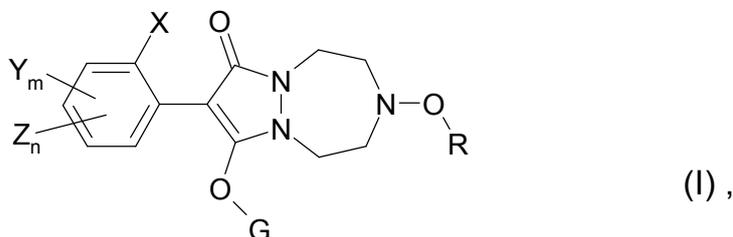
Derivados de N-oxi pirazolo-triazepina-diona

5 La presente invención se refiere a nuevos derivados de N-oxi pirazolo-triazepina-diona, a procesos para prepararlos, a composiciones plaguicidas, en particular insecticidas, acaricidas, molusquicidas y nematocidas y herbicidas que los comprenden, a métodos de utilización de los mismos para combatir y controlar plagas tales como plagas de insectos, ácaros, moluscos y nemátodos y a métodos de utilización de los mismos para combatir y controlar malezas en cultivos de plantas útiles o para inhibir el crecimiento vegetal indeseado.

10 El documento US 2008/188371A1 describe derivados de pirazolidino-3,5-diona 4-bifenil-sustituídos, procesos para su preparación y su uso como pesticidas y/o herbicidas y/o microbicidas.

15 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que ciertos derivados de N-oxi pirazolo-triazepina-diona nuevos tienen buenas propiedades plaguicidas y herbicidas.

La presente invención, por lo tanto, proporciona compuestos de la fórmula I



20 en donde

X, Y y Z, independientemente entre sí, son alquilo_{C₁₋₄}, cicloalquilo_{C₃₋₆}, haloalquilo_{C₁₋₄}, alcoxi_{C₁₋₄}, alqueno_{C₂₋₆}, alquino_{C₂₋₆}, halógeno, fenilo o fenilo sustituido por alquilo_{C₁₋₄}, haloalquilo_{C₁₋₄}, halógeno o ciano;

m y n, independientemente entre sí, son 0, 1, 2 o 3 y m+n es 1, 2 o 3;

25 G es hidrógeno, un metal, amonio, sulfonio o un grupo protector C(X^a-R^a, o C(X^b)-X^c-R^b, en donde X^a, X^b y X^c son oxígeno, y R^a y R^b son alquilo_{C₁₋₄}; y

R es hidrógeno, alquilo_{C₁₋₆}, haloalquilo_{C₁₋₆}, cianoalquilo_{C₁₋₆}, alqueno_{C₂₋₆}, haloalqueno_{C₂₋₆}, alquino_{C₃₋₆}, bencilo, alcoxi_{C₁₋₄}alquilo(C₁₋₄) o alcoxi_{C₁₋₄}alcoxi(C₁₋₄)alquilo(C₁₋₄);

o una sal agroquímicamente aceptable o un N-óxido de los mismos.

30 En los compuestos de la fórmula I, cada resto alquilo, ya sea en forma individual o como parte de un grupo más grande, es una cadena lineal o ramificada C₁₋₄ o C₁₋₆ y es, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, iso-propilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo y n-hexilo.

35 Los grupos alcoxi preferiblemente tienen una longitud de cadena de 1 a 4 átomos de carbono y son, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, i-propoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi o terc-butoxi. Dichos grupos pueden ser parte de un grupo más grande tal como alcoxi-alquilo y alcoxi-alcoxi-alquilo, por ejemplo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, n-propoximetilo, n-propoxietilo, isopropoximetilo, metoximetoximetilo, metoxietoximetilo, etoximetoxietil y etoxietoxietilo.

40 Halógeno es generalmente flúor, cloro, bromo o yodo. Esto también se aplica, correspondientemente, a halógeno en combinación con otros significados, tales como haloalquilo o haloalqueno.

45 Los grupos haloalquilo preferiblemente tienen una longitud de cadena de 1 a 4 o 1 a 6 átomos de carbono. Haloalquilo es, por ejemplo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, pentafluoroetilo, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoroetilo y 2,2,2-tricloroetilo; preferiblemente triclorometilo, difluoroclorometilo, difluorometilo, trifluorometilo y diclorofluorometilo.

50 Los radicales alqueno y alquino preferidos que tienen 2 a 6 o 3 a 6 átomos de carbono pueden ser lineales o ramificados y pueden contener más de 1 enlace doble o triple. Ejemplos son vinilo, (E)- o (Z)-propenilo, 2-metil-propenilo, alilo, 3-metil-but-2-enilo, etinilo, prop-1-inilo, propargilo, butenilo, butinilo, pentenilo y pentinilo.

55 Los grupos cicloalquilo y cicloalquilalquilo preferiblemente tienen de 3 a 6 átomos de carbono en el anillo, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

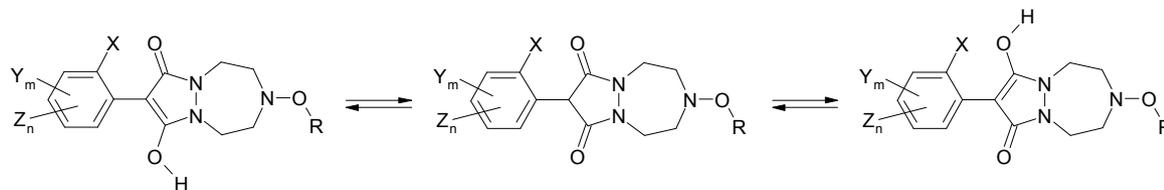
Fenilo, también como parte de un sustituyente tal como bencilo, puede sustituirse, preferiblemente, por grupos alquilo_{C1-6}, haloalquilo_{C1-6}, alcoxi_{C1-6}, halógeno, nitro o ciano. En ese caso, los sustituyentes pueden estar en la posición orto, meta y/o para. Las posiciones preferidas de los sustituyentes son las posiciones orto y para con respecto al punto de unión del anillo.

Los grupos protectores G (es decir grupos metabolizables en una planta; en una plaga de insectos, ácaros, moluscos y/o nematodos; y/o en el suelo), se seleccionan para permitir su eliminación mediante uno o una combinación de procesos bioquímicos, químicos o físicos para proporcionar compuestos de fórmula I en donde G es hidrógeno antes, durante o luego de la aplicación al área o plantas tratadas. Ejemplos de estos procesos incluyen escisión enzimática, fotólisis e hidrólisis química. Los compuestos que contienen dichos grupos G pueden ofrecer ciertas ventajas, tales como penetración mejorada de la cutícula de las plantas tratadas, aumento de la tolerancia de los cultivos, compatibilidad o estabilidad mejoradas en mezclas formuladas que contienen otros insecticidas, protectores contra herbicidas, reguladores del crecimiento vegetal, herbicidas o fungicidas, o filtración reducida en el suelo.

También se prefiere que G sea hidrógeno, un metal alcalino o metal alcalinotérreo (por ejemplo: litio, sodio, potasio, berilio, magnesio, calcio) o un grupo sulfonio o amonio, en donde se prefiere especialmente hidrógeno.

Más preferiblemente, G es hidrógeno, etoxicarbonilo o pivaloilo.

Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes, los compuestos de fórmula I pueden existir en formas isoméricas diferentes. Cuando G es hidrógeno, por ejemplo, los compuestos de fórmula I pueden existir en formas tautoméricas diferentes:



Esta invención abarca a todos estos isómeros y tautómeros y mezclas de estos en todas las proporciones. También, cuando los sustituyentes contienen enlaces dobles, pueden existir isómeros *cis* y *trans*. Estos isómeros, asimismo, se encuentran dentro del alcance de los compuestos de la fórmula I reivindicados.

La invención se relaciona también con las sales agriculturalmente aceptables que los compuestos de fórmula I son capaces de formar con bases de metales de transición, metales alcalinos y metales alcalinotérreos, aminas, bases de amonio cuaternario y bases de sulfonio terciario.

Entre los formadores de sal de metal de transición, metal alcalino y metal alcalinotérreo, debe mencionarse especialmente los hidróxidos de cobre, hierro, litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, y preferiblemente los hidróxidos, bicarbonatos y carbonatos de sodio y potasio.

Ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sal de amonio incluyen amoníaco, así como alquil_{C1-18}aminas, hidroxialquil_{C1-C4}aminas y alcoxilalquil_{C2-C4}aminas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo metilamina, etilamina, *n*-propilamina, *i*-propilamina, los cuatro isómeros de butilamina, *n*-amilamina, *i*-amilamina, hexilamina, heptilamina, octil-amina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metil-nonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptil-amina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, di-*n*-propilamina, di-*i*-propilamina, di-*n*-butilamina, di-*n*-amilamina, di-*i*-amilamina, dihexil-amina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, *n*-propanolamina, *i*-propanolamina, *N,N*-dietanolamina, *N*-etilpropanolamina, *N*-butiletanolamina, alilamina, *n*-but-2-enil-amina, *n*-pent-2-enilamina, 2,3-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, *n*-hex-2-enil-amina, propilenodiamina, trimetilamina, trietilamina, tri-*n*-propilamina, tri-*i*-propilamina, tri-*n*-butilamina, tri-*i*-butilamina, tri-*sec*-butilamina, tri-*n*-amilamina, metoxietilamina y etoxietilamina; aminas heterocíclicas, por ejemplo piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina y azepina; arilaminas primarias, por ejemplo anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, *o*-, *m*- y *p*-toluidinas, fenileno-diaminas, bencidinas, naftilaminas y *o*-, *m*- y *p*-cloroanilinas; pero especialmente trietilamina, *i*-propilamina y di-*i*-propilamina.

Bases de amonio cuaternario preferidas adecuadas para la formación de sal corresponden, por ejemplo, a la fórmula $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$, en donde R_a , R_b , R_c y R_d son cada uno independientemente de los otros hidrógeno o alquilo_{C1-C4}. Otras bases de tetraalquilamonio adecuadas con otros aniones pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacciones de intercambio aniónico.

Bases de sulfonio terciario preferidas adecuadas para la formación de sal corresponden, por ejemplo, a la fórmula $[SR_eR_fR_g]OH$, en donde R_e , R_f y R_g son cada uno independientemente de los otros alquilo C_{1-4} . Se prefiere especialmente hidróxido de trimetilsulfonio. Las bases de sulfonio adecuadas pueden obtenerse a partir de la

5 reacción de tioéteres, en particular dialquilsulfuros, con alquilhaluros, con posterior conversión en una base adecuada, por ejemplo un hidróxido, mediante reacciones de intercambio aniónico.

Se comprenderá que en aquellos compuestos de fórmula I en donde G es un metal, amonio o sulfonio como se mencionó anteriormente y, como tal, representa un catión, la carga negativa correspondiente se deslocaliza en gran medida en la unidad $O-C=C-C=O$.

10 Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también incluyen hidratos que pueden formarse durante la formación de sal.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también incluyen hidratos que pueden formarse durante la formación de sal.

15 Los valores preferidos de R, X, Y, Z, m y n en los compuestos de fórmula I en cualquier combinación de los mismos se describen más adelante, y pueden combinarse con cualquiera de los valores de G, en particular con cualquiera de los valores preferidos de G, tal como se define anteriormente.

Preferiblemente, R es hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, cianometilo, trifluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, alilo, 3,3-dicloroalilo, propargilo, bencilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo o metoxietoximetilo.

20 Más preferiblemente, R es metilo, etilo o metoximetilo.

Más preferiblemente, R es metilo, etilo o metoximetilo.

Preferiblemente, X es alquilo C_{1-4} , cicloalquilo C_{3-6} , haloalquilo C_{1-4} , alcoxi C_{1-4} , alqueno C_{2-6} , alquino C_{2-6} o halógeno.

25 Más preferiblemente, X es metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, ciclopropilo, trifluorometilo, metoxi, vinilo, etinilo, fluoro, bromo, yodo o cloro, y en particular metilo, etilo, metoxi, vinilo, etinilo, bromo o cloro.

Más preferiblemente, X es metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, ciclopropilo, trifluorometilo, metoxi, vinilo, etinilo, fluoro, bromo, yodo o cloro, y en particular metilo, etilo, metoxi, vinilo, etinilo, bromo o cloro.

Preferiblemente, Y y Z, independientemente entre sí, son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopropilo, trifluorometilo, metoxi, vinilo, etinilo, fluoro, bromo, yodo o cloro, fenilo o fenilo halo-sustituido, que es en particular fluorofenilo o clorofenilo y especialmente 4-clorofenilo o 4-fluorofenilo.

30 Preferiblemente, Y y Z, independientemente entre sí, son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopropilo, trifluorometilo, metoxi, vinilo, etinilo, fluoro, bromo, yodo o cloro, fenilo o fenilo halo-sustituido, que es en particular fluorofenilo o clorofenilo y especialmente 4-clorofenilo o 4-fluorofenilo.

Preferiblemente, m+n es 1, 2 o 3 y en particular m+n es 1 o 2.

En un grupo preferido de compuestos de la fórmula (I), R es metilo, X es metilo, etilo, metoxi, vinilo, etinilo, bromo o cloro Y y Z, independientemente entre sí, son metilo, etilo, metoxi, vinilo, etinilo, bromo, cloro, fenilo, 4-fluorofenilo o 4-clorofenilo, G es hidrógeno, etoxicarbonilo o pivaloilo y m+n es 1 o 2.

35 En un grupo preferido de compuestos de la fórmula (I), R es metilo, X es metilo, etilo, metoxi, vinilo, etinilo, bromo o cloro Y y Z, independientemente entre sí, son metilo, etilo, metoxi, vinilo, etinilo, bromo, cloro, fenilo, 4-fluorofenilo o 4-clorofenilo, G es hidrógeno, etoxicarbonilo o pivaloilo y m+n es 1 o 2.

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (I), X es diferente de fenilo o fenilo sustituido por alquilo C_{1-4} , haloalquilo C_{1-4} , halógeno o ciano; e Y y Z son diferentes de fenilo o fenilo sustituido por alquilo C_{1-4} , haloalquilo C_{1-4} , halógeno o ciano, cuando ocupan la posición orto del sustituyente fenilo al que están unidos.

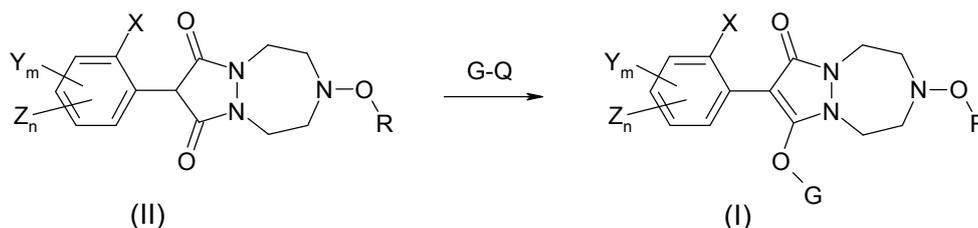
40 En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (I), X es diferente de fenilo o fenilo sustituido por alquilo C_{1-4} , haloalquilo C_{1-4} , halógeno o ciano; e Y y Z son diferentes de fenilo o fenilo sustituido por alquilo C_{1-4} , haloalquilo C_{1-4} , halógeno o ciano, cuando ocupan la posición orto del sustituyente fenilo al que están unidos.

En otro grupo de compuestos de fórmula (I), si Y es un sustituyente fenilo en las posiciones 4 o 5 del anillo de fenilo, entonces m es preferentemente 1, n es preferentemente 0 y X es preferentemente un metilo o etilo.

45 En otro grupo de compuestos de fórmula (I), si Y es un sustituyente fenilo en las posiciones 4 o 5 del anillo de fenilo, entonces m es preferentemente 1, n es preferentemente 0 y X es preferentemente un metilo o etilo.

Los compuestos de la invención pueden prepararse mediante distintos métodos. Por ejemplo, los compuestos de fórmula I, en donde los sustituyentes tienen los significados que se les asignaron anteriormente, pueden prepararse mediante procesos conocidos per se, por ejemplo mediante tratamiento de los compuestos de fórmula II, o sales de los mismos, con un agente alquilante, acilante, fosforilante o sulfonante G-Q en presencia de al menos un equivalente de una base, en donde G es el grupo alquilo, acilo, fosforilo o sulfonilo a ser incorporado y Q es un nucleófilo:

50 Los compuestos de la invención pueden prepararse mediante distintos métodos. Por ejemplo, los compuestos de fórmula I, en donde los sustituyentes tienen los significados que se les asignaron anteriormente, pueden prepararse mediante procesos conocidos per se, por ejemplo mediante tratamiento de los compuestos de fórmula II, o sales de los mismos, con un agente alquilante, acilante, fosforilante o sulfonante G-Q en presencia de al menos un equivalente de una base, en donde G es el grupo alquilo, acilo, fosforilo o sulfonilo a ser incorporado y Q es un nucleófilo:



Los compuestos de fórmula I, en los que X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente y en donde G es un grupo protector de la fórmula $-C(X^a)-R^a$, $C(X^b)-X^c-R^b$ o $-C(X^d)-NR^cR^d$ pueden prepararse mediante

5 procedimientos conocidos en la técnica, descritos por ejemplo en el documento WO 99/47525. Típicamente, los compuestos de fórmula II, en donde X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente, se tratan con un agente acilante tal como un haluro de ácido (especialmente cloruro de ácido), anhídrido de ácido, haloformiato (especialmente cloroformiato), halotioformiato (especialmente clorotioformiato), isocianato, isotiocianato, haluro de carbamoilo (especialmente cloruro de carbamoilo) o haluro de tiocarbamoilo (especialmente cloruro de tiocarbamoilo) en presencia de al menos un equivalente de una base adecuada, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado. La base puede ser inorgánica tal como un hidróxido o carbonato de metal alcalino o un hidruro de metal, o una base orgánica tal como una amina terciaria o alcóxido de metal. Ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonato de sodio, hidróxido de sodio o potasio, hidruro de sodio, y bases orgánicas adecuadas incluyen trialkilaminas tales como trimetilamina y trietilamina, piridinas u otras bases amina tal como 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octano y 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno. Bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Disolventes adecuados para esta reacción se seleccionan para ser compatibles con los reactivos e incluyen éteres tales como tetrahidrofurano y 1,2-dimetoxietano y disolventes halogenados tal como diclorometano y cloroformo. Ciertas bases, tales como piridina y trietilamina, pueden emplearse de forma exitosa como base y disolvente. En algunos casos, en donde el agente acilante es un ácido carboxílico, la acilación se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un agente de acoplamiento tal como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, *N,N'*-dicitclohexilcarbodiimida, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida y *N,N'*-carbodiimidazol, y una base tal como trietilamina o piridina en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano, diclorometano y acetonitrilo.

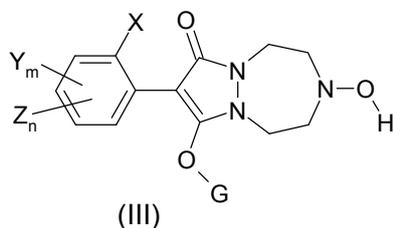
20 Los compuestos de fórmula I, en los que X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente y en donde G es un grupo protector de la fórmula $C(X^b)-X^c-R^b$ o $-C(X^d)-NR^cR^d$, también pueden prepararse mediante tratamiento de los compuestos de fórmula II, en donde X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente, con fosgeno o un equivalente de fosgeno, opcionalmente en presencia de un disolvente tal como tolueno o acetato de etilo, y una base y haciendo reaccionar el cloroformato resultante, o equivalente, con un alcohol, tiol o amina en condiciones conocidas, como se describe, por ejemplo, en los documentos US 6774133, US 6555567 y US 6479489.

25 Los compuestos de fórmula I, en los que X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente y en donde G es un grupo protector de la fórmula $-P(X^e)R^fR^g$, pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula II, en donde X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente, utilizando procedimientos descritos, por ejemplo, en los documentos US 6774133, US 6555567 y US 6479489.

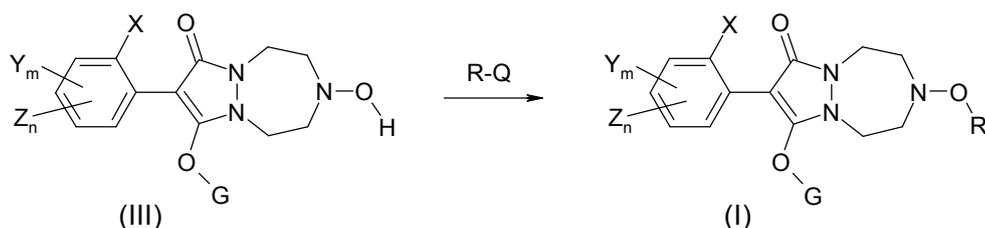
30 Los compuestos de fórmula I, en los que X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente y en donde G es un grupo protector de la fórmula $-SO_2R^e$, pueden prepararse mediante reacción de compuestos de fórmula II, en donde X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente, con un haluro de sulfonil alquilo o arilo, preferiblemente en presencia de al menos un equivalente de base.

35 Los compuestos de fórmula I, en los que X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente y en donde G es alquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_3-C_6 o un grupo protector de la fórmula $CH_2-X^f-R^h$, pueden prepararse mediante tratamiento de un compuesto de fórmula II, en donde X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente, con un compuesto de fórmula $G-Y''$ en donde Y'' es un halógeno (especialmente bromo o yodo), sulfonato (especialmente mesilato o tosilato) o un sulfato preferiblemente en presencia de una base, en condiciones conocidas.

40 Los compuestos de fórmula III, o sales de los mismos, en donde X, Y, Z, m, n y G son tal como se definen anteriormente,

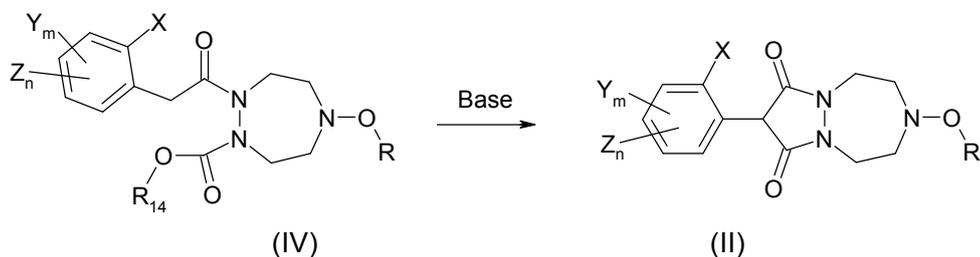


50 pueden obtenerse mediante hidrogenación catalítica de compuestos de fórmula I, en los que X, Y, Z, m, n y G son tal como se definen anteriormente y en donde R se representa mediante un grupo bencilo.



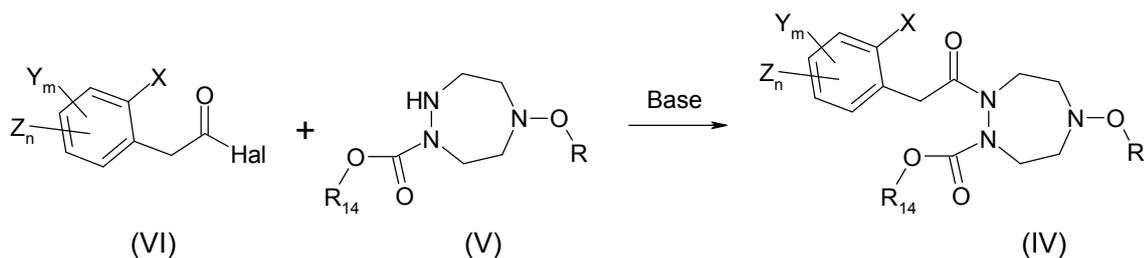
Los compuestos de fórmula I, en los que X, Y, Z, m, n, R y G son tal como se definen anteriormente, pueden obtenerse mediante tratamiento de los compuestos de fórmula III, en donde X, Y, Z, m, n y G son tal como se definen anteriormente, con un agente alquilante R-Q, en donde R representa el grupo alquilo a ser incorporado y Q representa un nucleófilo, en presencia de al menos un equivalente de una base y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado.

Los compuestos de fórmula II, en donde X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente, pueden prepararse mediante la ciclización de compuestos de fórmula IV,



o sales de los mismos, en donde R₁₄ es alquilo_{C1-6}, haloalquilo_{C1-6}, alqueno_{C2-6}, fenilo o bencilo y en donde fenilo o el anillo de fenilo del grupo bencilo puede sustituirse por alquilo_{C1-4}, halógeno, haloalquilo_{C1-4}, alcoxi_{C1-4} o por nitro, preferiblemente en presencia de una base, y opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado, de forma análoga a métodos conocidos descritos, por ejemplo, en el documento WO 09/049851. X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente. Ejemplos de bases adecuadas incluyen hidruros de metal o alcóxidos de metal, tal como hidruro de sodio, metóxido de sodio, terc-butóxido de sodio o potasio. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen por ejemplo tolueno, xileno, éteres tales como tetrahidrofurano o N,N-dimetilformamida.

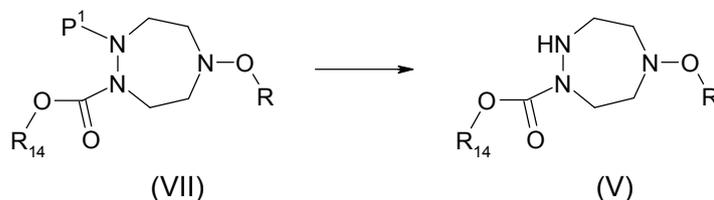
Los compuestos de fórmula IV, que son novedosos y de esta forma constituyen otro objeto de la invención, y en donde X, Y, Z, m, n, R y R₁₄ son tal como se definen anteriormente, pueden prepararse haciendo reaccionar derivados de oxi triazepano de fórmula V, en donde R y R₁₄ son tal como se definen anteriormente,



o sales de los mismos, con haluros de fenilacetilo de fórmula VI, en donde X, Y, Z, m y n son tal como se definen anteriormente, y en donde Hal es flúor, cloro o bromo (preferiblemente cloro), preferiblemente en presencia de base en un disolvente adecuado, de forma análoga a métodos conocidos descritos, por ejemplo, en el documento WO 09/049851. La base puede ser inorgánica tal como un hidróxido o carbonato de metal alcalino o un hidruro de metal, o una base orgánica tal como una amina terciaria o alcóxido de metal. Ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonato de sodio, hidróxido de sodio o potasio, hidruro de sodio, y bases orgánicas adecuadas incluyen trialquilaminas tales como trimetilamina y trietilamina, piridinas u otras bases amina tal como 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano y 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno. Bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Disolventes adecuados para esta reacción se seleccionan para ser compatibles con los reactivos e incluyen éteres tales como tetrahidrofurano y 1,2-dimetoxietano y disolventes halogenados tal como diclorometano y cloroformo. Ciertas bases, tal como piridina y trietilamina, pueden emplearse de forma exitosa como base y disolvente. La reacción puede llevarse a cabo opcionalmente en presencia de un catalizador de acilación, tal como por ejemplo 4-dimetilaminopiridina.

Haluros de fenilacetilo de fórmula VI, en donde Hal es flúor, cloro o bromo (preferiblemente cloro) y en donde X, Y, Z, m y n son tal como se definen anteriormente, son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante métodos conocidos, descritos por ejemplo en el documento WO 09/049851.

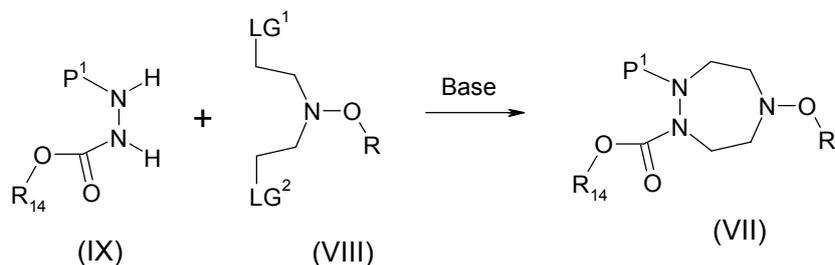
5 Derivados de oxitriazepano de la fórmula V, que son novedosos y de esta forma constituyen otro objeto de la invención, y en donde R y R₁₄ son tal como se definen anteriormente,



10 pueden prepararse a partir de compuestos precursores de la fórmula VII, o sales de los mismos, en donde R y R₁₄ son tal como se definen anteriormente, y en donde P¹ es formilo, alquilC₁₋₆carbonilo (preferiblemente tal como acetilo y pivaloilo), cicloalquilC₁₋₆carbonilo, haloalquilC₁₋₆carbonilo (preferiblemente tal como trifluoroacetilo), alqueniilC₂₋₆carbonilo, alqueniilC₂₋₆oxicarbonilo, alcoxiC₁₋₆carbonilo (preferiblemente tal como metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, y t-butoxicarbonilo), haloalcoxiC₁₋₆carbonilo (preferiblemente tal como tricloroetoxicarbonilo), arilcarbonilo opcionalmente sustituido (preferiblemente tal como benzoiilo), ariloxicarbonilo opcionalmente sustituido (preferiblemente tal como feniloxi-carbonilo), aril(C₁₋₆)alcoxicarbonilo opcionalmente sustituido (preferiblemente tal como un benciloxi-carbonilo y p-nitrobenciloxicarbonilo), carbamoilo (preferiblemente tal como N,N-dimetil carbamoilo y N,N-dietil carbamoilo) o un grupo protector amino removible. En el caso particular en donde P¹ es idéntico al fragmento -C(O)OR₁₄ (derivados de hidrazina VII simétricamente protegidos), en donde R₁₄ es tal como se define anteriormente, incluso más preferiblemente en donde R₁₄ es metilo o etilo, puede alcanzarse la monodesprotección, por ejemplo, en condiciones de saponificación básica de forma análoga a P. Baranger, J. Levisalles, Bulletin de la Societe Chimique de France (1957), 704-8. En situaciones en donde compuestos de la fórmula VII forman derivados de hidrazina protegidos ortogonalmente (diferencialmente), la formación de derivados de la fórmula V puede beneficiarse de las condiciones de reacción al desproteger de forma selectiva al grupo P¹ y proporcionar el fragmento -C(O)OR₁₄ sin afectar. Dicha situación particular se prefiere cuando P¹ representa t-butoxicarbonilo (conocido como el grupo BOC) o benciloxicarbonilo (carboxibencilo, conocido como el grupo Cbz o Z). Derivados de la fórmula V pueden prepararse a partir de compuestos de la fórmula VII, en donde P¹ es t-butoxicarbonilo, mediante tratamiento con ácidos fuertes (por ejemplo ácido trifluoroacético, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno) en disolventes como diclorometano, éter dietílico, tetrahidrofurano, acetato de etilo o dioxano como se describe en, por ejemplo, Bioorganic & Medicinal Chemistry 17 (2009) 4241-4256; o Tetrahedron 65 (2009) 9961-9966; o Heterocycles 78 (2009) 2755-2768. El cloruro de hidrógeno también puede prepararse *in situ* mediante la utilización cloruro de acetilo en metanol (formando HCl anhidro en metanol) o cloruro de tionilo en metanol. Derivados de la fórmula V pueden prepararse a partir de compuestos de la fórmula VII, en donde P¹ es benciloxicarbonilo, mediante hidrogenólisis (hidrogenación catalítica) en disolventes como metanol, etanol o acetato de etilo, opcionalmente en presencia de agua o base, como se describe en, por ejemplo, Bioorganic & Medicinal Chemistry 10 (2002) 953-961; o Journal of Heterocyclic Chemistry 38 (2001) 613-616.

Los compuestos VII y V pueden hacerse reaccionar y/o aislarse como sales o bases libres (por ejemplo una sal de hidrohalaro, más específicamente una sal clorhidrato o bromhidrato, o cualquier otra sal equivalente).

Los compuestos de la fórmula VII, en donde R, R₁₄ y P¹ son tal como se definen anteriormente, pueden prepararse mediante ciclocondensación de compuestos de la fórmula VIII, o sales de los mismos, en donde R es tal como se define anteriormente, y en donde LG¹ y LG² independientemente entre sí representan un grupo saliente tal como un halógeno (preferiblemente cloro, bromo o yodo; aun más preferiblemente cloro) o un sulfonato -OSO₂R^{su}, en donde R^{su} es alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, fenilo, alquilC₁₋₆fenilo o halofenilo (preferiblemente mesilato [R^{su} = CH₃], tosionato [R^{su} = p-tolilo] o trifluorometanosulfonato [triflato, R^{su} = CF₃]; aun más preferiblemente mesilato),



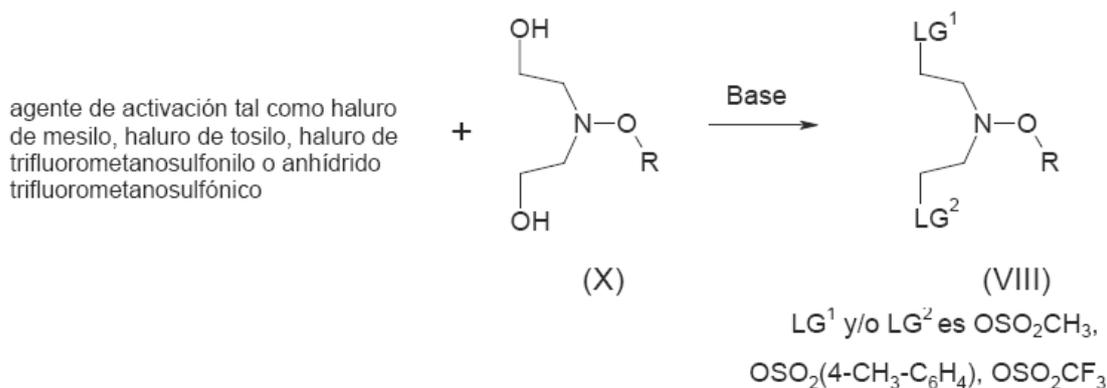
con hidrazinas protegidas simétricamente u ortogonalmente de la fórmula IX, en donde P¹ y R₁₄ son tal como se definen anteriormente, preferiblemente en presencia de base en un disolvente adecuado. La base puede ser inorgánica tal como un hidróxido o carbonato de metal alcalino o un hidruro de metal, o una base orgánica tal como una amina terciaria o alcóxido de metal. Ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonato de sodio o potasio, hidróxido de sodio o potasio, hidruro de sodio, y bases orgánicas adecuadas incluyen bases de amina tal como 1,4-diazobicyclo[2,2,2] octano y 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno, o metóxido de sodio, etóxido de sodio, o t-butóxido de potasio. Bases preferidas incluyen carbonato de potasio, hidróxido de sodio o potasio e hidruro de sodio. Disolventes adecuados para esta reacción se seleccionan para ser compatibles con los reactivos e incluyen éteres o tolueno, y disolventes orgánicos polares tales como dimetil sulfóxido, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida y acetonitrilo, y alcoholes tales como metanol, etanol y t-butanol. Condiciones de reacción de condensación típicas pueden aplicarse de forma análoga a Bioorganic & Medicinal Chemistry 17 (2009) 4241-4256; o Chem. Pharm. Bull. 58 (2010) 1001-1002. Mejoras en términos de rendimiento para esta etapa pueden alcanzarse, por ejemplo, mediante la adición de yoduro de potasio o sodio, sales de amonio cuaternario (por ejemplo yoduro de tetrabutil amonio) o un éter de corona (por ejemplo 18-corona-6).

De forma alternativa puede utilizarse un sistema bifásico, que implique hidróxido de sodio o potasio concentrado acuoso (25-50%) y un disolvente inerte tal como tolueno, diclorometano o 1,2-dicloroetano para la N,N'-bis alquilación de compuestos de la fórmula IX en condiciones de transferencia de fases, en analogía, por ejemplo, con J. Fluorine Chem 130 (2009) 1001-1010; o Tetrahedron 65 (2009) 9961-9966; o J. Heterocyclic Chem. 38 (2001) 613-616. Como catalizadores de transferencia de fase típicamente se utilizan haluros de amonio, tales como cloruro, bromuro o yoduro de tetraetilamonio y tetrabutilamonio, o cloruro, bromuro o yoduro de benciltrietilamonio, o Aliquat [ver C.M. Starks, J. Amer. Chem. 93, 195 (1971)].

Hidrazinas protegidas simétricamente u ortogonalmente de la fórmula IX, en donde P¹ y R₁₄ son tal como se definen anteriormente, son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante métodos conocidos. El *tert*-butil metil hidrazinadicarboxilato, por ejemplo, se describe en Org. Lett. 12 (2010) 2028-2031; y el *tert*-butil etil hidrazinadicarboxilato se describe en Tetrahedron 65 (2009) 9961-9966. El Di-*tert*-butil hidrazina-1,2-dicarboxilato, por ejemplo, se describe además en Tetrahedron 64 (2008) 6788-6793.

Los compuestos de la fórmula VIII, en donde R es tal como se define anteriormente, y en donde LG¹ y LG² independientemente entre sí representan un grupo saliente tal como un halógeno (preferiblemente cloro, bromo o yodo; aun más preferiblemente cloro), son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante métodos conocidos. N,N-Bis-(2-cloro-etil)-O-metil-hidroxilamina por ejemplo se describe en E.R.H. Jones, W. Wilson, J. Chem. Soc. 547-552 (1949).

Los compuestos de la fórmula VIII, en donde R es tal como se define anteriormente, y en donde LG¹ y LG² independientemente entre sí representan un grupo saliente tal como sulfonato -OSO₂R^{su}, en donde R^{su} es alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, fenilo, alquilC₁₋₆fenilo o halofenilo (preferiblemente mesilato [R^{su} = CH₃], tosilato [R^{su} = p-tolilo] o trifluorometanosulfonato [triflato, R^{su} = CF₃]; aun más preferiblemente mesilato), pueden prepararse mediante tratamiento de un bis-alcohol de la fórmula X,

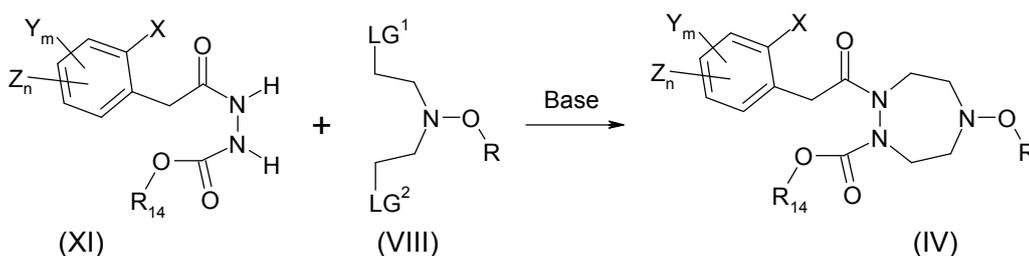


o sales de los mismos, con un agente activante (al menos dos equivalentes) tal como un haluro de mesilo (por ejemplo cloruro de metanosulfonilo), un haluro de tosilo (por ejemplo cloruro de p-toluenesulfonilo), un haluro de trifluorometanosulfonilo (por ejemplo cloruro de trifluorometanosulfonilo) o agentes tales como anhídrido trifluorometanosulfónico o N-fenilbis(trifluorometanosulfonimida [N-feniltriflimida], en presencia de una base (inorgánica u orgánica), tal como, por ejemplo, carbonato de potasio, trietilamina, diisopropiletilamina o piridina, en

disolventes tales como, por ejemplo, diclorometano, éteres tales como tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetonitrilo o N,N-dimetilformamida.

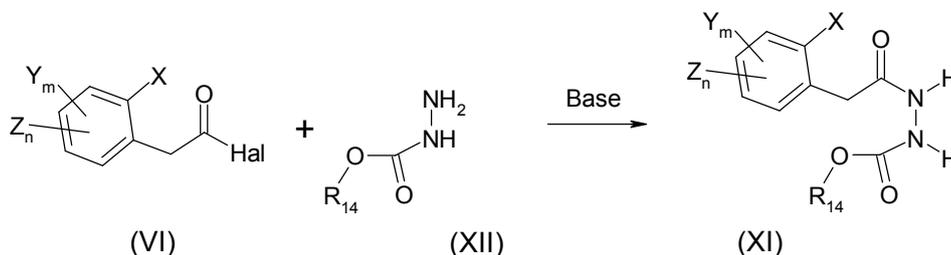
5 Los compuestos de la fórmula X, o sales de los mismos, en donde R es tal como se define anteriormente, son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante métodos conocidos. 2-[(2-Hidroxi-etil)-metoxi-amino]-etanol por ejemplo se describe en N. Sikder, A.K. Sikder, Polish J. Chem. 74, 1697-1706 (2000) y E.R.H. Jones, W. Wilson, J. Chem. Soc. 547-552 (1949); o 2-[etoxi-(2-hidroxi-etil)-amino]-etanol se describe en L.W. Jones, G.R. Burns, J. Am. Chem. Soc. 47, 2966-2973 (1925).

10 De forma alternativa, compuestos de fórmula IV, en donde X, Y, Z, m, n, R y R₁₄ son tal como se definen anteriormente, también pueden prepararse mediante ciclocondensación de compuestos de la fórmula VIII, en donde R, LG¹ y LG² son tal como se definen anteriormente,



15 o sales de los mismos, con hidrazinas N,N'-funcionalizadas diferencialmente de la fórmula XI, en donde X, Y, Z, m, n y R₁₄ son tal como se definen anteriormente, preferiblemente en presencia de base en un disolvente adecuado. Las elecciones de base y disolvente para esta transformación son análogas a las condiciones descritas anteriormente para la conversión de compuestos de la fórmula IX y VIII en compuestos de la fórmula VII.

20 Los compuestos de fórmula XI, en donde X, Y, Z, m, n y R₁₄ son tal como se definen anteriormente, pueden prepararse haciendo reaccionar derivados de hidrazina de fórmula XII, en donde R₁₄ es tal como se define anteriormente,

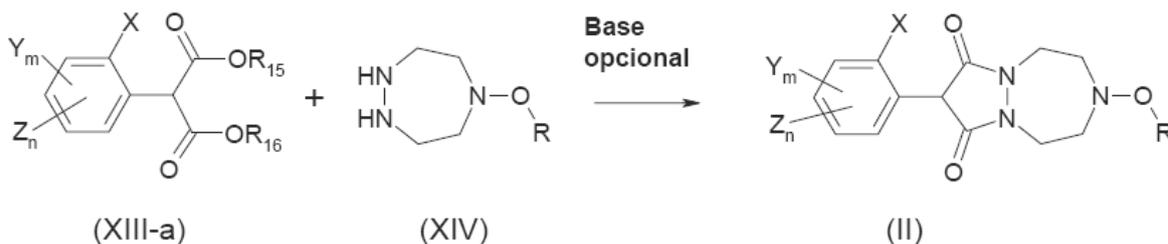


25 o sales de los mismos, con haluros de fenilacetilo de fórmula VI, en donde X, Y, Z, m y n son tal como se definen anteriormente, y en donde Hal es flúor, cloro o bromo (preferiblemente cloro), preferiblemente en presencia de base en un disolvente adecuado mediante métodos conocidos. Las elecciones de base y disolvente para esta transformación son análogas a las condiciones descritas anteriormente para la conversión de compuestos de la fórmula VI y V en compuestos de la fórmula IV. La reacción puede llevarse a cabo opcionalmente en presencia de un catalizador de acilación, tal como por ejemplo 4-dimetilaminopiridina.

35 Derivados de hidrazina de fórmula XII, en donde R₁₄ es tal como se define anteriormente, o sales de los mismos, son compuestos conocidos, comercialmente disponibles, o pueden prepararse mediante métodos conocidos. Éster etílico de ácido hidrazinacarboxílico (carbazato de etilo) por ejemplo se describe en Organic Syntheses 51 (1971) 121-127; e éster metílico de ácido hidrazinacarboxílico (carbazato de metilo) se describe en Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 44 (1912) 3018-27.

40 De forma alternativa, compuestos de fórmula II, en donde X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente, también pueden prepararse mediante la condensación/ciclización de compuestos de fórmula XIII-a, en donde X, Y, Z, m y n son tal como se definen anteriormente y en donde R₁₅ y R₁₆ independientemente entre sí son alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, alqueniloC₂₋₆, fenilo o bencilo, y en donde fenilo o el anillo de fenilo del grupo bencilo puede sustituirse por alquiloC₁₋₄, halógeno, haloalquiloC₁₋₄, alcoxiC₁₋₄ o por nitro,

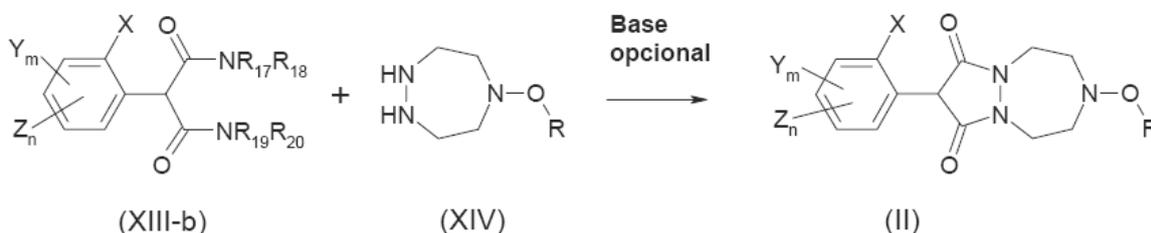
45



5 con derivados de hidrazina de la fórmula XIV, o sales de los mismos, en donde R es tal como se define anteriormente, en un disolvente orgánico inerte, tal como tolueno, xileno (todos isómeros), 1,2-dicloroetano o clorobenceno, opcionalmente en presencia de una base, preferiblemente bases de nitrógeno tales como trietilamina y piridina, y opcionalmente bajo una atmósfera inerte (por ejemplo en atmósfera de nitrógeno o argón) de forma análoga a métodos conocidos descritos, por ejemplo, en el documento WO 99/47525 o WO 01/17973.

10 Los compuestos de fórmula XIII-a, en donde X, Y, Z, m y n son tal como se definen anteriormente y en donde R₁₅ y R₁₆ independientemente entre sí son alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, alquenoC₂₋₆, fenilo o bencilo, y en donde fenilo o el anillo de fenilo del grupo bencilo puede sustituirse por alquiloC₁₋₄, halógeno, haloalquiloC₁₋₄, alcoxiC₁₋₄ o por nitro, son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante métodos conocidos en analogía, por ejemplo, con el documento WO 99/47525 o WO 01/17973.

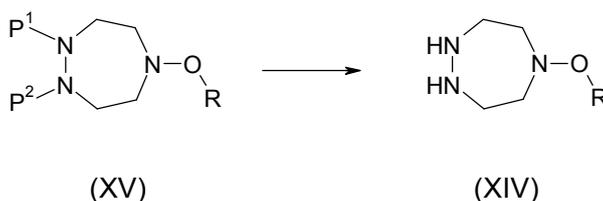
15 De forma alternativa, compuestos de fórmula II, en donde X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente, también pueden prepararse mediante la condensación/ciclización de compuestos de fórmula XIII-b, en donde X, Y, Z, m y n son tal como se definen anteriormente y en donde R₁₇, R₁₈, R₁₉ y R₂₀ independientemente entre sí son hidrógeno, alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, alquenoC₂₋₆, fenilo o bencilo, y en donde fenilo o el anillo de fenilo del grupo bencilo puede sustituirse por alquiloC₁₋₄, halógeno, haloalquiloC₁₋₄, alcoxiC₁₋₄ o por nitro,



25 con derivados de hidrazina de la fórmula XIV, o sales de los mismos, en donde R es tal como se define anteriormente, en un disolvente orgánico inerte, tal como tolueno, xileno (todos isómeros), 1,2-dicloroetano o clorobenceno, opcionalmente en presencia de una base, preferiblemente bases de nitrógeno tales como trietilamina y piridina, y opcionalmente bajo una atmósfera inerte (por ejemplo en atmósfera de nitrógeno o argón) de forma análoga a métodos conocidos descritos, por ejemplo, en el documento WO 00/78881.

30 Los compuestos de fórmula XIII-b, en donde X, Y, Z, m y n son tal como se definen anteriormente y en donde R₁₇, R₁₈, R₁₉ y R₂₀ independientemente entre sí son hidrógeno, alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, alquenoC₂₋₆, fenilo o bencilo, y en donde fenilo o el anillo de fenilo del grupo bencilo puede sustituirse por alquiloC₁₋₄, halógeno, haloalquiloC₁₋₄, alcoxiC₁₋₄ o por nitro, son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante métodos conocidos en analogía, por ejemplo, con el documento WO 00/78881.

35 Derivados de hidrazina de fórmula XIV, que son novedosos y de esta forma constituyen otro objeto de la invención, y en donde R es tal como se define anteriormente,



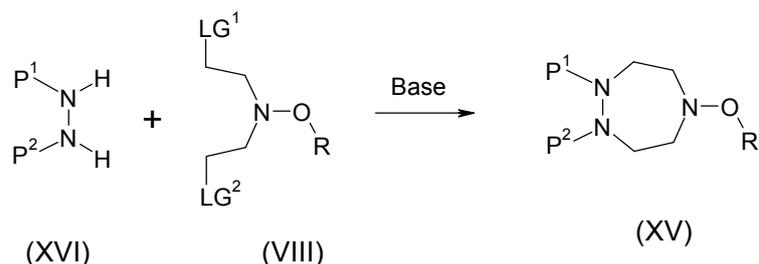
pueden prepararse a partir de compuestos precursores de la fórmula XV, o sales de los mismos, en donde P¹ y P² independientemente entre sí son formilo, alquilC₁₋₆carbonilo (preferiblemente tal como acetilo y pivaloilo), cicloalquilC₁₋₆carbonilo, haloalquilC₁₋₆carbonilo (preferiblemente tal como trifluoroacetilo), alqueniilC₂₋₆carbonilo, alqueniilC₂₋₆Oxicarbonilo, alcoxiC₁₋₆carbonilo (preferiblemente tal como metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, y t-butoxicarbonilo), haloalcoxiC₁₋₆Carbonilo (preferiblemente tal como tricloroetoxicarbonilo), arilcarbonilo opcionalmente sustituido (preferiblemente tal como benzoilo), ariloxicarbonilo opcionalmente sustituido (preferiblemente tal como feniloxi-carbonilo), aril(C₁₋₆)alcoxicarbonilo opcionalmente sustituido (preferiblemente tal como benciloxi-carbonilo, y p-nitrobenciloxicarbonilo), carbamoilo (preferiblemente tal como N,N-dimetil carbamoilo y N,N-dietil carbamoilo) o un grupo protector amino removible.

'Grupos protectores amino' se refiere a cualquier grupo protector amino conocido por el experto en la técnica, como se describe para el ejemplo en P.G.M. Wuts, T.W. Green, Greene's Protective Groups in Organic Synthesis, Fourth Edition, John Wiley & Sons, 2007. Este término se refiere preferiblemente a formilo, alquilC₁₋₆carbonilo (por ejemplo acetilo, pivaloilo), haloalquilC₁₋₆carbonilo (por ejemplo trifluoroacetilo), alcoxiC₁₋₆Carbonilo (por ejemplo metoxicarbonilo, etoxicarbonilo o t-butoxicarbonilo [conocido como el grupo BOC]), haloalcoxiC₁₋₆carbonilo (por ejemplo tricloroetoxicarbonilo), arilcarbonilo opcionalmente sustituido (por ejemplo benzoilo), ariloxicarbonilo opcionalmente sustituido (por ejemplo feniloxicarbonilo), aril(C₁₋₆)alquil-carbonilo opcionalmente sustituido (por ejemplo benciloxicarbonilo [equivalente a carboxibencilo], conocido como el grupo Cbz o Z; o p-nitrobenciloxicarbonilo), carbamoilo (por ejemplo N,N-dimetil carbamoilo y N,N-dietil carbamoilo).

Comúnmente se prefiere que P¹ sea idéntico a P² (derivados de hidrazina XV simétricamente protegidos). La eliminación de los grupos P¹ y P² (desprotección) puede alcanzarse, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula XV en presencia de una base o un ácido en un disolvente inerte, como se describe por ejemplo en el documento WO 03/051853 y WO 06/045587. En la situación preferida en donde P¹ y/o P² representan acetilo o t-butoxicarbonilo (conocido como el grupo BOC), derivados de la fórmula XIV pueden prepararse a partir de compuestos de la fórmula XV, mediante tratamiento con ácidos fuertes (por ejemplo ácido trifluoroacético, cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno) en disolventes como diclorometano, éter dietílico, tetrahidrofurano, acetato de etilo o dioxano como se describe en, por ejemplo, Bioorganic & Medicinal Chemistry 17 (2009) 4241-4256; o Tetrahedron 65 (2009) 9961-9966; o Heterocycles 78 (2009) 2755-2768. También puede prepararse cloruro de hidrógeno *in situ* mediante la utilización cloruro de acetilo en metanol (formando HCl anhidro en metanol, como se describe por ejemplo en el documento WO 01/17973) o cloruro de tionilo en metanol. En la situación preferida en donde P¹ y P² representan benciloxi-carbonilo (carboxibencilo, conocido como el grupo Cbz o Z), derivados de la fórmula XIV pueden prepararse a partir de compuestos de la fórmula XV, mediante hidrogenólisis (hidrogenación catalítica) en disolventes como metanol, etanol o acetato de etilo, opcionalmente en presencia de agua o base, de forma análoga a, por ejemplo, Bioorganic & Medicinal Chemistry 10 (2002) 953-961; o Journal of Heterocyclic chemistry 38 (2001) 613-616.

Los compuestos XIV y XV pueden hacerse reaccionar y/o aislarse como sales o bases libres (por ejemplo una sal de hidrohalaro, más específicamente una sal clorhidrato o bromhidrato, o cualquier otra sal equivalente).

Los compuestos de la fórmula XV, que son novedosos y de esta forma constituyen otro objeto de la invención, y en donde P¹, P² y R son tal como se definen anteriormente, pueden prepararse mediante ciclocondensación de compuestos de la fórmula VIII, en donde R, LG¹ y LG² son tal como se definen anteriormente,

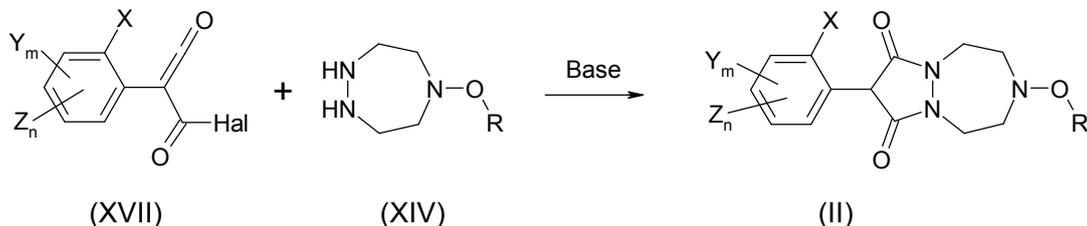


o sales de los mismos, con hidrazinas protegidas simétricamente u ortogonalmente de la fórmula XVI, en donde P¹ y P² son iguales o diferentes, y son tal como se definen anteriormente, preferiblemente en presencia de base en un disolvente adecuado. Las elecciones de base y disolvente para esta transformación son análogas a las condiciones descritas anteriormente para la conversión de compuestos de la fórmula IX y VIII en compuestos de la fórmula VII. Condiciones de reacción típicas pueden aplicarse adicionalmente de forma análoga al documento WO 99/47525, WO 01/17973, WO 03/051853 y WO 06/045587.

Hidrazinas protegidas simétricamente u ortogonalmente de la fórmula XVI, en donde P¹ y P² son iguales o diferentes, y son tal como se definen anteriormente, son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante métodos conocidos como se describe anteriormente para la preparación de compuestos de la fórmula VII.

De forma alternativa, compuestos de fórmula II, en donde X, Y, Z, m, n y R son tal como se definen anteriormente, también pueden prepararse mediante la condensación/ciclización de compuestos de fórmula XVII, en donde Hal es flúor, cloro o bromo (preferiblemente cloro; luego definiendo un clorocarbonilceteno sustituido) y en donde X, Y, Z, m y n son tal como se definen anteriormente,

5



10

con derivados de hidrazina de la fórmula XIV, o sales de los mismos, en donde R es tal como se define anteriormente, en un disolvente orgánico inerte, tal como tolueno, xileno (todos isómeros), éteres o diclorometano, en presencia de una base como un depurador de haluro de hidrógeno (por ejemplo trietilamina o piridina), y opcionalmente bajo una atmósfera inerte, de forma análoga a métodos conocidos descritos, por ejemplo, en el documento EP 508126 (1992).

15

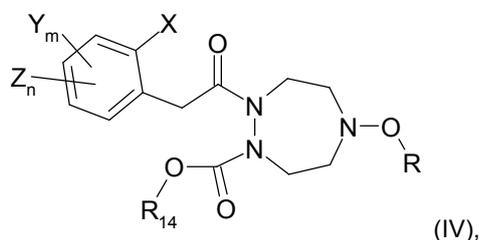
Los compuestos de fórmula XVII, en donde Hal es flúor, cloro o bromo (preferiblemente cloro) y en donde X, Y, Z, m y n son tal como se definen anteriormente, son compuestos conocidos o pueden prepararse mediante métodos conocidos en analogía, por ejemplo, con S. Nakanishi, K. Butler, Org. Prep. Proced. Int. 7, 155-158 (1975).

20

Los compuestos VIII, X, XII, XIV y XV se pueden hacer reaccionar y/o aislar como bases libres o sales (por ejemplo, una sal de hidroháluro, más específicamente una sal de clorhidrato o bromhidrato, o cualquier otra sal equivalente).

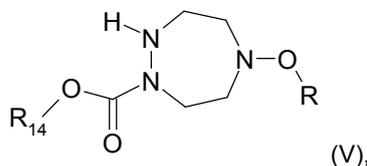
25

Los compuestos de la fórmula IV, V, XIV y XV, y sales de los mismos, son novedosos, han sido específicamente diseñados para la síntesis de los compuestos de la fórmula I y como tales forman un aspecto adicional de la invención. De esta forma, compuestos de la fórmula IV



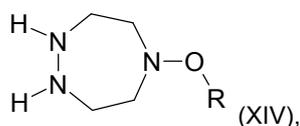
30

y sales de los mismos, en donde X, Y, Z, m, n y R tienen los significados que se les asignaron anteriormente y R₁₄ es alquilo_{C1-6}, haloalquilo_{C1-6}, alquencilo_{C2-6}, fenilo o bencilo; y compuestos de la fórmula V



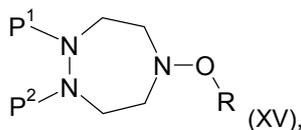
35

y sales de los mismos, en donde R tiene los significados que se le asignaron anteriormente y R₁₄ es alquilo_{C1-6}, haloalquilo_{C1-6}, alquencilo_{C2-6}, fenilo o bencilo; y compuestos de la fórmula XIV



40

y sales de los mismos, en donde R tiene los significados que se le asignaron anteriormente; y compuestos de la fórmula XV



5 y sales de los mismos, en donde R tiene los significados que se le asignaron anteriormente y en donde P¹ y P² independientemente entre sí son formilo, alquilC₁₋₆carbonilo, cicloalquilC₁₋₆carbonilo, haloalquilC₁₋₆carbonilo, alquenilC₂₋₆carbonilo, alquenilC₂₋₆oxicarbonilo, alcoxiC₁₋₆carbonilo, haloalcoxiC₁₋₆carbonilo, arilcarbonilo opcionalmente sustituido, ariloxicarbonilo opcionalmente sustituido, aril(C₁₋₆)alcoxicarbonilo opcionalmente sustituido, carbamoilo o un grupo protector amino removible son novedosos.

10 Los reactivos pueden hacerse reaccionar en presencia de una base. Ejemplos de bases adecuadas son hidróxidos de metal alcalino o metal alcalinotérreo, hidruros de metal alcalino o metal alcalinotérreo, amidas de metal alcalino o metal alcalinotérreo, alcóxidos de metal alcalino o metal alcalinotérreo, acetatos de metal alcalino o metal alcalinotérreo, carbonatos de metal alcalino o metal alcalinotérreo, dialquilamidas de metal alcalino o metal alcalinotérreo o alquilaminas, alquilenodiaminas, alquilsililamidas de metal alcalino o metal alcalinotérreo, cicloalquilaminas saturadas o insaturadas libres o N-alquiladas, heterociclos básicos, hidróxidos de amonio y aminas carbocíclicas. Ejemplos que pueden mencionarse son hidróxido de sodio, hidruro de sodio, amida de sodio, metóxido de sodio, acetato de sodio, carbonato de sodio, terc-butóxido de potasio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidruro de potasio, diisopropilamida de litio, bis(trimetilsilil)amida de potasio, hidruro de calcio, trietilamina, diisopropiletilamina, trietilendiamina, ciclohexilamina, N-ciclohexil-N,N-dimetilamina, N,N-dietilanilina, piridina, 4-(N,N-dimetilamino)piridina, quinuclidina, N-metilmorfolina, hidróxido de benciltrimetilamonio y 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU).

25 Los reactivos pueden hacerse reaccionar entre sí como tales, es decir sin agregar un disolvente o diluyente. En la mayoría de los casos, sin embargo, resulta ventajoso agregar un disolvente inerte o diluyente o una mezcla de los mismos. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de una base, las bases que se emplean en exceso, tales como trietilamina, piridina, N-metilmorfolina o N,N-dietilanilina, también pueden actuar como disolventes o diluyentes.

30 La reacción se lleva a cabo de forma ventajosa en un rango de temperatura de aproximadamente -80°C a aproximadamente +140°C, preferiblemente de aproximadamente -30°C a aproximadamente +100°C, en muchos casos en el rango entre temperatura ambiente y aproximadamente +80°C.

35 Un compuesto I puede convertirse en una forma conocida per se en otro compuesto I reemplazando uno o más sustituyentes del compuesto de partida I de la forma habitual por otro u otros sustituyentes de acuerdo con la invención.

40 Dependiendo de la elección de las condiciones de reacción y materiales de partida que son adecuados en cada caso, es posible, por ejemplo, en una etapa de reacción solamente reemplazar un sustituyente por otro sustituyente de acuerdo con la invención, o varios sustituyentes pueden ser reemplazados por otros sustituyentes de acuerdo con la invención en la misma etapa de reacción.

45 Sales de compuestos I pueden prepararse en una forma conocida per se. De esta forma, por ejemplo, sales de adición de ácido de compuestos I se obtienen mediante tratamiento con un ácido adecuado o un reactivo de intercambio iónico adecuado y sales con bases pueden obtenerse mediante tratamiento con una base adecuada o con un reactivo de intercambio iónico adecuado.

50 Sales de compuestos I pueden convertirse de la forma habitual en los compuestos I libres, sales de adición de ácido, por ejemplo, mediante tratamiento con un compuesto básico adecuado o con un reactivo de intercambio iónico adecuado y sales con bases, por ejemplo, mediante tratamiento con un ácido adecuado o con un reactivo de intercambio iónico adecuado.

55 Sales de compuestos I pueden convertirse en una forma conocida per se en otras sales de compuestos I, sales de adición de ácido, por ejemplo, en otras sales de adición de ácido, por ejemplo mediante tratamiento de una sal de ácido inorgánico tal como clorhidrato con una sal de metal adecuada tal como una sal de sodio, bario o plata, de un ácido, por ejemplo con acetato de plata, en un disolvente adecuado en donde una sal inorgánica que forma, por ejemplo cloruro de plata, es insoluble y de esta forma se precipita de la mezcla de reacción.

Dependiendo del procedimiento o las condiciones de reacción, los compuestos I, que tienen propiedades formadoras de sal pueden obtenerse en forma libre o en forma de sales.

Los compuestos I y, cuando sea apropiado, los tautómeros de los mismos, en cada caso en forma libre o en forma de sal, pueden estar presentes en forma de uno de los posibles isómeros o como mezcla de los mismos, por ejemplo en forma de isómeros puros, tales como antípodas y/o diastereómeros, o como mezclas de isómeros, tal como mezclas de enantiómeros, por ejemplo racematos, mezclas de diastereómeros o mezclas de racematos, dependiendo del número, configuración absoluta y relativa de los átomos de carbono asimétricos de la molécula y/o dependiendo de la configuración de los enlaces dobles no aromáticos de la molécula; la invención se refiere a los isómeros puros y también a todas las mezclas de isómeros que son posibles y debe comprenderse en cada caso en este sentido en la presente anteriormente y en la presente más adelante, aun cuando no se mencionen específicamente detalles estereoquímicos en cada caso.

Mezclas de diastereómeros o racematos de compuestos I, en forma libre o en forma de sal, que pueden obtenerse dependiendo de los materiales de partida y procedimientos que se hayan elegido, pueden separarse de forma conocida en diastereómeros o racematos puros sobre la base de las diferencias fisicoquímicas de los componentes, por ejemplo mediante cristalización fraccional, destilación y/o cromatografía.

Mezclas de enantiómeros, tales como racematos, que pueden obtenerse de forma similar pueden resolverse en las antípodas ópticas mediante métodos conocidos, por ejemplo mediante recristalización de un disolvente ópticamente activo, mediante cromatografía en adsorbentes quirales, por ejemplo cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) en acetilcelulosa, con la ayuda de microorganismos adecuados, mediante escisión con enzimas específicas inmovilizadas, mediante la formación de compuestos de inclusión, por ejemplo utilizando éteres de corona quirales, en donde solamente un enantiómero es complejo, o mediante conversión de sales diastereoméricas, por ejemplo haciendo reaccionar un racemato final básico con un ácido ópticamente activo, tal como un ácido carboxílico, por ejemplo ácido alcanfórico, tartárico o málico, o ácido sulfónico, por ejemplo ácido canforsulfónico, y separando la mezcla de diastereómeros que pueden obtenerse de esta forma, por ejemplo mediante recristalización fraccional en base a sus solubilidades diferentes, para proporcionar los diastereómeros, a partir de los cuales puede liberarse el enantiómero deseado mediante la acción de agentes adecuados, por ejemplo agentes básicos.

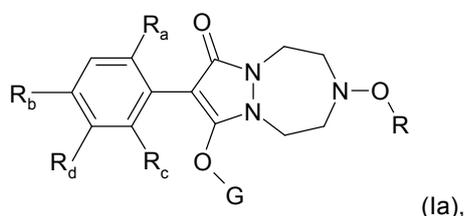
Diastereómeros o enantiómeros puros pueden obtenerse de acuerdo con la invención no solamente separando mezclas de isómeros adecuados, sino también mediante métodos generalmente conocidos de síntesis diastereoselectiva o enantioselectiva, por ejemplo llevando a cabo el proceso de acuerdo con la invención con materiales de partida de una estereoquímica adecuada.

Resulta ventajoso aislar o sintetizar en cada caso el isómero más efectivo biológicamente, por ejemplo enantiómero o diastereómero, o mezcla de isómeros, por ejemplo mezcla de enantiómeros o mezcla de diastereómeros, si los componentes individuales tienen una actividad biológica diferente.

Los compuestos I y, cuando sea apropiado, los tautómeros de los mismos, en cada caso en forma libre o en forma de sal, también pueden obtenerse, si es apropiado, en forma de hidratos y/o incluir otros disolventes, por ejemplo los que se utilizaron para la cristalización de compuestos que están presentes en forma sólida.

Los compuestos de acuerdo con las siguientes Tablas 1 a 14 que figuran a continuación pueden prepararse de acuerdo con los métodos descritos anteriormente. Los ejemplos que siguen pretenden ser ilustrativos de la invención y muestran compuestos de fórmula I preferidos.

Tabla 1: Esta tabla describe los 178 compuestos T1.001 a T1.178 de la fórmula Ia:



en donde R es CH₃, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen a continuación:

No.	R _a	R _b	R _c	R _d
T1.001	Br	H	H	H
T1.002	Cl	H	H	H

ES 2 621 983 T3

No.	R _a	R _b	R _c	R _d
T1.003	CH ₃	H	H	H
T1.004	CH ₂ CH ₃	H	H	H
T1.005	OCH ₃	H	H	H
T1.006	Br	Cl	H	H
T1.007	Cl	Br	H	H
T1.008	Cl	Cl	H	H
T1.009	Cl	CH ₃	H	H
T1.010	CH ₃	Cl	H	H
T1.011	CH ₃	CH ₃	H	H
T1.012	Cl	H	Cl	H
T1.013	Cl	H	CH ₃	H
T1.014	Cl	H	CH ₂ CH ₃	H
T1.015	Cl	H	OCH ₃	H
T1.016	CH ₃	H	CH ₃	H
T1.017	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	H
T1.018	CH ₃	H	OCH ₃	H
T1.019	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	H
T1.020	CH ₂ CH ₃	H	OCH ₃	H
T1.021	OCH ₃	H	OCH ₃	H
T1.022	Br	H	H	Cl
T1.023	Br	H	H	CH ₃
T1.024	Br	H	H	4-Cl-C ₆ H ₄
T1.025	Cl	H	H	Cl
T1.026	Cl	H	H	CH ₃
T1.027	Cl	H	H	4-Cl-C ₆ H ₄
T1.028	CH ₃	H	H	Br
T1.029	CH ₃	H	H	Cl
T1.030	CH ₃	H	H	CH ₃
T1.031	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅
T1.032	CH ₃	H	H	4-Cl-C ₆ H ₄
T1.033	CH ₂ CH ₃	H	H	CH ₃
T1.034	CH ₂ CH ₃	H	H	4-Cl-C ₆ H ₄
T1.035	OCH ₃	H	H	CH ₃
T1.036	OCH ₃	H	H	4-Cl-C ₆ H ₄
T1.037	Cl	H	Cl	Br
T1.038	CH ₃	H	CH ₃	Br
T1.039	CH ₃	H	CH ₃	Cl

ES 2 621 983 T3

No.	R _a	R _b	R _c	R _d
T1.040	CH ₃	H	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄
T1.041	Br	Cl	H	CH ₃
T1.042	Br	CH ₃	H	CH ₃
T1.043	Cl	Cl	H	Cl
T1.044	Cl	Br	H	CH ₃
T1.045	Cl	Cl	H	CH ₃
T1.046	Cl	CH ₃	H	Cl
T1.047	Cl	CH ₃	H	CH ₃
T1.048	CH ₃	Br	H	CH ₃
T1.049	CH ₃	Cl	H	CH ₃
T1.050	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
T1.051	CH ₃	CH ₃	H	4-Cl-C ₆ H ₄
T1.052	Br	Br	CH ₃	H
T1.053	Br	Cl	CH ₃	H
T1.054	Br	CH ₃	Br	H
T1.055	Br	CH ₃	Cl	H
T1.056	Cl	Br	CH ₃	H
T1.057	Cl	Cl	Cl	H
T1.058	Cl	Cl	CH ₃	H
T1.059	Cl	CH ₃	Cl	H
T1.060	Cl	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H
T1.061	Cl	CH ₃	OCH ₃	H
T1.062	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	H
T1.063	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	H
T1.064	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₃	H
T1.065	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	OCH ₃	H
T1.066	CH ₃	Br	CH ₃	H
T1.067	CH ₃	Cl	CH ₃	H
T1.068	CH ₃	CH ₃	Br	H
T1.069	CH ₃	CH ₃	Cl	H
T1.070	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
T1.071	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H
T1.072	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H
T1.073	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	H
T1.074	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₃	H
T1.075	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	OCH ₃	H
T1.076	CH ₂ CH ₃	Br	Br	H

ES 2 621 983 T3

No.	R _a	R _b	R _c	R _d
T1.077	CH ₂ CH ₃	Br	Cl	H
T1.078	CH ₂ CH ₃	Br	CH ₃	H
T1.079	CH ₂ CH ₃	Br	CH ₂ CH ₃	H
T1.080	CH ₂ CH ₃	Br	OCH ₃	H
T1.081	CH ₂ CH ₃	Cl	Br	H
T1.082	CH ₂ CH ₃	Cl	Cl	H
T1.083	CH ₂ CH ₃	Cl	CH ₃	H
T1.084	CH ₂ CH ₃	Cl	CH ₂ CH ₃	H
T1.085	CH ₂ CH ₃	Cl	OCH ₃	H
T1.086	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Br	H
T1.087	CH ₂ CH ₃	CH ₃	Cl	H
T1.088	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H
T1.089	CH ₂ CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H
T1.090	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H
T1.091	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H
T1.092	CH ₂ CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	Br	H
T1.093	CH ₂ CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₃	H
T1.094	CH ₂ CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	OCH ₃	H
T1.095	OCH ₃	Br	CH ₃	H
T1.096	OCH ₃	Cl	CH ₃	H
T1.097	OCH ₃	CH ₃	Br	H
T1.098	OCH ₃	CH ₃	Cl	H
T1.099	OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	H
T1.100	OCH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	OCH ₃	H
T1.101	CH ₃	CH ₃	CH ₃	F
T1.102	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
T1.103	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br
T1.104	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
T1.105	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄
T1.106	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃
T1.107	CH ₃	Cl	CH ₃	CH ₃
T1.108	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃
T1.109	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
T1.110	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
T1.111	Ciclo-C ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
T1.112	CH ₃	CH ₃	Ciclo-C ₃	H
T1.113	CH ₃	F	H	Br

ES 2 621 983 T3

No.	R _a	R _b	R _c	R _d
T1.114	CH ₃	CH ₃	H	Br
T1.115	CH ₂ CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
T1.116	OCH ₃	CH ₃	H	CH ₃
T1.117	Ciclo-C ₃	CH ₃	H	CH ₃
T1.118	CH ₂ CH ₃	Cl	H	CH ₃
T1.119	OCH ₃	Cl	H	CH ₃
T1.120	Ciclo-C ₃	Cl	H	CH ₃
T1.121	Cl	H	CH ₃	CH ₃
T1.122	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
T1.123	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
T1.124	OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃
T1.125	Ciclo-C ₃	H	CH ₃	CH ₃
T1.126	F	H	Cl	CH ₃
T1.127	Cl	H	F	CH ₃
T1.128	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
T1.129	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃
T1.130	CH ₃	H	Cl	CH ₃
T1.131	CH ₃	H	Br	CH ₃
T1.132	Br	H	CH ₃	CH ₃
T1.133	CH ₃	CH=CH ₂	CH ₃	H
T1.134	CH ₃	CH ₃	CH=CH ₂	H
T1.135	CH ₃	C≡CH	CH ₃	H
T1.136	CH ₃	CH ₃	C≡CH	H
T1.137	CH ₃	I	CH ₃	H
T1.138	CH ₃	CH ₃	I	H
T1.139	CH ₃	CH ₃	H	I
T1.140	CH ₃	CF ₃	CH ₃	H
T1.141	CH ₃	CH ₃	CF ₃	H
T1.142	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	H
T1.143	CH ₃	CH ₃	CHF ₂	H
T1.144	CH ₃	Ciclo-C ₃	CH ₃	H
T1.145	CH=CH ₂	CH ₃	CH=CH ₂	H
T1.146	C≡CH	CH ₃	C≡CH	H
T1.147	Cl	H	H	4-F-C ₆ H ₄
T1.148	CH ₃	H	H	4-F-C ₆ H ₄
T1.149	CH ₂ CH ₃	H	H	4-F-C ₆ H ₄
T1.150	OCH ₃	H	H	4-F-C ₆ H ₄

No.	R _a	R _b	R _c	R _d
T1.151	CH ₃	H	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄
T1.152	CH ₃	CH ₃	H	4-F-C ₆ H ₄
T1.153	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄
T1.154	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄
T1.155	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	4-F-C ₆ H ₄
T1.156	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄
T1.157	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄
T1.158	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄
T1.159	CH ₃	H	CH ₂ CH ₃	4-F-C ₆ H ₄
T1.160	Cl	H	CH ₃	4-Cl-C ₆ H ₄
T1.161	Cl	H	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄
T1.162	CH ₃	H	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄
T1.163	CH ₃	H	Cl	4-F-C ₆ H ₄
T1.164	Cl	4-F-C ₆ H ₄	Cl	H
T1.165	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	CH ₃	H
T1.166	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₃	H
T1.167	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	OCH ₃	H
T1.168	CH ₂ CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₃	H
T1.169	CH ₂ CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	OCH ₃	H
T1.170	OCH ₃	4-F-C ₆ H ₄	OCH ₃	H
T1.171	Cl	C ₆ H ₅	Cl	H
T1.172	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H
T1.173	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃	H
T1.174	CH ₃	C ₆ H ₅	OCH ₃	H
T1.175	CH ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₃	H
T1.176	CH ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	OCH ₃	H
T1.177	OCH ₃	C ₆ H ₅	OCH ₃	H
T1.178	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H

Ciclo-C3 significa ciclopropilo.

5 Tabla 2: Esta tabla describe los 178 compuestos T2.001 a T2.178 de la fórmula Ia, en donde R es CH₂CH₃, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

Tabla 3: Esta tabla describe los 178 compuestos T3.001 a T3.178 de la fórmula Ia, en donde R es n-C₃H₇, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

10 Tabla 4: Esta tabla describe los 178 compuestos T4.001 a T4.178 de la fórmula Ia, en donde R es i-C₃H₇, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

Tabla 5: Esta tabla describe los 178 compuestos T5.001 a T5.178 de la fórmula Ia, en donde R es aliilo, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

15

Tabla 6: Esta tabla describe los 178 compuestos T6.001 a T6.178 de la fórmula Ia, en donde R es propargilo, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

5 Tabla 7: Esta tabla describe los 178 compuestos T7.001 a T7.178 de la fórmula Ia, en donde R es bencilo, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

Tabla 8: Esta tabla describe los 178 compuestos T8.001 a T8.178 de la fórmula Ia, en donde R es hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

10 Tabla 9: Esta tabla describe los 178 compuestos T9.001 a T9.178 de la fórmula Ia, en donde R es CH₂OCH₃, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

15 Tabla 10: Esta tabla describe los 178 compuestos T10.001 a T10.178 de la fórmula Ia, en donde R es CH₂CH₂OCH₃, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

Tabla 11: Esta tabla describe los 178 compuestos T11.001 a T11.178 de la fórmula Ia, en donde R es CH₂OCH₂CH₃, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

20 Tabla 12: Esta tabla describe los 178 compuestos T12.001 a T12.178 de la fórmula Ia, en donde R es CH₂OC₂H₄OCH₃, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

Tabla 13: Esta tabla describe los 178 compuestos T13.001 a T13.178 de la fórmula Ia, en donde R es CH₂CF₃, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

25 Tabla 14: Esta tabla describe los 178 compuestos T14.001 a T14.178 de la fórmula Ia, en donde R es CH₂CN, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

Tabla 15: Esta tabla describe los 178 compuestos T15.001 a T15.178 de la fórmula Ia, en donde R es CH₃, G es etoxicarbonilo y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

30 Tabla 16: Esta tabla describe los 178 compuestos T16.001 a T16.178 de la fórmula Ia, en donde R es CH₃, G es pivaloilo y R_a, R_b, R_c y R_d son tal como se definen en la Tabla 1.

35 En un aspecto de la invención, los compuestos de acuerdo con la invención son ingredientes activos valiosos a nivel preventivo o curativo en el campo del control de plagas, aun a tasas de aplicación bajas, que tienen un espectro biocida muy favorable y son bien tolerados por especies de sangre caliente, peces y plantas. Los ingredientes activos de acuerdo con la invención actúan contra todas o cada una de las etapas del desarrollo de plagas animales normalmente sensibles, pero también resistentes, tales como insectos o representantes del orden de los ácaros. La actividad insecticida o acaricida de los ingredientes activos de acuerdo con la invención puede manifestarse directamente, es decir, en la destrucción de las plagas, que tiene lugar inmediatamente o solamente después de transcurrido cierto tiempo, por ejemplo durante la muda, o indirectamente, por ejemplo, en una tasa de eclosión y/o oviposición reducida, una buena actividad correspondiente a una tasa de destrucción (mortalidad) de al menos 50 a 60%.

45 Los compuestos de fórmula I pueden usarse para combatir y controlar infestaciones de plagas de insectos tales como Lepidoptera, Diptera, Hemiptera, Thysanoptera, Orthoptera, Dictyoptera, Coleoptera, Siphonaptera, Hymenoptera e Isoptera y también otras plagas invertebradas, por ejemplo, plagas de ácaros, nemátodos y moluscos. Los insectos, ácaros, nemátodos y moluscos de aquí en adelante se denominan colectivamente plagas. Las plagas que pueden combatirse y controlarse mediante el uso de los compuestos de la invención incluyen las plagas asociadas con la agricultura (dicho término incluye el cultivo de cosechas para productos alimenticios y de fibras), horticultura y cría de animales, animales de compañía, forestación y almacenamiento de productos de origen vegetal (tales como frutas, granos y madera); las plagas asociadas con el daño de las estructuras fabricadas por el hombre y la transmisión de enfermedades del hombre y los animales; y también plagas molestas (tales como moscas).

55 Los ejemplos de especies de plagas que pueden controlarse con los compuestos de fórmula I incluyen: *Myzus persicae* (áfido), *Aphis gossypii* (áfido), *Aphis fabae* (áfido), *Lygus* spp. (cápsides), *Dysdercus* spp. (cápsides), *Nilaparvata lugens* (insecto hoja), *Nephotettix incticeps* (chicharra), *Nezara* spp. (chinchas), *Euschistus* spp. (chinchas), *Leptocoris* spp. (chinchas), *Frankliniella occidentalis* (trips), *Thrips* spp. (trips), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la patata), *Anthonomus grandis* (picudo del algodón), *Aonidiella* spp. (cochinillas), *Trialeurodes* spp. (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Ostrinia nubilalis* (taladro europeo del maíz), *Spodoptera littoralis* (gusano del algodón), *Heliothis virescens* (gusano tabacalero), *Helicoverpa armigera* (mazorquero), *Helicoverpa zea* (mazorquero), *Sylepta derogata* (rizador de la hoja), *Pieris brassicae* (mariposa

blanca), *Plutella xylostella* (polilla de crucíferas), *Agrotis* spp. (gusanos cortadores), *Chilo suppressalis* (barrenador del arroz), *Locusta migratoria* (algarroba), *Chortiocetes terminifera* (algarroba), *Diabrotica* spp. (gusanos de las raíces), *Panonychus ulmi* (araña roja europea), *Panonychus citri* (araña roja de los frutales), *Tetranychus urticae* (arañuela roja), *Tetranychus cinnabarinus* (araña roja), *Phyllocoptruta oleivora* (ácaro rosado de cítricos),
 5 *Polyphagotarsonemus latus* (ácaro blanco), *Brevipalpus* spp. (ácaro de la viña), *Boophilus microplus* (garrapata del ganado), *Dermacentor variabilis* (garrapata del perro), *Ctenocephalides felis* (pulga del gato), *Liriomyza* spp. (minador), *Musca domestica* (mosca doméstica), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Culex* spp. (mosquitos), *Lucilia* spp. (moscardones), *Blattella germanica* (cucaracha), *Periplaneta americana* (cucaracha),
 10 *Blatta orientalis* (cucaracha), termitas de Mastotermitidae (por ejemplo, *Mastotermes* spp.), de Kalotermitidae (por ejemplo, *Neotermes* spp.), de Rhinotermitidae (por ejemplo, *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus* y *R. santonensis*) y de Termitidae (por ejemplo, *Globitermes sulphureus*),
 15 *Solenopsis geminata* (hormiga roja), *Monomorium pharaonis* (hormiga faraón), *Damalinea* spp. y *Linognathus* spp. (piojos picadores y chupadores), *Meloidogyne* spp. (nematodos formadores de agallas), *Globodera* spp. y *Heterodera* spp. (nematodos quísticos), *Pratylenchus* spp. (nematodos de lesiones), *Rhodopholus* spp. (nematodos barrenadores del banano), *Tylenchulus* spp. (nematodos de los cítricos), *Haemonchus contortus* (gusano de alambre de la oveja), *Caenorhabditis elegans* (nematodo del vinagre), *Trichostrongylus* spp. (nematodos gastrointestinales) y *Deroceles reticulatum* (babosa).

Otros ejemplos de las plagas mencionadas anteriormente son:

del orden *Acarina*, por ejemplo,
 20 *Acalitus* spp, *Aculus* spp, *Acaricalus* spp, *Aceria* spp, *Acarus siro*, *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia* spp, *Calipitimerus* spp., *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Dermatophagoides* spp, *Eotetranychus* spp, *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp, *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Olygonychus* spp, *Ornithodoros* spp., *Polyphagotarsonemus latus*, *Panonychus* spp., *Phyllocoptruta oleivora*, *Phytonemus* spp, *Polyphagotarsonemus* spp, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Steneotarsonemus* spp,
 25 *Tarsonemus* spp. y *Tetranychus* spp.;

del orden *Anoplura*, por ejemplo,
Haematopinus spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Pemphigus* spp. y *Phylloxera* spp.;

30 del orden *Coleoptera*, por ejemplo,
Agriotes spp., *Amphimallon majale*, *Anomala orientalis*, *Anthonomus* spp., *Aphodius* spp, *Astylus atramaculatus*, *Ataenius* spp, *Atomaria linearis*, *Chaetocnema tibialis*, *Ceratomyza* spp, *Conoderus* spp, *Cosmopolites* spp., *Cotinis nitida*, *Curculio* spp., *Cyclocephala* spp, *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., *Diloboderus abderus*, *Epilachna* spp.,
 35 *Eremnus* spp., *Heteronychus arator*, *Hypothenemus hampei*, *Lagria vilosa*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus* spp., *Liogenys* spp, *Maecolaspis* spp, *Maladera castanea*, *Megascelis* spp, *Meligethes aeneus*, *Melolontha* spp., *Myochrous armatus*, *Orycaephilus* spp., *Otiorhynchus* spp., *Phyllophaga* spp, *Phlyctinus* spp.,
 40 *Popillia* spp., *Psylliodes* spp., *Rhyssomatus aubtilis*, *Rhizopertha* spp., *Scarabeidae*, *Sitophilus* spp., *Sitotroga* spp., *Somaticus* spp, *Sphenophorus* spp, *Sternechus subsignatus*, *Tenebrio* spp., *Tribolium* spp. y *Trogoderma* spp.;

40 del orden *Diptera*, por ejemplo,
Aedes spp., *Anopheles* spp, *Antherigona soccata*, *Bactrocea oleae*, *Bibio hortulanus*, *Bradysia* spp, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis* spp., *Chrysomya* spp., *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus* spp., *Delia* spp, *Drosophila melanogaster*, *Fannia* spp., *Gastrophilus* spp., *Geomyza tripunctata*, *Glossina* spp., *Hypoderma* spp., *Hyppobosca* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Melanagromyza* spp., *Musca* spp., *Oestrus* spp., *Orseolia* spp., *Oscinella frit*,
 45 *Pegomyia hyoscyami*, *Phorbia* spp., *Rhagoletis* spp, *Rivelia quadrifasciata*, *Scatella* spp, *Sciara* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp. y *Tipula* spp.;

del orden *Hemiptera*, por ejemplo,
 50 *Acanthocoris scabrator*, *Acrosternum* spp, *Adelphocoris lineolatus*, *Amblypelta nitida*, *Bathypoelia thalassina*, *Blissus* spp, *Cimex* spp., *Clavigralla tomentosicollis*, *Creontiades* spp, *Distantiella theobroma*, *Dichelops furcatus*, *Dysdercus* spp., *Edessa* spp, *Euchistus* spp., *Eurydema pulchrum*, *Eurygaster* spp., *Halyomorpha halys*, *Horcias nobillellus*, *Leptocoris* spp., *Lygus* spp, *Margarodes* spp, *Murgantia histrionica*, *Neomegalotomus* spp, *Nesidiocoris tenuis*, *Nezara* spp., *Nysius simulans*, *Oebalus insularis*, *Piesma* spp., *Piezodorus* spp, *Rhodnius* spp.,
 55 *Sahlbergella singularis*, *Scaptocoris castanea*, *Scotinophara* spp., *Thyanta* spp, *Triatoma* spp., *Vatiga illudens*;

del orden *Homoptera*, por ejemplo,
 60 *Acyrtosium pisum*, *Adalges* spp, *Agalliana ensigera*, *Agonoscaena targionii*, *Aleurodicus* spp, *Aleurocanthus* spp, *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus floccosus*, *Aleyrodes brassicae*, *Amarasca biguttula*, *Amritodus atkinsoni*, *Aonidiella* spp., *Aphididae*, *Aphis* spp., *Aspidiotus* spp., *Aulacorthum solani*, *Bactericera cockerelli*, *Bemisia* spp, *Brachycaudus* spp, *Brevicoryne brassicae*, *Cacopsylla* spp, *Cavariella aegopodii* Scop., *Ceroplaster* spp.,
 65 *Chrysomphalus aonidium*, *Chrysomphalus dictyospermi*, *Cicadella* spp, *Cofana spectra*, *Cryptomyzus* spp, *Cicadulina* spp, *Coccus hesperidum*, *Dalbulus maidis*, *Dialeurodes* spp, *Diaphorina citri*, *Diuraphis noxia*, *Dysaphis*

spp., Empoasca spp., Eriosoma larigerum, Erythroneura spp., Gascardia spp., Glycaspis brimblecombei, Hyadaphis pseudobrassicae, Hyalopterus spp, Hyperomyzus pallidus, Idioscopus clypealis, Jacobiasca lybica, Laodelphax spp., Lecanium corni, Lepidosaphes spp., Lopaphis erysimi, Lyogenys maidis, Macrosiphum spp., Mahanarva spp, Metcalfa pruinosa, Metopolophium dirhodum, Myndus crudus, Myzus spp., Neotoxoptera sp, Nephrotettix spp., Nilaparvata spp., Nippolachnus piri Mats, Odonaspis ruthae, Oregma lanigera Zehnter, Parabemisia myricae, Paratrioza cockerelli, Parlatoria spp., Pemphigus spp., Peregrinus maidis, Perkinsiella spp, Phorodon humuli, Phylloxera spp, Planococcus spp., Pseudaulacaspis spp., Pseudococcus spp., Pseudatomoscelis seriatus, Psylla spp., Pulvinaria aethiopica, Quadraspidiotus spp., Quesada gigas, Recilia dorsalis, Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoideus spp., Schizaphis spp., Sitobion spp., Sogatella furcifera, Spissistilus festinus, Tarophagus Proserpina, Toxoptera spp, Trialeurodes spp, Tridiscus sporoboli, Trionymus spp, Trioza erytraeae, Unaspis citri, Zyginia flammigera, Zyginidia scutellaris;

del orden *Hymenoptera*, por ejemplo,
Acromyrmex, Arge spp, Atta spp., Cephus spp., Diprion spp., Diprionidae, Gilpinia polytoma, Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Neodiprion spp., Pogonomyrmex spp, Slenopsis invicta, Solenopsis spp. y Vespa spp.;

del orden *Isoptera*, por ejemplo,
Coptotermes spp, Cornitermes cumulans, Incisitermes spp, Macrotermes spp, Mastotermes spp, Microtermes spp, Reticulitermes spp.; Solenopsis geminate;

del orden *Lepidoptera*, por ejemplo,
Acleris spp., Adoxophyes spp., Aegeria spp., Agrotis spp., Alabama argillaceae, Amylois spp., Anticarsia gemmatalis, Archips spp., Argyroresthia spp, Argyrotaenia spp., Autographa spp., Bucculatrix thurberiella, Busseola fusca, Cadra cautella, Carposina nipponensis, Chilo spp., Choristoneura spp., Chrysoteuchia topiaria, Clysia ambiguella, Cnaphalocrocis spp., Cnephasia spp., Cochylys spp., Coleophora spp., Colias lesbia, Cosmophila flava, Crambus spp, Crocidolomia binotalis, Cryptophlebia leucotreta, Cydalima perspectalis, Cydia spp., Diaphania perspectalis, Diatraea spp., Diparopsis castanea, Earias spp., Eldana saccharina, Ephestia spp., Epinotia spp, Estigmene acrea, Etiella zinckinella, Eucosma spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Feltia jaculiferia, Grapholita spp., Hedyia nubiferana, Heliothis spp., Hellula undalis, Herpetogramma spp, Hyphantria cunea, Keiferia lycopersicella, Lasmopalpus lignosellus, Leucoptera scitella, Lithocollethis spp., Lobesia botrana, Loxostege bifidalis, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma spp., Mamestra brassicae, Manduca sexta, Mythimna spp, Noctua spp, Operophtera spp., Ormiodes indica, Ostrinia nubilalis, Pammene spp., Pandemis spp., Panolis flammea, Papaipema nebris, Pectinophora gossypiella, Perileucoptera coffeella, Pseudaletia unipuncta, Phthorimaea operculella, Pieris rapae, Pieris spp., Plutella xylostella, Prays spp., Pseudoplusia spp, Rachiplusia nu, Richia albicosta, Scirpophaga spp., Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Sylepta derogate, Synanthedon spp., Thaumetopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni, Tuta absoluta y Yponomeuta spp.;

del orden *Mallophaga*, por ejemplo,
Damalinae spp. y Trichodectes spp.;

del orden *Orthoptera*, por ejemplo,
Blatta spp., Blattella spp., Gryllotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Neocurtilla hexadactyla, Periplaneta spp. , Scapteriscus spp, y Schistocerca spp.;

del orden *Psocoptera*, por ejemplo,
Liposcelis spp.;

del orden *Siphonaptera*, por ejemplo,
Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp. y Xenopsylla cheopis;

del orden *Thysanoptera*, por ejemplo,
Calliothrips phaseoli, Frankliniella spp., Heliothrips spp, Hercinothrips spp., Parthenothrips spp, Scirtothrips aurantii, Sericothrips variabilis, Taeniothrips spp., Thrips spp; y

del orden *Thysanura*, por ejemplo,
Lepisma saccharina.

Los ingredientes activos de acuerdo con la invención pueden utilizarse para controlar, es decir, contener o destruir, plagas del tipo mencionado anteriormente que se presentan en plantas particulares, especialmente en plantas útiles y ornamentales en agricultura, en horticultura y forestación, o en órganos, tales como frutas, flores, follaje, tallos, tubérculos o raíces de dichas plantas y, en algunos casos, incluso órganos de plantas que se forman en un punto posterior en el tiempo permanecen protegidos contra estas plagas.

Los cultivos objetivo adecuados son, en particular, cereales, tales como trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz o sorgo; remolacha, tal como remolacha azucarera o de forraje; fruta, por ejemplo fruta pomácea, fruta de carozo o fruto en baya, tal como manzanas, peras, ciruelas, duraznos, almendras, bayas, o bayas, por ejemplo frutillas, frambuesas o moras; cultivos leguminosos, tales como lentejas, arvejas, garbanzos o soya; cultivos para aceite, tales como colza, mostaza, amapolas, aceitunas, girasoles, coco, ricino, cacao o maníes; cucurbitáceas, tales como calabazas, pepinos o melones; plantas de fibra, tales como algodón, lino, cáñamo o yute; frutos cítricos, tales como naranjas, limones, pomelos o tangerinas; vegetales, tales como espinaca, lechuga, espárrago, repollos, zanahorias, cebollas, tomates, pimienta, papas o ajíes; Lauraceae, tal como palta, Cinnamomum o alcanfor; y también tabaco, nueces, café, berenjenas, caña de azúcar, té, pimienta, vid, lúpulos, la familia de plátanos, plantas de látex y ornamentales

Debe entenderse que el término "cultivos" incluye también cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas como bromoxinil o clases de herbicidas (tales como, por ejemplo, inhibidores de HPPD, inhibidores de ALS, por ejemplo primisulfurón, prosulfurón y trifloxisulfurón, inhibidores de EPSPS (5-enol-pirovil-shikimato-3-fosfato-sintasa), inhibidores de GS (glutamina sintetasa)) como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se volvió tolerante a imidazolinonas, por ejemplo, imazamox, mediante métodos convencionales de reproducción (mutagénesis) es la colza de verano (Canola) Clearfield®. Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato disponibles en el mercado con las marcas RoundupReady® y LibertyLink®.

Debe comprenderse que el término "cultivos" también incluye plantas cultivadas que han sido transformadas por el uso de técnicas de ADN recombinante de forma tal que son capaces de sintetizar una o más toxinas de actuación selectiva, como se conoce, por ejemplo, de bacterias que producen toxinas, especialmente aquellas del género Bacillus.

Las toxinas que pueden ser expresadas por dichas plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, proteínas insecticidas de Bacillus cereus o Bacillus popilliae; o proteínas insecticidas de Bacillus thuringiensis, tales como δ -endotoxinas, por ejemplo, Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 o Cry9C o proteínas insecticidas vegetativas (Vip), por ejemplo, Vip1, Vip2, Vip3 o Vip3A; o proteínas insecticidas de nemátodos colonizadores de bacterias, por ejemplo Photorhabdus spp. o Xenorhabdus spp., tales como Photorhabdus luminescens, Xenorhabdus nematophilus; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpión, toxinas de arácnidos, toxinas de avispa y otras neurotoxinas específicas de insectos; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de Streptomyces, lectinas vegetales, tales como lectinas de arvejas, lectinas de cebada o lectinas de campanilla de invierno; aglutininas; inhibidores de proteínasa, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de proteasa de serina, patatina, cistatina, inhibidores de papaína; proteínas de inactivación de ribosomas (PIR), tales como ricina, maíz-PIR, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas de metabolismo esteroide, tales como 3-hidroxisteroidoxidasa, ecdiesteroido-UDP-glicosil-transferasa, oxidasas de colesterol, inhibidores de ecdisona, HMG-COA-reductasa, bloqueadores del canal de iones, tales como bloqueadores de canales de sodio o de calcio, esterasa de la hormona juvenil, receptores de hormonas diuréticas, sintasa de estilbeno, sintasa de bibencilo, quitinasas y glucanasas.

En el contexto de la presente invención deben comprenderse como δ -endotoxinas, por ejemplo Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 o Cry9C, o proteínas insecticidas vegetativas (Vip), por ejemplo Vip1, Vip2, Vip3 o Vip3A, expresamente también toxinas híbridas, toxinas truncadas y toxinas modificadas. Las toxinas híbridas se producen recombinantemente por una nueva combinación de dominios diferentes de dichas proteínas (ver, por ejemplo, el documento WO 02/15701). Las toxinas truncadas, por ejemplo, una Cry1Ab truncada, con conocidas. En el caso de toxinas modificadas, se reemplazan uno o más aminoácidos de la toxina natural. En dichos reemplazos de aminoácidos, preferiblemente las secuencias de reconocimiento de proteasa presentes no naturales se insertan en la toxina, tal como, por ejemplo, en el caso de Cry3A055, una secuencia de reconocimiento de catepsina-G se inserta en una toxina Cry3A (ver el documento WO 03/018810).

Ejemplos de dichas toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas se divulgan, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, EP-A-0 427 529, EP-A-451 878 y WO 03/052073.

Los procesos para la preparación de dichas plantas transgénicas generalmente son conocidos por los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente. Ácidos desoxirribonucleicos tipo CryI y su preparación se conocen, por ejemplo, de los documentos WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 y WO 90/13651.

La toxina contenida en las plantas transgénicas imparte a las plantas tolerancia a insectos dañinos. Dichos insectos pueden ser de cualquier grupo taxonómico de insectos, pero especialmente se encuentran comúnmente en escarabajos (Coleoptera), insectos de dos alas (Diptera) y mariposas (Lepidoptera).

- 5 Son conocidas plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican una resistencia a los insecticidas y expresan una o más toxinas y algunas de ellas están disponibles comercialmente. Ejemplos de dichas plantas son: YieldGard® (variedad del maíz que expresa una toxina Cry1Ab); YieldGard Rootworm® (variedad del maíz que expresa una toxina Cry3Bb1); YieldGard Plus® (variedad del maíz que expresa una toxina Cry1Ab y una toxina Cry3Bb1); Starlink® (variedad del maíz que expresa una toxina Cry9C); Herculex I® (variedad del maíz que expresa una toxina Cry1Fa2 y la enzima fosfinotricina N-acetiltransferasa (PAT) para lograr la tolerancia al herbicida glufosinato de amonio); NuCOTN 33B® (variedad el algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard I® (variedad del algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard II® (variedad del algodón que expresa una toxina Cry1Ac y una toxina Cry2Ab); VipCot® (variedad del algodón que expresa una toxina Vip3A y una toxina Cry1Ab); NewLeaf® (variedad de la papa que expresa una toxina Cry3A); NatureGard®, Agrisure® GT Advantage (rasgo GA21 tolerante al glifosato), Agrisure® CB Advantage (rasgo Bt11 del gusano barrenador del maíz (CB)) y Protecta®.

Otros ejemplos de dichos cultivos transgénicos son:

- 20 1. **Maíz Bt11** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* modificado genéticamente que se ha hecho resistente al ataque del gusano barrenador europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) por la expresión transgénica de una toxina Cry1Ab trunca. El maíz Bt11 también expresa transgénicamente la enzima PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.
- 25 2. **Maíz Bt176** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* modificado genéticamente que se ha hecho resistente al ataque del gusano barrenador europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) por la expresión transgénica de una toxina Cry1Ab. Maíz Bt176 también expresa transgénicamente la enzima PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.
- 30 3. **Maíz MIR604** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Maíz que se ha hecho resistente a los insectos por la expresión transgénica de una toxina Cry3A modificada. Esta toxina es Cry3A055 modificada por la inserción de una secuencia de reconocimiento de catepsina-G-proteasa. La preparación de dichas plantas de maíz transgénicas se describe en el documento WO 03/018810.
- 35 4. **Maíz MON 863** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/DE/02/9. MON 863 expresa una toxina Cry3Bb1 y tiene resistencia a ciertos insectos coleópteros.
- 40 5. **Algodón IPC 531** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/ES/96/02.
6. **Maíz 1507** de Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Bruselas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. Maíz modificado genéticamente para la expresión de la proteína Cry1F para lograr resistencia a ciertos insectos lepidópteros y de la proteína PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.
- 45 7. **Maíz NK603 × MON 810** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/GB/02/M3/03. Consiste en variedades de maíz híbridas convencionalmente desarrolladas mediante el cruce de las variedades genéticamente modificadas NK603 y MON 810. El maíz NK603 × MON 810 expresa transgénicamente la proteína CP4 EPSPS, obtenida de la cepa CP4 de *Agrobacterium* spp., que transmite tolerancia al herbicida Roundup® (contiene glifosato), y también una toxina Cry1Ab obtenida de *Bacillus thuringiensis subsp. kurstaki* que produce tolerancia a ciertos lepidópteros, incluido el gusano barrenador europeo.

55 Cultivos transgénicos de plantas resistentes a los insectos también se describen en el Informe BATS (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit, Zentrum BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basilea, Suiza) 2003.

Debe comprenderse que el término "cultivos" también incluye plantas cultivadas que han sido transformadas por el uso de técnicas de ADN recombinante de forma tal que son capaces de sintetizar sustancias antipatogénicas que tienen una acción selectiva, tales como, por ejemplo, las llamadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (PRPs, ver por ejemplo el documento EP-A-0 392 225). Ejemplos de dichas sustancias antipatogénicas y plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas sustancias antipatogénicas se conocen, por ejemplo, a partir de los

documentos EP-A-0 392 225, WO 95/33818 y EP-A-0 353 191. Los métodos para producir dichas plantas transgénicas generalmente son conocidos por los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente.

5 Las sustancias antipatogénicas que pueden expresarse en dichas plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, bloqueadores del canal de calcio, tal como bloqueadores de los canales de sodio y calcio, por ejemplo las toxinas KP1, KP4 o KP6 virales; estilbeno sintasas; bibencil sintasas; quitinasas; glucanasas; las llamadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (PRPs; ver por ejemplo el documento EP-A-0 392 225); sustancias antipatogénicas producidas por microorganismos, por ejemplo antibióticos péptidos o antibióticos heterocíclicos (ver por ejemplo WO 95/33818) o factores de proteínas o polipéptidos involucrados en la defensa del patógeno de la planta (los llamados "genes de resistencia a enfermedades de plantas", como se describe en el documento WO 03/000906).

10 Los cultivos también pueden modificarse mediante resistencia mejorada a patógenos fúngicos (por ejemplo *Fusario*, *Anthraco*, o *Phytophthora*), bacterianos (por ejemplo *Pseudomonas*) o virales (por ejemplo virus del enrollado de la hoja de la papa, virus del marchitamiento con manchas del tomate, virus del mosaico del pepino).

15 Los cultivos también incluyen aquellos que presentan resistencia mejorada a nemátodos, tales como el nemátodo quístico de la soja.

20 Los cultivos que son tolerantes al estrés abiótico incluyen aquellos que presentan tolerancia mejorada a sequías, altos niveles de sal, altas temperaturas, frío, heladas o radiación de luz, por ejemplo a través de la expresión de NF-YB u otras proteínas conocidas en la técnica.

25 Los cultivos que exhiben calidad o rendimiento mejorado incluyen aquellos con floración mejorada o propiedades de maduración de fruta mejoradas (tales como maduración retrasada); aceite modificado, almidón, aminoácido, ácido graso, vitamina, fenólico u otro contenido (tal como la variedad de soja Vistive™); utilización de nutrientes mejorada (tal como asimilación de nitrógeno mejorada); y calidad del producto de planta mejorada (tal como mejor calidad de la fibra de algodón).

30 Otras áreas de uso de los compuestos y composiciones de acuerdo con la invención son la protección de artículos almacenados y depósitos y la protección de materias primas, tales como madera, textiles, recubrimiento de pisos o edificios, y también en el sector de la higiene, especialmente la protección de humanos, animales domésticos y ganado productivo contra plagas del tipo mencionado.

35 En el sector de la higiene, los compuestos y composiciones de acuerdo con la invención son activos contra ectoparásitos tales como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, ácaros de las cosechas, moscas (picadoras y lamedoras), larvas de moscas parasitarias, piojos, piojos de cabello, piojos de aves y pulgas.

Ejemplos de dichos parásitos son:

Del orden Anoplurida: *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp. and *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp.

40 Del orden Mallophagida: *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp. y *Felicola* spp.

45 Del orden Diptera y los subórdenes Nematocera y Brachycera, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp. y *Melophagus* spp.

Del orden Siphonaptera, por ejemplo, *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.

Del orden Heteroptera, por ejemplo *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp.

50 Del orden Blattaria, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica* and *Supella* spp.

De la subclase Acaria (Acarida) y de los órdenes Meta- y Meso-stigmata, por ejemplo, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp. y *Varroa* spp.

De los órdenes Actinedida (Prostigmata) y Acaridida (Astigmata), por ejemplo, Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergatesspp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp. y Laminosioptes spp.

- 5 Los compuestos y composiciones de acuerdo con la invención también son adecuados para la protección contra infestación de insectos en el caso de materiales tales como madera, textiles, plásticos, adhesivos, gomas, pinturas, papel y cartón, cuero, revestimiento de pisos y edificios.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse, por ejemplo, contra las siguientes plagas: 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55

escarabajos tales como Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinuspecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthesrugicollis, Xyleborus spec., Tryptodendron spec., Apathe monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. y Dinoderus minutus, y también himenópteros tales como Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus y Urocerus augur, y termitas tales como Kaloterms flavicollis, Cryptoterms brevis, Heteroterms indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastoterms darwiniensis, Zootermopsis nevadensis y Coptoterms formosanus, e insectos del orden Thysanura tales como Lepisma saccharina.

Por lo tanto, la invención proporciona un método para combatir y controlar insectos, ácaros, nemátodos o moluscos el cual comprende aplicar una cantidad insecticidamente, acaricidamente, nematicidamente o molusquicidamente efectiva de un compuesto de fórmula I, o una composición que contiene un compuesto de fórmula I, a una plaga, al locus de una plaga o a una planta susceptible a un ataque de una plaga. Los compuestos de fórmula I preferiblemente se usan contra insectos o ácaros.

El término "planta", tal como se usa en la presente, incluye plántulas, arbustos y árboles.

- 25 En otro aspecto, los compuestos de acuerdo con la invención pueden ser útiles para controlar malezas en cultivos de plantas útiles. Dichos cultivos preferiblemente incluyen especialmente cereales, en particular trigo y cebada, arroz, maíz, colza, remolacha azucarera, caña de azúcar, soja, algodón, girasol, maní y cultivos de plantación.

En este sentido, el término "cultivos" preferiblemente deberá entenderse que también incluye cultivos que se han vuelto resistentes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se volvió tolerante, por ejemplo, a imidazolinonas tales como imazamox, mediante métodos convencionales de reproducción es la colza de verano (canola) Clearfield®. Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato disponibles en el mercado con las marcas RoundupReady® y LibertyLink®. Las malezas que han de controlarse pueden ser malezas monocotiledóneas o dicotiledóneas, tales como, por ejemplos, Stellaria, Nasturtium, Agrostis, Digitaria, Avena, Setaria, Sinapis, Lolium, Solanum, Echinochloa, Scirpus, Monochoria, Sagittaria, Bromus, Alopecurus, Sorgo, Rottboellia, Cyperus, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Chenopodium, Ipomoea, Chrysanthemum, Galium, Viola y Veronica. El control de malezas monocotiledóneas, en particular Agrostis, Avena, Setaria, Lolium, Echinochloa, Bromus, Alopecurus y Sorgo, está ampliamente expandido.

También se entenderá que los cultivos son aquellos que se volvieron resistentes a insectos dañinos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al gusano barrenador europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también papas Bt (resistentes al escarabajo del Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz -176 Bt de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que se forma naturalmente por las bacterias del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas y plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas se describen en los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Los ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que se codifican para la resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos vegetales y sus materiales de semilla pueden ser resistentes a herbicidas y al mismo tiempo a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticidamente activa mientras y ser al mismo tiempo tolerante al glifosato. El término "cultivos" deberá entenderse que también incluye cultivos obtenidos como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética que contienen los denominados rasgos de salida (por ejemplo, mejor sabor, estabilidad de almacenamiento, contenido nutritivo).

Debe entenderse que las áreas que están siendo cultivadas incluyen tierra en la cual las plantas de cultivo ya están creciendo así como tierra en la que se va a cultivar con dichas plantas de cultivo.

5 La invención por lo tanto proporciona un método para controlar pastos y malezas en cultivos de plantas útiles que comprende aplicar una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de fórmula I, o de una composición que comprende dicho compuesto, a las plantas o al locus de las mismas.

10 La invención también se refiere a composiciones plaguicidas y herbicidas tales como concentrados emulsionables, concentrados de suspensión, soluciones directamente pulverizables o diluibles, pastas esparcibles, emulsiones diluidas, polvos humectables, polvos solubles, polvos dispersables, polvos, gránulos o encapsulaciones en sustancias poliméricas que comprenden - al menos - uno de los ingredientes activos de acuerdo con la invención y que son seleccionados para alcanzar los fines pretendidos y las circunstancias predominantes.

15 En estas composiciones, el ingrediente activo se emplea en forma pura, un ingrediente activo sólido por ejemplo en un tamaño de partícula específico, o, preferiblemente, junto con - al menos - uno de los auxiliares utilizados comúnmente en la técnica de formulación, tales como diluyentes, por ejemplo disolventes o portadores sólidos, o tales como compuestos tensioactivos (tensioactivos).

20 Preferiblemente, para uso plaguicida y en particular insecticida, ejemplos de disolventes adecuados son: hidrocarburos aromáticos sin hidrogenar o parcialmente hidrogenados, preferiblemente las fracciones C₈ a C₁₂ de alquilbencenos, tales como mezclas de xileno, tetrahidronaftaleno o naftaleno alquilados, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como parafinas o ciclohexano, alcoholes tales como etanol, propanol o butanol, glicoles y sus éteres y ésteres tales como propilenglicol, dipropilenglicol éter, etilenglicol o etilenglicol monometil éter o etilenglicol monoetil éter, cetonas, tales como ciclohexanona, isoforona o alcohol de diacetona, disolventes fuertemente polares, tal como N-metilpirrolid-2-ona, dimetil sulfóxido o N,N-dimetilformamida, agua, aceites vegetales epoxídicos o no epoxídicos, tales como aceites de colza, de ricino, de coco o de soja y de silicona epoxídicos o no epoxídicos.

30 Los portadores sólidos utilizados, por ejemplo, para polvos y polvos dispersables, comúnmente son minerales naturales molidos tales como calcita, talco, caolina, montmorillonita o atapulgita. Con el fin de mejorar las propiedades físicas también es posible agregar sílices dispersados o polímeros absorbentes altamente dispersados. Los portadores adsorbentes particulados adecuados son de tipo poroso, tal como piedra pómez, ladrillo roto, sepiolita o bentonita y materiales portadores no absorbentes adecuados son calcita o arena. Además, pueden utilizarse un gran número de materiales granulados de naturaleza inorgánica u orgánica, especialmente dolomita o residuos vegetales pulverizados.

40 Compuestos tensioactivos adecuados son, dependiendo del tipo de ingrediente activo a ser formulado, tensioactivos no iónicos, catiónicos o aniónicos o mezclas de tensioactivos que tienen buenas propiedades emulsionantes, dispersantes y humectantes. Los tensioactivos mencionados a continuación deben considerarse solamente como ejemplos; un gran número de tensioactivos adicionales que comúnmente se utilizan en la técnica de formulación y que son adecuados de acuerdo con la invención se describen en la literatura relevante.

45 Tensioactivos no iónicos adecuados son, especialmente, derivados de poliglicol éter de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, de ácidos grasos saturados o insaturados o de fenoles de alquilo que pueden contener aproximadamente 3 a aproximadamente 30 grupos de glicol éter y aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono en el hidrocarburo radical (ciclo)alifático o aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono en el resto alquilo de los fenoles de alquilo. También son adecuados aductos de polióxido de etileno solubles en agua con polipropilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol o alquil polipropilenglicol que tiene 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono en la cadena de alquilo y aproximadamente 20 a aproximadamente 250 grupos de etilenglicol éter y aproximadamente 10 a aproximadamente 100 grupos de propilenglicol éter. Normalmente, los compuestos mencionados anteriormente contienen 1 a aproximadamente 5 unidades de etilenglicol por unidad de propilenglicol. Ejemplos que pueden mencionarse son nonilfenoxipolietoxietanol, poliglicol éter de aceite de ricino, aductos de polipropilenglicol/polióxido de etileno, tributilfenoxipolietoxietanol, polietilenglicol u octilfenoxipolietoxietanol. También son adecuados ésteres de ácido graso de sorbitán de polioxietileno, tal como trioleato de sorbitán de polioxietileno.

60 Los tensioactivos catiónicos son, especialmente, sales de amonio cuaternario que generalmente tienen al menos un radical alquilo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C como sustituyentes y como sustituyentes adicionales (halogenados o sin halogenar) radicales de alquilo o hidroxialquilo o bencilo inferiores. Las sales se presentan preferiblemente en forma de haluros, metilsulfatos o etilsulfatos. Ejemplos son cloruro de esteariltrimetilamonio y bromuro de bencilbis(2-cloroetil)etilamonio.

Ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados son jabones solubles en agua o compuestos tensioactivos sintéticos solubles en agua. Ejemplos de jabones adecuados son las sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio (insustituido o sustituido) de ácidos grasos que tienen aproximadamente 10 a aproximadamente 22 átomos de C, tal como las sales de sodio o potasio de ácido esteárico, o de mezclas de ácidos grasos naturales que se obtienen, por ejemplo, de aceite de coco o de pino; también deben mencionarse los tauratos de metilo de ácido graso. Sin embargo, los tensioactivos sintéticos se utilizan más frecuentemente, en particular sulfonatos grasos, sulfatos grasos, derivados de bencimidazol sulfonado o sulfonatos de alquilarilo. Comúnmente, los sulfonatos grasos y sulfatos grasos están presentes como sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio (insustituido o sustituido) y generalmente tienen un radical alquilo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C, entendiéndose también que alquilo incluye el resto alquilo de radicales acilo; ejemplos que pueden mencionarse son las sales de sodio o calcio de ácido lignosulfónico, del éster dodecilsulfúrico o de una mezcla de sulfato de alcohol graso preparada a partir de ácidos grasos naturales. Este grupo también incluye las sales de los ésteres sulfúricos y ácidos sulfónicos de aductos de alcoholes grasos/óxido de etileno. Los derivados de bencimidazol sulfonados preferiblemente contienen 2 grupos sulfonilo y un radical de ácido graso de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C. Ejemplos de alquilarilsulfonatos son sales de sodio, calcio o trietanolamonio de ácido decilbencenosulfónico, de ácido dibutilnaftalenosulfónico o de un condensado de ácido naftalenosulfónico/formaldehído. También son posibles, más aun, fosfatos adecuados, tales como sales de éster fosfórico de un aducto de p-nonilfenol/(4-14)óxido de etileno o fosfolípidos. Otros fosfatos adecuados son tris-ésteres de ácido fosfórico con alcoholes alifáticos o aromáticos y/o bis-ésteres de ácidos fosfónicos de alquilo con alcoholes alifáticos o aromáticos, que son un adyuvante de tipo oleoso de alto rendimiento. Estos tris-ésteres se han descrito, por ejemplo, en el documento WO0147356, WO0056146, EP-A-0579052 o EP-A-1018299 o están comercialmente disponibles bajo su nombre químico. Tris-ésteres de ácido fosfórico preferidos para su uso en las nuevas composiciones son tris-(2-etilhexil) fosfato, tris-n-octilo fosfato y tris-butoxietil fosfato, en donde tris-(2-etilhexil) fosfato es el que más se prefiere. Bis-éster de ácidos fosfónicos de alquilo adecuados son bis-(2-etilhexil)-(2-etilhexil)-fosfonato, bis-(2-etilhexil)-(n-octil)-fosfonato, dibutil-butilo fosfonato y bis(2-etilhexil)-tripropileno-fosfonato, en donde bis-(2-etilhexil)-(n-octil)-fosfonato es particularmente preferido.

Las composiciones formuladas de acuerdo con la invención además pueden incluir preferiblemente un aditivo que comprende un aceite de origen vegetal o animal, un aceite mineral, ésteres de alquilo de dichos aceites o mezclas de dichos aceites y derivados de aceite. La cantidad de aditivo de aceite usado en la composición de acuerdo con la invención generalmente es de 0,01 a 10 %, en base a la mezcla en aerosol. Por ejemplo, el aditivo de aceite puede agregarse al tanque de pulverización en la concentración deseada después de prepararse la mezcla en aerosol. Aditivos de aceite preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo aceite de colza tal como ADIGOR[®] y MERO[®], aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, tal como AMIGO[®] (Rhône-Poulenc Canada Inc.), ésteres de alquilo de aceites de origen vegetal, por ejemplo los derivados de metilo o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo vacuno. Un aditivo preferido contiene, por ejemplo, como componentes activos, esencialmente 80 % en peso de ésteres de alquilo de aceites de pescado y 15 % en peso de aceite de colza metilado, y también 5 % en peso de emulsionantes y modificadores del pH comúnmente utilizados. Aditivos de aceite especialmente preferidos comprenden ésteres de alquilo de ácidos grasos C₈-C₂₂, especialmente los derivados de metilo de ácidos grasos C₁₂-C₁₈, siendo de importancia, por ejemplo, los ésteres metílicos de ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico. Dichos ésteres son conocidos como metil laurato (CAS-111-82-0), metil palmitato (CAS-112-39-0) y metil oleato (CAS-112-62-9). Un derivado de éster metílico de ácido graso es Emery[®] 2230 y 2231 (Cognis GmbH). Estos y otros derivados de aceite también se conocen a partir del Compendio de Adyuvantes Herbicidas, 5ta Edición, Southern Illinois University, 2000. Asimismo, los ácidos grasos alcoxilados pueden utilizarse como aditivos en las composiciones de la invención así como aditivos con base de polimetilsiloxano, que se han descrito en el documento WO08/037373.

La aplicación y acción de los aditivos de aceite pueden mejorarse además mediante su combinación con sustancias tensioactivas, tales como tensioactivos no iónicos, aniónicos o catiónicos. Ejemplos de tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos adecuados se mencionan en las páginas 7 y 8 del documento WO 97/34485. Sustancias tensioactivas preferidas son tensioactivos aniónicos del tipo de dodecilsulfonato, especialmente las sales de calcio del mismo, y también tensioactivos no iónicos, del tipo del alcohol graso etoxilado. Se le otorga especial preferencia a los alcoholes grasos C₁₂-C₂₂ etoxilados que tienen un grado de etoxilación de 5 a 40. Ejemplos de tensioactivos comercialmente disponibles son los del tipo Genapol (Clariant AG). También se prefieren los tensioactivos de silicona, especialmente heptametiltriloxanos modificados con óxido de polialquilo que se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, como Silwet L-77[®], y también tensioactivos perfluorados. La concentración de sustancias tensioactivas en relación con el aditivo total generalmente es de 1 a 30 % en peso. Ejemplos de aditivos de aceite que consisten en mezclas de aceite o aceites minerales o derivados de los mismos con tensioactivos son Edenor ME SU[®], Turbocharge[®] (Syngenta AG, CH) o Actipron[®] (BP Oil UK Limited, GB).

Dichas sustancias tensioactivas también pueden utilizarse en las formulaciones solas, es decir, sin aditivos de aceite.

Más aun, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla aditivo de aceite/tensioactivo puede contribuir a una mejora adicional de la acción. Disolventes adecuados son, por ejemplo, Solvesso® (ESSO) o Aromatic Solvent® (Exxon Corporation). La concentración de dichos disolventes puede ser de 10 a 80% en peso del peso total. Dichos aditivos de aceite, que pueden estar presentes en mezcla con disolventes, se describen, por ejemplo, en el documento US-A-4.834.908. Un aditivo de aceite comercialmente disponible descrito en la presente se conoce con el nombre MERGE® (BASF Corporation). Un aditivo de aceite adicional preferido de acuerdo con la invención es SCORE® (Syngenta Crop Protection Canada).

Además de los aditivos de aceite mencionados anteriormente, a los efectos de mejorar la actividad de las composiciones de acuerdo con la invención, también pueden agregarse a la mezcla en aerosol formulaciones de alquilpirrolidonas (por ejemplo Agrimax®). También pueden utilizarse formulaciones de estructuras sintéticas tales como, por ejemplo, poli(acrilamida), compuestos de polivinilo o poli-1-p-menteno (por ejemplo, Bond®, Courier® o Emerald®). También pueden mezclarse soluciones que contengan ácido propiónico, por ejemplo Eurogkem Pen-e-trate®, con la mezcla en aerosol como agentes potenciadores de la actividad.

Comúnmente, las composiciones comprenden 0,1 a 99%, especialmente 0,1 a 95%, del ingrediente activo de la fórmula I y 1 a 99,9%, especialmente 5 a 99,9%, de al menos un adyuvante sólido o líquido, siendo comúnmente posible que de 0 a 25%, especialmente 0,1 a 20%, de la composición sean tensioactivos (% en cada caso significa por ciento en peso). Cuando se prefieren composiciones concentradas para artículos comerciales, el consumidor final comúnmente utiliza composiciones diluidas que tienen concentraciones sustancialmente más bajas del ingrediente activo.

Las composiciones preferidas, en particular para usos plaguicidas, están compuestas como se describe a continuación (% = por ciento en peso):

Concentrados emulsionables:

ingrediente activo: 1 a 95%, preferiblemente 5 a 50%, más preferiblemente 5 a 20%
 tensioactivo: 1 a 30%, preferiblemente 10 a 20%
 disolvente: 5 a 98%, preferiblemente 70 a 85%

Polvos:

ingrediente activo: 0,1 a 10%, preferiblemente 2 a 5%
 portador sólido: 99,9 a 90%, preferiblemente 99,9 a 99%

Concentrados de suspensión:

ingrediente activo: 5 a 75%, preferiblemente 10 a 50%, más preferiblemente 10 a 40%
 agua: 94 a 24%, preferiblemente 88 a 30%
 tensioactivo: 1 a 40%, preferiblemente 2 a 30%

Concentrados en suspensión en base a aceite:

ingrediente activo: 2 a 75%, preferiblemente 5 a 50%, más preferiblemente 10 a 25%
 aceite: 94 a 24%, preferiblemente 88 a 30%
 tensioactivo: 1 a 40%, preferiblemente 2 a 30%

Polvos humectables:

ingrediente activo: 0,5 a 90%, preferiblemente 1 a 80%, más preferiblemente 25 a 75%
 tensioactivo: 0,5 a 20%, preferiblemente 1 a 15%
 portador sólido: 5 a 99%, preferiblemente 15 a 98%

Granulados:

ingrediente activo: 0,5 a 30%, preferiblemente 3 a 25%, más preferiblemente 3 a 15%
 portador sólido: 99,5 a 70%, preferiblemente 97 a 85%

Ejemplos de Formulación (% = por ciento en peso) en particular para usos plaguicidas

Ejemplo F1: Concentrados en emulsión

	a)	b)	c)
Ingrediente activo	25 %	40 %	50 %
Dodecilsulfonato de calcio	5 %	8 %	6 %
Polietilenglicol éter de aceite de ricino (36 mol de EO)	5 %	-	-
Tributilfenoxipolietilenglicol éter (30 mol de EO)	-	12 %	4 %
Ciclohexanona	-	15 %	20 %
Mezcla de xileno	65 %	25 %	20 %

Pueden prepararse emulsiones de cualquier concentración deseada a partir de dichos concentrados mediante dilución con agua.

<u>Ejemplo F2: Soluciones</u>		a)	b)	c)	d)
5	Ingrediente activo	80 %	10 %	5 %	95 %
	Etilenglicol monometil éter	20 %	-	-	-
	Polietilenglicol PM 400	-	70 %	-	-
	N-metilpirrolid-2-ona;	-	20 %	-	-
	Aceite de coco epoxidado	-	-	1 %	5 %
10	Éter de petróleo (rango de ebullición: 160-190°)	-	-	94 %	-

La soluciones son adecuadas para su uso en forma de microgotas.

<u>Ejemplo F3: Gránulos</u>		a)	b)	c)	d)
15	Ingrediente activo	5 %	10 %	8 %	21 %
	Caolina	94 %	-	79 %	54 %
	Sílice altamente disperso	1 %	-	13 %	7 %
	Atapulgita	-	90 %	-	18 %

El ingrediente activo se disuelve en diclorometano, la solución se pulveriza sobre el o los portadores y el disolvente se evapora posteriormente al vacío.

<u>Ejemplo F4: Polvos</u>		a)	b)
	Ingrediente activo	2 %	5 %
	Sílice altamente disperso	1 %	5 %
25	Talco	97 %	-
	Caolina	-	90 %

Los polvos listos para usar se obtienen mezclando bien los portadores y el ingrediente activo.

<u>Ejemplo F5: Polvos humectables</u>		a)	b)	c)
30	Ingrediente activo	25 %	50 %	75 %
	Lignosulfonato de sodio	5 %	5 %	-
	Laurilsulfato de sodio	3 %	-	5 %
	Diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	6 %	10 %
35	Octilfenoxipolietilen glicol éter (7-8 mol de EO)	-	2 %	-
	Sílice altamente disperso	5 %	10 %	10 %
	Caolina	62 %	27 %	-

El ingrediente activo se mezcla con los aditivos y la mezcla se muele bien en un molino adecuado. Esto proporciona polvos humectables que pueden diluirse con agua para proporcionar suspensiones de cualquier concentración deseada.

<u>Ejemplo F6: Gránulos extrusores</u>		
	Ingrediente activo	10 %
	Lignosulfonato de sodio	2 %
45	Carboximetilcelulosa	1 %
	Caolina	87 %

El ingrediente activo se mezcla con los aditivos y la mezcla se muele, humedece con agua, extruye, granula y seca en una corriente de aire.

<u>Ejemplo F7: Gránulos recubiertos</u>		
50	Ingrediente activo	3 %
	Polietilenglicol (PM 200)	3 %
	Caolina	94 %

En una mezcladora, el ingrediente activo finamente molido se aplica uniformemente al caolina, que se ha humedecido con el polietilenglicol. Esto proporciona gránulos recubiertos libres de polvo.

<u>Ejemplo F8a: Concentrado de suspensión</u>		
60	Ingrediente activo	40 %
	Etilenglicol	10 %
	Nonilfenoxipolietilenglicol éter (15 mol de EO)	6 %
	Lignosulfonato de sodio	10 %
	Carboximetilcelulosa	1 %

Solución acuosa de formaldehído al 37 %	0,2 %
Aceite de silicona (emulsión acuosa al 75%)	0,8 %
Agua	32 %

5 Ejemplo F8b: Concentrado de suspensión

Ingrediente activo	10%
Ácido naftalenosulfónico, sal de sodio condensada con formaldehído	2%
Solución de un copolímero de injerto acrílico en agua y propilenglicol	8%
Emulsión de silicona antiespumante	0,5%
10 DL-propanodiol-(1,2)	3%
Heteropolisacárido	0,5%
1,2-Bencisotiazol-3-ona	0,2%
Agua	75,8%

15 El ingrediente activo finamente molido se mezcla bien con los aditivos. Pueden prepararse suspensiones de cualquier concentración deseada a partir de dicho concentrado de suspensión mediante dilución con agua.

Ejemplo F9: Polvos para tratamiento de semillas en seco

	a)	b)	c)
ingrediente activo	25 %	50 %	75 %
Aceite mineral liviano	5 %	5 %	5 %
Ácido silícico altamente disperso	5 %	5 %	-
Caolina	65 %	40 %	-
Talco	-	-	20 %

20 El ingrediente activo se mezcla completamente con los adyuvantes y la mezcla se muele completamente en un triturador adecuado, proporcionando polvos que pueden utilizarse directamente para el tratamiento de la semilla.

Ejemplo F10: Concentrado fluido para tratamiento de semillas

ingrediente activo	40 %
propilenglicol	5 %
butanol copolimérico PO/EO	2 %
tristirenofenol con 10-20 moles EO	2 %
1,2-bencisotiazolin-3-ona (en forma de una solución al 20% en agua)	0,5 %
Sal de calcio de pigmento monoazo	5 %
Aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	0,2 %
Agua	45,3 %

25 El ingrediente activo finamente molido se mezcla a fondo con los adyuvantes, proporcionando un concentrado de suspensión a partir del cual pueden obtenerse suspensiones de cualquier dilución deseada por dilución con agua.

Utilizando dichas diluciones, las plantas vivas, al igual que el material de propagación de planta, pueden tratarse y protegerse contra la infestación por microorganismos por pulverizado, vertido o inmersión.

Ejemplo F11a: Concentrado en suspensión en base a aceite (en base a un aceite vegetal)

30 Ingrediente activo	10%
Tristirilfenol con 16 moles EO	10%
Copolímero en bloque de ácido polihidroxisteárico y polialquilenglicoles	2%
AEROSIL 200	1%
Éster metílico de aceite de semilla de colza	12%
35 Ácido oleico	65%

Ejemplo F11b: Concentrado en suspensión en base a aceite (en base a un aceite mineral)

Ingrediente activo	10%
Alcoholes etoxilados, C16-18 y C18-insaturados	5%
Sal de Ca de ácido dodecil-benceno sulfónico lineal	2,5%
40 2-Pirrolidinona, 1-etenilhexadecilo-, homopolímero	1%
Arcilla organofílica	1%
Mezcla de petróleo	80,5%

El ingrediente activo finamente molido se mezcla bien con los aditivos. Pueden prepararse suspensiones de cualquier concentración deseada a partir de dicho concentrado de suspensión mediante dilución con agua.

45 Preferiblemente, la expresión "ingrediente activo" usada anteriormente se refiere a uno de los compuestos que se seleccionan de las Tablas 1 a 16 que se muestran anteriormente. También se refiere a mezclas del compuesto de fórmula I, en particular un compuesto que se selecciona de dichas Tablas 1 a 16, con otros insecticidas, fungicidas, herbicidas, protectores, adyuvantes y similares, cuyas mezclas se describen específicamente más adelante.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención, cuando se utilizan como herbicidas, pueden aplicarse sin modificar, tal como se obtuvieron en la síntesis, pero generalmente se formulan en composiciones para proteger los cultivos de diversas maneras utilizando adyuvantes de la formulación, tales como portadores, disolventes y sustancias tensioactivas. Las formulaciones pueden presentarse en varias formas físicas, por ejemplo en forma de polvos finos, geles, polvos humectables, gránulos recubiertos o impregnados para distribución manual o mecánica en sitios objetivo, gránulos dispersables en agua, gránulos solubles en agua, gránulos emulsionables, comprimidos dispersables en agua, comprimidos efervescentes, cintas solubles en agua, concentrados emulsionables, concentrados microemulsionables, emulsiones de aceite en agua (EW) o agua en aceite (WO), otros sistemas multi-fase tales como productos aceite/agua/aceite y agua/aceite/agua, concentrados en suspensión oleosa, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspoemulsiones, suspensiones en cápsulas, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua o un disolvente orgánico miscible en agua como portador), películas poliméricas impregnadas o en otras formas conocidas, por ejemplo, a partir del Manual on Development and Use of FAO Specifications for Plant Protection Products, 5a Edición, 1999. El ingrediente activo puede incorporarse en microfibras o micro-varillas formadas a partir de monómeros polimerizables o polímeros y que tienen un diámetro de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 micrones y una relación de aspecto de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 1000.

Dichas formulaciones pueden utilizarse directamente o diluirse previo a su uso. Pueden aplicarse luego mediante aplicación con equipos para pulverización por tierra o aire adecuados u otros equipos de aplicación por tierra tales como sistemas de riego móviles o medios de riego por goteo.

Las formulaciones diluidas pueden prepararse, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las formulaciones pueden prepararse, por ejemplo, mezclando el ingrediente activo con adyuvantes de la formulación para obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los ingredientes activos también pueden estar contenidos en microcápsulas finas que consisten en un núcleo y una carcasa polimérica. Las microcápsulas comúnmente tienen un diámetro de 0,1 a 500 micrones. Las mismas contienen ingredientes activos en una cantidad de aproximadamente 25 a 95% en peso del peso de la cápsula. Los ingredientes activos pueden presentarse en forma de material técnico líquido, en forma de una solución adecuada, en forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida o como un sólido monolítico. Las membranas encapsulantes comprenden, por ejemplo, cauchos naturales o sintéticos, celulosa, copolímeros de estireno/butadieno u otro material formador de membranas adecuado, poliacrilonitrilo, poliácido, poliéster, poliamidas, poliureas, poliuretano, resinas aminoplásticas o almidón modificado químicamente u otro polímeros que son conocidos por el experto en la técnica en este campo.

De forma alternativa es posible que se formen las denominadas "microcápsulas" finas, en el ingrediente activo está presente en forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de una sustancia base, pero en ese caso la microcápsula no está encapsulada con una membrana que limita la difusión, tal como se esbozó en el párrafo precedente.

Los ingredientes activos pueden adsorberse en un portador poroso. Esto puede permitir que los ingredientes activos se liberen en su entorno en cantidades controladas (por ejemplo liberación lenta).

Otras formas de formulaciones de liberación controlada son gránulos o polvos en los que el ingrediente activo se dispersa o se disuelve en una matriz sólida que consiste en un polímero, una cera o una sustancia sólida adecuada de bajo peso molecular. Polímeros adecuados son polivinil acetatos, poliestirenos, poliolefinas, polivinil alcoholes, polivinil pirrolidonas, polivinil pirrolidonas alquiladas, copolímeros de polivinil pirrolidonas y anhídrido maleico y ésteres y hemiésteres de los mismos, ésteres de celulosa químicamente modificados como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, ejemplos de ceras adecuadas son cera de polietileno, cera de polietileno oxidada, ceras de ésteres tales como ceras de montana, ceras de origen natural como cera de carnaúba, cera de candelilla, cera de abejas, etc.

Otros materiales para matriz adecuados para formulaciones de liberación lenta son almidón, estearina, lignina.

Los adyuvantes de la formulación adecuados para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención son conocidos por sí mismos.

Como portadores líquidos pueden utilizarse: agua, disolventes aromáticos tales como tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno y mezclas de los mismos, cumeno, mezclas de hidrocarburo aromáticas con rangos de ebullición entre 140 y 320°C conocidas bajo varios nombres comerciales como Solvesso[®], Shellsol A[®], Caromax[®], Hydrosol[®], portadores parafínicos e isoparafínicos tales como aceites de parafina, aceites minerales, disolventes de hidrocarburos desaromatizados con rangos de ebullición entre 50 y 320°C conocidos, por ejemplo, con la marca comercial Exxsol[®], disolventes de hidrocarburos no desaromatizados con rangos de ebullición entre 100 y 320°C conocidos con la marca comercial Varsol[®], disolventes isoparafínicos con rangos de ebullición entre 100 y 320°C conocidos con nombres comerciales como Isopar[®] o Shellsol T[®], hidrocarburos tales como ciclo-hexano, tetrahidronaftaleno (tetralina), decahidronaftaleno, alfa-pineno, d-limoneno, hexadecano, isooctano, disolventes de éster tales como acetato de etilo, *n*/*i*-butil acetato, amil acetato, *i*-bornil acetato, 2-etilhexilo acetato, ésteres de

alquilo C₆ – C₁₈ de ácido acético conocido con la marca comercial Exxate[®], etiléster de ácido láctico, propiléster de ácido láctico, butiléster de ácido láctico, bencil benzoato, bencil lactato, dipropilenglicol dibenzoato, ésteres dialquilo de ácido succínico, maleico y fumárico y disolventes polares como N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, alquilC₃-C₁₈ pirrolidonas, gamma-butirolactona, dimetilsulfóxido, N,N-dimetil-formamida, N,N-dimetil-acetamida, N,N-dimetil-lactamida, dimetilamidas de ácido graso C₄-C₁₈, dimetilamida de ácido benzoico, acetonitrilo, acetona, metil etil cetona, metil-isobutil cetona, isoamil cetona, 2-heptanona, ciclohexanona, isoforona, metil isobutenil cetona (óxido de mesitilo), acetofenona, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, diluyentes y disolventes alcohólicos tales como metanol, etanol, propanol, n/iso-butanol, n/iso-pentanol, 2-etil hexanol, n-octanol, alcohol tetrahidrofurfurílico, 2-metil-2,4-pentanodiol, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, ciclohexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, etilenglicol butil éter, etilenglicol metil éter, dietilenglicol, dietilenglicol butil éter, dietilenglicol etil éter, dietilenglicol metil éter, propilenglicol, dipropilenglicol, dipropilenglicol metil éter y otros disolventes de glicol éter en base a materias primas de etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol (PEG 400), polipropilenglicoles con masas moleculares de 400 - 4000, glicerol, glicerol acetato, glicerol diacetato, glicerol triacetato, 1,4-dioxano, dietilenglicol abietato, clorobenceno, clorotolueno, ésteres de ácido graso tales como metil octanoato, isopropil miristato, metil laurato, metil oleato, mezcla de éster metílico de ácidos grasos C₈-C₁₀, ésteres de metilo y etilo de aceite de soja, ésteres de metilo y etilo de aceite de soja, aceites vegetales, ácidos grasos tal como ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ésteres de ácido fosfórico y fosfónico tales como trietil fosfato, tris-alquiloC₃-C₁₈ fosfatos, alquilaril fosfatos, bis-octil-octil fosfonatos.

20 Generalmente el portador de elección para la dilución de los concentrados es agua.

Portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice (sílice ahumado o precipitado y opcionalmente funcionalizado o tratado, por ejemplo silanizado), arcilla atapulgita, diatomita, piedra caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorillonita de calcio, cáscara de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, cáscara de nuez molida, lignina y materiales similares, como se describe, por ejemplo, en el Artículo 1001 del Título 180 del Código de Reglamentos Federales de la EPA. (c) y (d). También pueden utilizarse fertilizantes en polvo o granulados como portadores sólidos.

Un gran número de sustancias tensioactivas pueden utilizarse de forma ventajosa en las formulaciones sólidas y líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que pueden diluirse con un portador antes de su uso. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, anfóteras, no iónicas o poliméricas y pueden utilizarse como emulsionantes, agentes humectantes o agentes de suspensión o para otros propósitos. Sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de alquil sulfatos, tales como laurilsulfato de dietanolamonio; laurilsulfato de sodio, sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecibencenosulfonato de calcio o sodio; productos de adición de alquilfenol/óxido de alquileo, tales como etoxilatos de nonilfenol; productos de adición de alcohol/óxido de alquileo, tales como etoxilato de tridecicalcohol; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; diésteres de alquilo de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamonio; ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres mono y dialquifosfato; y también sustancias adicionales tal como se describe, por ejemplo, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

Adyuvantes adicionales que pueden utilizarse comúnmente en formulaciones plaguicidas incluyen inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes de suspensión, tintes, anti-oxidantes, agentes espumantes, absorbedores de luz, auxiliares de mezcla, antiespumantes, agentes formadores de complejos, sustancias y soluciones amortiguadoras que neutralizan o modifican el pH, inhibidores de corrosión, fragancias, agentes humectantes, mejoradores de la absorción, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbicidas, agentes de compatibilidad y solubilizantes y también fertilizantes líquidos y sólidos.

Las formulaciones también comprenden sustancias activas adicionales, por ejemplo otros herbicidas, protectores contra herbicidas, reguladores del crecimiento vegetal, fungicidas o insecticidas.

Las composiciones de acuerdo con la invención además pueden incluir un aditivo (comúnmente denominado un adyuvante) que comprende un aceite mineral, un aceite de origen vegetal o animal, ésteres de alquilo de dichos aceites o mezclas de dichos aceites y derivados de aceite. La cantidad de aditivo de aceite usado en la composición de acuerdo con la invención generalmente es de 0,01 a 10%, en base a la mezcla en aerosol. Por ejemplo, el aditivo de aceite puede agregarse al tanque de pulverización en la concentración deseada después de prepararse la mezcla en aerosol. Aditivos de aceite preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, tal como AMIGO[®] (Loveland Products Inc.), ésteres de alquilo de aceites de origen vegetal, por ejemplo los derivados de metilo o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo vacuno. Un aditivo preferido contiene, por

- ejemplo, como componentes activos, esencialmente 80 % en peso de ésteres de alquilo de aceites de pescado y 15 % en peso de aceite de colza metilado, y también 5 % en peso de emulsionantes y modificadores del pH comúnmente utilizados. Aditivos de aceite especialmente preferidos comprenden ésteres de alquilo de ácidos grasos C₈-C₂₂, especialmente los derivados de metilo de ácidos grasos C₁₂-C₁₈, siendo de importancia, por ejemplo, los ésteres metílicos de ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico. Dichos ésteres son conocidos como metil laurato (CAS-111-82-0), metil palmitato (CAS-112-39-0) y metil oleato (CAS-112-62-9). Un derivado de éster metílico de ácido graso es AGNIQUE ME 18 RD-F® (Cognis). Estos y otros derivados de aceite también se conocen a partir del Compendio de Adyuvantes Herbicidas, 5ta Edición, Southern Illinois University, 2000.
- La aplicación y acción de los aditivos de aceite pueden mejorarse además mediante su combinación con sustancias tensioactivas, tales como tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros. Ejemplos de tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros adecuados se mencionan en las páginas 7 y 8 del documento WO97/34485. Sustancias tensioactivas preferidas son tensioactivos aniónicos del tipo de dodecilsulfonato, especialmente las sales de calcio del mismo, y también tensioactivos no iónicos, del tipo del alcohol graso etoxilado. Se le otorga especial preferencia a los alcoholes grasos C₁₂-C₂₂ etoxilados que tienen un grado de etoxilación de 5 a 40. Ejemplos de tensioactivos comercialmente disponibles son los del tipo Genapol (Clariant). También se prefieren los tensioactivos de silicona, especialmente heptametiltriloxanos modificados con óxido de polialquilo que se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, como SILWET L-77®, y también tensioactivos perfluorados. La concentración de sustancias tensioactivas en relación con el aditivo total generalmente es de 1 a 50 % en peso. Ejemplos de aditivos de aceite que consisten en mezclas de aceites o aceites minerales o derivados de los mismos con tensioactivos son TURBOCHARGE®, ADIGOR® (ambos de Syngenta Crop Protection AG), ACTIPRON® (BP Oil UK Limited) y AGRI-DEX® (Helena Chemical Company).
- Dichas sustancias tensioactivas también pueden utilizarse en las formulaciones solas, es decir, sin aditivos de aceite.
- Más aun, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla aditivo de aceite/tensioactivo puede contribuir a una mejora adicional de la acción. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes SOLVESSO® y AROMATIC® (Exxon Corporation). La concentración de dichos disolventes puede ser de 10 a 80% en peso del peso total. Dichos aditivos de aceite, que pueden estar presentes en mezcla con disolventes, se describen, por ejemplo, en el documento US 4.834.908. Un aditivo de aceite comercialmente disponible descrito en la presente se conoce con el nombre MERGE® (BASF). Otros aditivos de aceite que son preferidos de acuerdo con la invención son SCORE® y ADIGOR® (ambos de Syngenta Crop Protection AG).
- Además de los aditivos de aceite mencionados anteriormente, a los efectos de mejorar la actividad de las composiciones de acuerdo con la invención, también pueden agregarse a la mezcla en aerosol formulaciones de alquilpirrolidonas (por ejemplo AGRIMAX® de ISP). También pueden utilizarse formulaciones de estructuras sintéticas tales como, por ejemplo, poliácridamida, compuestos de polivinilo o poli-1-p-menteno (por ejemplo, BOND®, COURIER® o EMERALD®).
- Dichos aceites adyuvantes, tal como se describen en los párrafos anteriores, pueden emplearse como el líquido portador en el que un compuesto activo se disuelve, emulsiona o dispersa, según sea adecuado, para la forma física del compuesto activo.
- Las formulaciones plaguicidas generalmente contienen de 0,1 a 99% en peso, especialmente de 0,1 a 95% en peso, de un compuesto de fórmula I y de 1 a 99,9% en peso de un adyuvante de la formulación que preferiblemente incluye de 0 a 25% en peso de una sustancia tensioactiva. Cuando los productos comerciales se formulan preferiblemente como concentrados, el consumidor final generalmente utilizará formulaciones diluidas.
- La tasa de aplicación de los compuestos de fórmula I puede variar dentro de límites amplios y depende de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (pre- o post-emergencia; preparación de semillas, aplicación en surcos; sin aplicación de cultivadoras, etc.), la planta de cultivo, la maleza a ser controlada, las condiciones climáticas reinantes y otros factores que se rigen por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención generalmente se aplican a una tasa de 1-2000 g/ha, preferiblemente 1-1000 g / ha y más preferiblemente 1-500 g / ha.
- Las formulaciones preferidas, en particular para usos herbicidas, tienen las siguientes composiciones representativas:
(% = por ciento en peso):
- Concentrados emulsionables:**
- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| ingrediente activo: | 1 a 95 %, preferiblemente 60 a 90% |
| agentes tensioactivos: | 1 a 30%, preferiblemente 5 a 20% |
| disolventes como portador líquido: | 1 a 80%, preferiblemente 1 a 35% |

ES 2 621 983 T3

	<u>Polvos:</u>	
	ingrediente activo:	0,1 a 10%, preferiblemente 0,1 a 5%
	portadores sólidos:	99,9 a 90%, preferiblemente 99,9 a 99%
	<u>Concentrados de suspensión:</u>	
5	ingrediente activo:	5 a 75%, preferiblemente 10 a 50%
	agua:	94 a 24%, preferiblemente 88 a 30%
	agentes tensioactivos:	1 a 40%, preferiblemente 2 a 30%
	<u>Polvos humectables:</u>	
10	ingrediente activo:	0,5 a 90%, preferiblemente 1 a 80%
	agentes tensioactivos:	0,5 a 20%, preferiblemente 1 a 15%
	portadores sólidos:	5 a 95%, preferiblemente 15 a 90%
	<u>Gránulos:</u>	
	ingrediente activo:	0,1 a 30%, preferiblemente 0,1 a 15%
	portadores sólidos:	99,5 a 70%, preferiblemente 97 a 85%
15	<u>Gránulos dispersables en agua:</u>	
	ingrediente activo:	1 a 90%, preferiblemente 10 a 80%
	agentes tensioactivos:	0,5 a 80%, preferiblemente 5 a 30%
	portadores sólidos:	90 a 10%, preferiblemente 70 a 30%

20

Ejemplos de formulaciones (% = por ciento en peso) en particular para usos herbicidas

	<u>F1. Concentrados emulsionables</u>	a)	b)	c)	d)	
25	ingrediente activo	5 %	10 %	25 %	50 %	
	dodecibenceno-sulfonato de calcio	6 %	8 %		6 %	8 %
	poliglicol éter de aceite de ricino (36 mol de óxido de etileno)	4 %	-	4 %	4 %	
	octilfenol poliglicol éter (7-8 mol de óxido de etileno)	-	4 %	-	2 %	
30	NMP	-	10 %			20 %
	hidrocarburo arom. mezcla C ₉ -C ₁₂	85 %	68 %		65 %	16 %

Pueden prepararse emulsiones de cualquier concentración deseada a partir de dichos concentrados mediante dilución con agua.

35

	<u>F2. Soluciones</u>	a)	b)	c)	d)	
40	ingrediente activo	5 %	10 %	50 %	90 %	
	1-metoxi-3-(3-metoxi-propoxi)-propano	40 %	50 %	-		
	polietilenglicol PM 400	20 %	10 %	-		
40	NMP	-		50 %		10 %
	hidrocarburo arom. mezcla C ₉ -C ₁₂		35 % 30 %	-		-

La soluciones son adecuadas para aplicación sin diluir o luego de la disolución con agua.

45	<u>F3. Polvos humectables</u>	a)	b)	c)	d)	
	ingrediente activo	5 %	25 %	50 %	80 %	
	lignosulfonato de sodio	4 %	-	3 %	-	
	laurilsulfato de sodio	2 %	3 %	-	4 %	
50	diisobutilnaftaleno-sulfonato de sodio	-	6 %	5 %	6 %	
	octilfenol poliglicol éter (7-8 mol de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-	
	ácido silícico altamente disperso	1 %	3 %	5 %	10 %	
	caolina	88 % 62 %		35 %	-	

El ingrediente activo se mezcla totalmente con los adyuvantes y la mezcla se muele totalmente en un molino adecuado, proporcionando polvos humectables que pueden diluirse con agua para proporcionar suspensiones de cualquier concentración deseada.

60	<u>F4. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
	ingrediente activo	0,1 %	5 %	15 %
	silice altamente disperso	0,9 %	2 %	2 %
	portador inorg. (diámetro 0,1 - 1 mm) por ejemplo, CaCO ₃ o SiO ₂	99,0 %	93 %	83 %

ES 2 621 983 T3

El ingrediente activo se disuelve en cloruro de metileno, la solución se pulveriza sobre el portador y el disolvente se evapora posteriormente al vacío.

	<u>F5. Gránulos recubiertos</u>	a)	b)	c)
5	ingrediente activo	0,1 %	5 %	15 %
	polietilenglicol PM 200	1,0 %	2 %	3 %
	sílice altamente disperso	0,9 %	1 %	2 %
	portador inorg. (diámetro 0,1 - 1 mm)	98,0 %	92 %	80 %

10 por ejemplo, CaCO₃ o SiO₂
El ingrediente activo finamente dividido se aplica uniformemente, en un mezclador, al portador humectado con polietilenglicol. De esta forma se obtienen gránulos recubiertos sin polvo.

	<u>F6. Gránulos extruidos</u>	a)	b)	c)	d)	
15	ingrediente activo	0,1 %	3 %	5 %	15 %	
	lignosulfonato de sodio	1,5 %	2 %	3 %	4 %	
	Carboximetilcelulosa		1,4 %	2 %	2 %	2 %
	caolina		97,0 %	93 %	90 %	79 %

20 El ingrediente activo se mezcla y muele con los adyuvantes y la mezcla se humecta con agua. La mezcla resultante se extruye y luego se seca en una corriente de aire.

	<u>F7. Gránulos dispersables en agua</u>	a)	b)	c)	d)	
25	ingrediente activo	5 %	10 %	40 %	90 %	
	lignosulfonato de sodio	20 %	20 %	15 %	7 %	
	dibutil naftaleno sulfonato	5 %	5 %	4 %	2 %	
	Goma arábiga		2 %	1 %	1 %	1 %
	Tierra de diatomeas		20 %	30 %	5 %	
	Sulfato de sodio		4 %	5 %		
	caolina		48 %	30 %	30 %	

30 El ingrediente activo se mezcla y muele con los adyuvantes y la mezcla se humecta con agua. La mezcla resultante se extruye y luego se seca en una corriente de aire.

	<u>F8. Polvos</u>	a)	b)	c)
35	ingrediente activo	0,1 %	1 %	5 %
	talco	39,9 %	49 %	35 %
	caolina	60,0 %	50 %	60 %

Se obtienen polvos listos para usar mezclando el ingrediente activo con los portadores y moliendo la mezcla en un molino adecuado.

	<u>F9. Concentrados de suspensión</u>	a)	b)	c)	d)	
40	ingrediente activo	3 %	10 %	25 %	50 %	
	propilenglicol		5 %	5 %	5 %	5 %
	nonilfenol poliglicol éter (15 mol de óxido de etileno)	-	1 %	2 %	-	
45	lignosulfonato de sodio	3 %	3 %	7 %	6 %	
	heteropolisacárido (Xantano)	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	
	1,2-Bencisotiazolin-3-ona	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	
	emulsión de aceite de silicona	0,7 %	0,7 %	0,7 %	0,7 %	
	agua		87 %	79 %	62 %	38 %

50 El ingrediente activo finamente molido se mezcla a fondo con los adyuvantes, proporcionando un concentrado de suspensión a partir del cual pueden prepararse suspensiones de cualquier concentración deseada mediante dilución con agua.

55 Preferiblemente, la expresión "ingrediente activo", tal como se usa en estos ejemplos, se refiere a uno de los compuestos que se seleccionan de las Tablas 1 a 16 que se muestran anteriormente. También se refiere a mezclas del compuesto de fórmula I, en particular un compuesto que se selecciona de dichas Tablas 1 a 16, con otros insecticidas, fungicidas, herbicidas, protectores, adyuvantes y similares, cuyas mezclas se describen específicamente más adelante.

60 Las composiciones plaguicidas y herbicidas también pueden comprender otros auxiliares sólidos o líquidos, tales como estabilizadores, por ejemplo, aceites vegetales epoxídicos o no epoxídicos (por ejemplo aceite de coco epoxídico, aceite de colza o aceite de soja), antiespumantes, por ejemplo, aceite de silicona, conservantes, reguladores de la viscosidad, aglutinantes y/o adherentes; fertilizantes, en particular fertilizantes que contienen

5 nitrógeno tales como nitratos de amonio y urea como se describen en el documento WO08/017388, que pueden mejorar la eficacia de los compuestos de la invención; u otros ingredientes activos para alcanzar efectos específicos, por ejemplo sales de amonio o fosfonio, en particular haluros, (hidrógeno)sulfatos, nitratos, (hidrógeno)carbonatos, citratos, tartratos, formiatos y acetatos, como se describen en el documento WO07/068427 y WO07/068428, que también pueden mejorar la eficacia de los compuestos de la invención y que pueden utilizarse en combinación con mejoradores de la penetración, tales como ácidos grasos alcoxilados; bactericidas, fungicidas, nematocidas, activadores de plantas, molusquicidas o herbicidas.

10 Las composiciones de acuerdo con la invención se preparan en una forma conocida per se, en ausencia de auxiliares, por ejemplo moliendo, tamizando y/o comprimiendo un ingrediente activo sólido y en presencia de al menos un auxiliar, por ejemplo mezclando bien y/o moliendo el ingrediente activo con el auxiliar (o los auxiliares). Estos procesos para la preparación de las composiciones y el uso de los compuestos I para la preparación de estas composiciones son también un objeto de la invención.

15 Los métodos de aplicación para las composiciones, es decir, los métodos para controlar plagas y malezas del tipo anteriormente mencionado, por ejemplo pulverizando, atomizando, espolvoreando, cepillando, preparación, dispersando o volcando - que deben seleccionarse para adecuarse a los fines pretendidos de las circunstancias predominantes - y el uso de las composiciones para controlar plagas y malezas del tipo anteriormente mencionado son otros objetos de la invención. Las tasas de concentración típicas son entre 0,1 y 1000 ppm, preferiblemente entre 0,1 y 500 ppm, del ingrediente activo. La tasa de aplicación del plaguicida por hectárea es generalmente 1 a 2000 g del ingrediente activo por hectárea, en particular 10 a 1000 g/ha, preferiblemente 10 a 600 g/ha. La tasa de aplicación del herbicida es típicamente 1 a 2000, preferiblemente 1 a 1000, más preferiblemente 1 a 500g/ha.

25 Un método de aplicación preferido en el campo de la protección de cultivos es la aplicación al follaje de las plantas (aplicación foliar), siendo posible seleccionar la frecuencia y tasa de aplicación para hacer coincidir el peligro de infestación con la plaga o maleza en cuestión. De forma alternativa, el ingrediente activo puede alcanzar las plantas mediante el sistema de raíces (acción sistémica), empapando el locus de la planta con una composición líquida o incorporando el ingrediente activo en forma sólida en el locus de las plantas, por ejemplo en el suelo, por ejemplo en forma de gránulos (aplicación al suelo). En el caso de arrozales, dichos gránulos pueden introducirse en el campo de arroz inundado.

35 Las composiciones plaguicidas y herbicidas de acuerdo con la invención también son adecuadas para la protección del material de propagación de planta, por ejemplo semillas. El material de propagación puede tratarse con las composiciones antes de plantarse, por ejemplo, pueden tratarse las semillas antes de sembrar. Alternativamente, las composiciones también pueden aplicarse a pepitas de semillas (recubrimiento), remojando las pepitas en una composición líquida o aplicando una capa de una composición sólida. También es posible aplicar las composiciones cuando el material de propagación se planta en el sitio de aplicación, por ejemplo en el surco durante la perforación. Estos métodos de tratamiento para el material de propagación de planta y el material de propagación de planta tratado de esta forma son otros objetos de la invención.

40 Otros métodos de aplicación de las composiciones de acuerdo con la invención comprenden aplicación por goteo en el suelo, inmersión de partes de plantas tales como raíces, bulbos o tubérculos, riego de suelo, así como inyección en el suelo. Estos métodos se conocen en la técnica.

45 Para aplicar un compuesto de fórmula I como un insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida a una plaga, a un locus de una plaga o a una planta susceptible al ataque de una plaga, un compuesto de fórmula I generalmente se formula en una composición que incluye, además del compuesto de fórmula I, un diluyente o portador inerte adecuado y, opcionalmente, un adyuvante de la formulación en forma de un agente tensioactivo (SFA), tal como se describe en la presente o, por ejemplo, en el documento EP-B-1062217. Los SFA son productos químicos que son capaces de modificar las propiedades de una interfase (por ejemplo, interfaces líquido/sólido, líquido/aire o líquido/líquido) disminuyendo la tensión interfacial y provocando así cambios en otras propiedades (por ejemplo dispersión, emulsificación y humectación). Se prefiere que todas las composiciones (formulaciones sólidas y líquidas) comprendan, en peso, 0,0001 a 95%, más preferiblemente 1 a 85%, por ejemplo 5 a 60% de un compuesto de fórmula I. La composición generalmente se usa para controlar plagas de forma tal que un compuesto de fórmula I se aplica a una tasa de 0,1 g a 10 kg por hectárea, preferiblemente de 1 g a 6 kg por hectárea, más preferiblemente de 1 g a 1 kg por hectárea.

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

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida que comprende una cantidad efectiva como insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de un compuesto de fórmula I y un portador o diluyente adecuado para ello.

- 5 En otro aspecto adicional la invención proporciona un método para combatir y controlar plagas en un locus que comprende tratar las plagas o el locus de las plagas con una cantidad insecticidamente, acaricidamente, nematocidamente o molusquicidamente efectiva de una composición que comprende un compuesto de fórmula I.

10 Para aplicar un compuesto de fórmula I como un herbicida, un compuesto de fórmula I generalmente se formula, por ejemplo, mezclando el ingrediente activo con adyuvantes de la formulación para obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los ingredientes activos también pueden estar contenidos en microcápsulas finas que consisten en un núcleo y una carcasa polimérica. Las microcápsulas comúnmente tienen un diámetro de 0,1 a 500 micrones. Las mismas contienen ingredientes activos en una cantidad de aproximadamente 25 a 95% en peso del peso de la cápsula. Los ingredientes
15 activos pueden presentarse en forma de material técnico líquido, en forma de una solución adecuada, en forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida o como un sólido monolítico. Las membranas encapsulantes comprenden, por ejemplo, cauchos naturales o sintéticos, celulosa, copolímeros de estireno/butadieno u otro material formador de membranas adecuado, poliacrilonitrilo, poliacrilato, poliéster, poliamidas, poliureas, poliuretano, resinas aminoplásticas o almidón modificado químicamente u otro polímeros que son conocidos por el
20 experto en la técnica en este campo.

De forma alternativa es posible que se formen las denominadas "microcápsulas" finas, en el ingrediente activo está presente en forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de una sustancia base, pero en ese caso la microcápsula no está encapsulada con una membrana que limita la difusión, tal como se esbozó en el párrafo
25 precedente.

Los herbicidas pueden adsorberse en un portador poroso. Esto puede permitir que los ingredientes activos se liberen en su entorno en cantidades controladas (por ejemplo liberación lenta).

Otras formas de formulaciones de liberación controlada son gránulos o polvos en los que el ingrediente activo se dispersa o se disuelve en una matriz sólida que consiste en un polímero, una cera o una sustancia sólida adecuada
30 de bajo peso molecular. Polímeros adecuados son polivinil acetatos, poliestirenos, poliolefinas, polivinil alcoholes, polivinil pirrolidonas, polivinil pirrolidonas alquiladas, copolímeros de polivinil pirrolidonas y anhídrido maleico y ésteres y hemiésteres de los mismos, ésteres de celulosa químicamente modificados como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, ejemplos de ceras adecuadas son cera de polietileno, cera de polietileno oxidada, ceras de ésteres tales como ceras de montana, ceras de origen natural como cera de carnaúba, cera de candelilla,
35 cera de abejas, etc.

Otros materiales para matriz adecuados para formulaciones de liberación lenta son almidón, estearina, lignina.

Los adyuvantes de la formulación adecuados para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención son conocidos por sí mismos.

40 Como portadores líquidos pueden utilizarse: agua, disolventes aromáticos tales como tolueno, m-xileno, o-xileno, p-xileno y mezclas de los mismos, cumeno, mezclas de hidrocarburo aromáticas con rangos de ebullición entre 140 y 320°C conocidas bajo varios nombres comerciales como Solvesso[®], Shellsol A[®], Caromax[®], Hydrosol[®], portadores parafínicos e isoparafínicos tales como aceites de parafina, aceites minerales, disolventes de hidrocarburos desaromatizados con rangos de ebullición entre 50 y 320°C conocidos, por ejemplo, con la marca
45 comercial Exxsol[®], disolventes de hidrocarburos no desaromatizados con rangos de ebullición entre 100 y 320°C conocidos con la marca comercial Varsol[®], disolventes isoparafínicos con rangos de ebullición entre 100 y 320°C conocidos con nombres comerciales como Isopar[®] o Shellsol T[®], hidrocarburos tales como ciclo-hexano, tetrahidronaftaleno (tetralina), decahidronaftaleno, alfa-pineno, d-limoneno, hexadecano, isooctano, disolventes de éster tales como acetato de etilo, *n*/*i*-butil acetato, amil acetato, *i*-bornil acetato, 2-etilhexilo acetato, ésteres de alquilo C₆ – C₁₈ de ácido acético conocido con la marca comercial Exxate[®], etiléster de ácido láctico, propiléster de ácido láctico, butiléster de ácido láctico, bencil benzoato, bencil lactato, dipropilenglicol dibenzoato, ésteres dialquilo de ácido succínico, maleico y fumárico y disolventes polares como N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona,
50 alquilC₃-C₁₈ pirrolidonas, gamma-butirolactona, dimetilsulfóxido, N,N-dimetil-formamida, N,N-dimetil-acetamida, N,N-dimetil-lactamida, dimetilamidas de ácido graso C₄-C₁₈, dimetilamida de ácido benzoico, acetonitrilo, acetona, metil etil cetona, metil-isobutil cetona, isoamil cetona, 2-heptanona, ciclohexanona, isoforona, metil isobutenil cetona (óxido de mesitilo), acetofenona, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, diluyentes y disolventes alcohólicos tales como metanol, etanol, propanol, *n*/iso-butanol, *n*/iso-pentanol, 2-etil hexanol, *n*-octanol, alcohol tetrahidrofurfurílico, 2-metil-2,4-pentanodiol, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, ciclohexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, etilenglicol butil éter, etilenglicol metil éter, dietilenglicol, dietilenglicol
55 butil éter, dietilenglicol etil éter, dietilenglicol metil éter, propilenglicol, dipropilenglicol, dipropilenglicol metil éter y otros disolventes de glicol éter en base a materias primas de etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol (PEG 400), polipropilenglicoles con masas moleculares de 400 - 4000, glicerol, glicerol acetato, glicerol diacetato, glicerol triacetato, 1,4-dioxano, dietilenglicol abietato, clorobenceno, clorotolueno, ésteres de
60

ácido graso tales como metil octanoato, isopropil miristato, metil laurato, metil oleato, mezcla de éster metílico de ácidos grasos C₈-C₁₀, ésteres de metilo y etilo de aceite de soja, ésteres de metilo y etilo de aceite de soja, aceites vegetales, ácidos grasos tal como ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ésteres de ácido fosfórico y fosfónico tales como trietil fosfato, tris-alkililoC₃-C₁₈ fosfatos, alquilaril fosfatos, bis-octil-octil fosfonatos.

5 Generalmente el portador de elección para la dilución de los concentrados es agua.

Portadores sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice (sílice ahumado o precipitado y opcionalmente funcionalizado o tratado, por ejemplo silanizado), arcilla atapulgita, diatomita, piedra caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorillonita de calcio, cáscara de semillas de algodón, harina de trigo, 10 harina de soja, piedra pómez, harina de madera, cáscara de nuez molida, lignina y materiales similares, como se describe, por ejemplo, en el Artículo 1001 del Título 180 del Código de Reglamentos Federales de la EPA. (c) y (d). También pueden utilizarse fertilizantes en polvo o granulados como portadores sólidos.

15 Un gran número de sustancias tensioactivas pueden utilizarse de forma ventajosa en las formulaciones sólidas y líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que pueden diluirse con un portador antes de su uso. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, anfóteras, no iónicas o poliméricas y pueden utilizarse como emulsionantes, agentes humectantes o agentes de suspensión o para otros propósitos. Sustancias tensioactivas típicas incluyen, por ejemplo, sales de alquil sulfatos, tales como laurilsulfato de dietanolamonio; 20 laurilsulfato de sodio, sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecibencenosulfonato de calcio o sodio; productos de adición de alquilfenol/óxido de alquileo, tales como etoxilatos de nonilfenol; productos de adición de alcohol/óxido de alquileo, tales como etoxilato de tridecicalcohol; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; diésteres de alquilo de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; 25 aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamonio; ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres mono y dialquifosfato; y también sustancias adicionales tal como se describe, por ejemplo, en "McCUTCHEON'S Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981.

30 Adyuvantes adicionales que pueden utilizarse comúnmente en formulaciones plaguicidas incluyen inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes de suspensión, tintes, anti-oxidantes, agentes espumantes, absorbedores de luz, auxiliares de mezcla, antiespumantes, agentes formadores de complejos, sustancias y soluciones amortiguadoras que neutralizan o modifican el pH, inhibidores de corrosión, fragancias, agentes humectantes, mejoradores de la absorción, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubricantes, dispersantes, 35 espesantes, anticongelantes, microbicidas, agentes de compatibilidad y solubilizantes y también fertilizantes líquidos y sólidos.

Las formulaciones herbicidas también comprenden sustancias activas adicionales, por ejemplo, otros herbicidas, protectores contra herbicidas, reguladores del crecimiento vegetal, fungicidas o insecticidas. La composición puede comprender una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de fórmula I, y opcionalmente un herbicida 40 adicional como componente de mezcla para el compuesto de fórmula I, U opcionalmente un protector, o ambos.

Las composiciones herbicidas de acuerdo con la invención además pueden incluir un aditivo (comúnmente denominado un adyuvante) que comprende un aceite mineral, un aceite de origen vegetal o animal, ésteres de alquilo de dichos aceites o mezclas de dichos aceites y derivados de aceite. La cantidad de aditivo de aceite usado en la composición de acuerdo con la invención generalmente es de 0,01 a 10%, en base a la mezcla en aerosol. Por ejemplo, el aditivo de aceite puede agregarse al tanque de pulverización en la concentración deseada después de prepararse la mezcla en aerosol. Aditivos de aceite preferidos comprenden aceites minerales o un aceite de origen vegetal, por ejemplo aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, tal como AMIGO® (Loveland Products Inc.), ésteres de alquilo de aceites de origen vegetal, por ejemplo los derivados de metilo o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo vacuno. Un aditivo preferido contiene, por ejemplo, como componentes activos, esencialmente 80 % en peso de ésteres de alquilo de aceites de pescado y 15 % en peso de aceite de colza metilado, y también 5 % en peso de emulsionantes y modificadores del pH comúnmente utilizados. Aditivos de aceite especialmente preferidos comprenden ésteres de alquilo de ácidos grasos C₈-C₂₂, especialmente los derivados de metilo de ácidos grasos C₁₂-C₁₈, siendo de importancia, por ejemplo, los ésteres metílicos de ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico. Dichos ésteres son conocidos como metil laurato (CAS-111-82-0), metil palmitato (CAS-112-39-0) y metil oleato (CAS-112-62-9). Un derivado de éster metílico de ácido graso es AGNIQUE ME 18 RD-F® (Cognis). Estos y otros derivados de aceite también se conocen a partir del Compendio de Adyuvantes Herbicidas, 5ta Edición, Southern Illinois University, 2000. 55

60 La aplicación y acción de los aditivos de aceite pueden mejorarse además mediante su combinación con sustancias tensioactivas, tales como tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros. Ejemplos de tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o anfóteros adecuados se mencionan en las páginas 7 y 8 del

documento WO97/34485. Sustancias tensioactivas preferidas son tensioactivos aniónicos del tipo de dodecibencilsulfonato, especialmente las sales de calcio del mismo, y también tensioactivos no iónicos, del tipo del alcohol graso etoxilado. Se le otorga especial preferencia a los alcoholes grasos C₁₂-C₂₂ etoxilados que tienen un grado de etoxilación de 5 a 40. Ejemplos de tensioactivos comercialmente disponibles son los del tipo Genapol (Clariant). También se prefieren los tensioactivos de silicona, especialmente heptametiltriloxanos modificados con óxido de polialquilo que se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, como SILWET L-77[®], y también tensioactivos perfluorados. La concentración de sustancias tensioactivas en relación con el aditivo total generalmente es de 1 a 50 % en peso. Ejemplos de aditivos de aceite que consisten en mezclas de aceites o aceites minerales o derivados de los mismos con tensioactivos son TURBOCHARGE[®], ADIGOR[®] (ambos de Syngenta Crop Protection AG), ACTIPRON[®] (BP Oil UK Limited) y AGRI-DEX[®] (Helena Chemical Company).

Dichas sustancias tensioactivas también pueden utilizarse en las formulaciones solas, es decir, sin aditivos de aceite.

Más aun, la adición de un disolvente orgánico a la mezcla aditivo de aceite/tensioactivo puede contribuir a una mejora adicional de la acción. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes SOLVESSO[®] y AROMATIC[®] (Exxon Corporation). La concentración de dichos disolventes puede ser de 10 a 80% en peso del peso total. Dichos aditivos de aceite, que pueden estar presentes en mezcla con disolventes, se describen, por ejemplo, en el documento US 4 834 908. Un aditivo de aceite comercialmente disponible descrito en la presente se conoce con el nombre MERGE[®] (BASF). Otros aditivos de aceite que son preferidos de acuerdo con la invención son SCORE[®] y ADIGOR[®] (ambos de Syngenta Crop Protection AG).

Además de los aditivos de aceite mencionados anteriormente, a los efectos de mejorar la actividad de las composiciones de acuerdo con la invención, también pueden agregarse a la mezcla en aerosol formulaciones de alquilpirrolidonas (por ejemplo AGRIMAX[®] de ISP). También pueden utilizarse formulaciones de estructuras sintéticas tales como, por ejemplo, poliacrilamida, compuestos de polivinilo o poli-1-p-menteno (por ejemplo, BOND[®], COURIER[®] o EMERALD[®]).

Dichos aceites adyuvantes, tal como se describen en los párrafos anteriores, pueden emplearse como el líquido portador en el que un compuesto activo se disuelve, emulsiona o dispersa, según sea adecuado, para la forma física del compuesto activo.

Las formulaciones herbicidas generalmente contienen de 0,1 a 99% en peso, especialmente de 0,1 a 95% en peso, de un compuesto de fórmula I y de 1 a 99,9% en peso de un adyuvante de la formulación que preferiblemente incluye de 0 a 25% en peso de una sustancia tensioactiva. Cuando los productos comerciales se formulan preferiblemente como concentrados, el consumidor final generalmente utilizará formulaciones diluidas.

La tasa de aplicación de los compuestos de fórmula I como herbicidas puede variar dentro de límites amplios y depende de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (pre- o post-emergencia; preparación de semillas, aplicación en surcos; sin aplicación de cultivadoras, etc.), la planta de cultivo, la maleza a ser controlada, las condiciones climáticas reinantes y otros factores que se rigen por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención generalmente se aplican a una tasa de 1-2000 g/ha, preferiblemente 1-1000 g / ha y más preferiblemente 1-500 g / ha.

En otro aspecto, la invención proporciona una composición herbicida que comprende una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de fórmula I, y opcionalmente un herbicida adicional como componente de mezcla para el compuesto de fórmula I.

Las composiciones herbicidas de acuerdo con la invención son adecuadas para todos los métodos de aplicación habitual en agricultura, tales como, por ejemplo, aplicación pre-emergencia, aplicación post-emergencia y preparación de la semilla. Dependiendo del uso pretendido, los protectores pueden utilizarse para pretratar el material de semilla de la planta de cultivo (preparación de semillas o plántulas) o introducir en el suelo antes o después de sembrar y luego aplicar el compuesto de la fórmula (I) (sin proteger), opcionalmente en combinación con un co-herbicida. Sin embargo, también puede aplicarse solo o junto con el herbicida antes o después de la emergencia de las plantas. Por lo tanto, el tratamiento de las plantas o material de semillas con el protector puede, en principio, llevarse a cabo independientemente del momento de aplicación del herbicida. Generalmente se prefiere el tratamiento de la planta con aplicación simultánea de herbicida y protector (por ejemplo en forma de una mezcla en tanque). La tasa de aplicación del protector con relación al herbicida depende en gran medida del modo de aplicación. En el caso del tratamiento de campo, generalmente se aplican de 0,001 a 5,0 kg de protector/ha, preferiblemente de 0,001 a 0,5 kg de protector/ha. En el caso de la preparación de semillas, generalmente se aplican de 0,001 a 10 g de protector/kg de semilla, preferiblemente de 0,05 a 2 g de protector/kg de semilla. Cuando se aplica el protector en forma líquida, impregnando las semillas poco tiempo antes de su siembra, resulta ventajoso usar soluciones protectoras que contengan el ingrediente activo en una concentración de 1 a 10 000 ppm, preferiblemente de 100 a 1000 ppm.

Se prefiere aplicar el componente de mezcla del compuesto de fórmula I junto con uno de los protectores mencionados anteriormente.

- 5 En otro aspecto, la invención proporciona un método para controlar pastos y malezas en cultivos de plantas útiles que comprende aplicar una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de fórmula I, o de una composición que comprende dicho compuesto, a las plantas o al locus de las mismas.

10 Las composiciones plaguicidas y herbicidas de la invención pueden seleccionarse de varios tipos de formulaciones, incluidos polvos esparcibles (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (de liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (OL), líquidos de volumen ultra bajo (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (aceite en agua (EW) y agua en aceite (EO)), microemulsiones (ME), concentrados en suspensión (SC), concentrado en suspensión en base a aceite (OD), aerosoles, formulaciones de nebulización/humo, suspensiones en cápsula (CS) y formulaciones para tratamiento de semillas. El tipo de formulación elegido en cualquier caso dependerá del objetivo específico previsto y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de fórmula I.

20 Los polvos secos (DP) pueden prepararse mediante la mezcla de un compuesto de fórmula I con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo, arcillas naturales, caolina, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, diatomita, creta, tierras diatomáceas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros portadores sólidos orgánicos e inorgánicos) y mediante molienda mecánica de la mezcla en un polvo fino.

25 Los polvos solubles (SP) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula I con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tales como polisacáridos) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes para mejorar la dispersibilidad/solubilidad en agua. A continuación la mezcla se tritura hasta formar un polvo fino. Composiciones similares también pueden granularse para formar gránulos solubles en agua (SG).

30 Los polvos humectables (WP) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula I con uno o más diluyentes o portadores sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferiblemente, uno o más agentes de dispersión y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. A continuación la mezcla se tritura hasta formar un polvo fino. Composiciones similares también pueden granularse para formar gránulos dispersables en agua (WG).

40 Los gránulos (GR) pueden formarse granulando una mezcla de un compuesto de fórmula I y uno o más diluyentes o portadores sólidos en polvo o a partir de gránulos en blanco preformados mediante absorción de un compuesto de fórmula I (o una solución del mismo, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de batán, diatomita, tierras de diatomeas o mazorcas de maíz trituradas) o mediante adsorción de un compuesto de fórmula I (o una solución del mismo, en un agente adecuado) en una material de núcleo resistente (tales como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secando si es necesario. Los agentes que se usan comúnmente para auxiliar la absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como disolventes, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres de petróleo alifáticos y aromáticos) y agentes adherentes (tales como acetatos de polivinilo, alcoholes de polivinilo, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También pueden incluirse uno o más de otros aditivos en gránulos (por ejemplo, un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

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

55 Los concentrados emulsionables (EC) o emulsiones de aceite en agua (EW) pueden prepararse disolviendo un compuesto de fórmula I en un disolvente orgánico (conteniendo opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Disolventes orgánicos adecuados para su uso en EC incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una Marca Registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol), N-alquilpirrolidonas (tales como N-metilpirrolidona o N-octilpirrolidona), dimetilamidas o ácidos grasos (tales como dimetilamida de ácido graso C₈-C₁₀) e hidrocarburos clorados. Un producto EC puede emulsionarse espontáneamente tras la adición al agua, para producir una emulsión con estabilidad suficiente para permitir la aplicación por pulverización a través de un equipamiento apropiado. La preparación de una EW implica obtener un compuesto de la fórmula I como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente puede fundirse a una

temperatura razonable, típicamente por debajo de 70°C) o en una solución (disolviéndolo en un disolvente apropiado) y luego emulsionar el líquido o solución resultante en agua que contiene uno o más SFA, con alto esfuerzo cortante para producir una emulsión. Los disolventes adecuados para uso en EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobenzenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbenzenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos apropiados que tienen solubilidad baja en agua.

Las microemulsiones (ME) pueden prepararse mezclando agua con una combinación de uno o más disolventes con uno o más SFA para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto de fórmula I está presente inicialmente en el agua o la combinación de disolvente/SFA. Los disolventes adecuados para el uso en microemulsiones incluyen aquellos descritos anteriormente para usar en concentrados emulsionables o en emulsiones de aceite en agua. Una ME puede ser un sistema de aceite en agua o agua en aceite (cuya presencia puede determinarse mediante mediciones de conductividad) y puede ser adecuada para mezclar plaguicidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para dilución en agua, permaneciendo como una microemulsión o formando una emulsión de aceite en agua convencional.

Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula I. Las SC pueden prepararse moliendo con bolas o perlas el compuesto sólido de fórmula I en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Uno o más agentes humectantes pueden incluirse en la composición y un agente de suspensión puede incluirse para reducir la tasa en la que se depositan las partículas. De forma alternativa, un compuesto de fórmula I puede molerse en seco y agregarse a agua que contiene los agentes descritos anteriormente en la presente, para producir el producto final deseado.

Los concentrados en suspensión en base a aceite (OD) pueden prepararse de forma similar suspendiendo partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula I en un fluido orgánico (por ejemplo al menos un aceite mineral o aceite vegetal). Los ODs pueden comprender además al menos un promotor de la penetración (por ejemplo un alcohol etoxilado o un compuesto relacionado), al menos un tensioactivo no iónico y/o al menos un tensioactivo aniónico, y opcionalmente al menos un aditivo del grupo de emulsionantes, agentes inhibidores de espuma, conservantes, antioxidantes, tintes y/o materiales de relleno inertes. Un OD es adecuado para diluirse con agua antes de su uso para proporcionar una solución en aerosol con estabilidad suficiente para permitir la aplicación del aerosol mediante el equipamiento apropiado.

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

Un compuesto de fórmula I puede mezclarse en estado seco con una mezcla pirotécnica para formar una composición adecuada para generar, en un espacio cerrado, un humo que contiene el compuesto.

Las suspensiones en cápsulas (CS) pueden prepararse de forma similar a la preparación de las formulaciones de EW, pero con una etapa de polimerización adicional de forma que se obtiene una dispersión acuosa de gotitas de aceite, en la cual cada gotita de aceite está encapsulada por una carcasa polimérica y contiene un compuesto de la fórmula I y, opcionalmente, un portador o diluyente para ello. La carcasa polimérica puede producirse mediante una reacción de policondensación interfacial o mediante un proceso de coacervación. Las composiciones pueden proporcionarse para la liberación controlada del compuesto de fórmula I y pueden usarse para el tratamiento de semillas. Un compuesto de fórmula I también puede formularse en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación controlada lenta del compuesto.

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

Una composición de la presente invención puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición (por ejemplo, mejorando la humectación, retención o distribución sobre superficies; resistencia a la lluvia en superficies tratadas; o ingesta o movilidad de un compuesto de fórmula I). Tales aditivos incluyen agentes tensioactivos (SFA), aditivos de pulverización a base de aceites, por ejemplo, ciertos aceites minerales,

- aceites vegetales o aceites vegetales naturales (tales como aceite de soja o de colza) y mezclas de estos con otros adyuvantes biomejoradores (ingredientes que pueden ayudar o modificar la acción de un compuesto de la fórmula I). Aumentar el efecto de un compuesto de fórmula I puede lograrse, por ejemplo, mediante la adición de sales de amonio y/o fosfonio y/u opcionalmente al menos un promotor de la penetración tal como alcoxilatos de alcohol graso (por ejemplo éster metílico de aceite de colza) o ésteres de aceite vegetal.
- 5
- Los agentes humectantes, agentes de dispersión y agentes emulsionantes pueden ser agentes tensioactivos (SFA) de tipo catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.
- 10 Los SFA adecuados de tipo catiónico incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio), imidazolininas y sales de amina.
- Los SFA aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo, laurilsulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecibencenosulfonato de sodio, dodecibencenosulfonato de calcio, butilnaftaleno sulfonato y mezclas de di-*isopropil* y tri-*isopropil*-naftalenosulfonatos de sodio), sulfatos de éter, sulfatos de alcohol éter (por ejemplo, lauret-3-sulfato de sodio), carboxilatos de éter (por ejemplo, lauret-3-carboxilato de sodio), ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes de ácidos grasos y ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol láurico y ácido tetrafosfórico; además, estos productos pueden etoxilarse), sulfosuccinamatos, sulfonatos de parafina u olefina, tauratos y lignosulfonatos.
- 15
- 20 Los SFA adecuados del tipo anfótero incluyen betainas, propionatos y glicinatos.
- 25 Los SFA adecuados de tipo no iónico incluyen productos de condensación de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquilfenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros de bloque (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo, ésteres glicólicos de polietileno de ácido graso); óxidos de amina (por ejemplo, óxido de laurildimetilamina); y lecitinas.
- 30
- Los agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrófilos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio) y arcillas dilatables (tales como bentonita o atapulgita).
- 35
- Un compuesto de fórmula I puede aplicarse mediante cualquiera de los medios conocidos de aplicación de compuestos plaguicidas. Por ejemplo, puede aplicarse, formularse o desformularse, a las plagas o a un locus de las plagas (tal como el hábitat de las plagas o una planta en crecimiento propensa a infestación por la plaga) o a cualquier parte de la planta, incluyendo el follaje, los tallos, ramas o raíces, a la semilla antes de plantarla o a otro medio en el que se están cultivando las plantas o donde se plantarán (tales como al suelo que rodea a las raíces, el suelo generalmente, sistemas de arrozales o cultivo hidropónico), directamente o puede pulverizarse, espolvorearse, aplicarse mediante inmersión, aplicarse como una formulación en crema o pasta, aplicarse como vapor o aplicarse a través de distribución o incorporación de una composición (tal como una composición granular o una composición concentrada en una bolsa soluble en agua) en el suelo o en un ambiente acuoso.
- 40
- 45 Un compuesto de fórmula I también puede inyectarse a las plantas o pulverizarse sobre la vegetación usando técnicas de pulverización electrodinámicas u otros métodos de volumen bajo o aplicarse mediante sistemas de irrigación terrestres o aéreos.
- 50 Las composiciones para uso como preparaciones acuosas (soluciones o dispersiones acuosas) generalmente se suministran en forma de un concentrado que contiene una proporción alta del ingrediente activo, agregándose el concentrado a agua antes del uso. A menudo es necesario que estos concentrados, los cuales pueden incluir DC, SC, OD, EC, EW, ME, SG, SP, WP, WG y CS, resistan el almacenamiento durante períodos prolongados y que después de dicho almacenamiento sean capaces de adicionarse al agua para formar preparaciones acuosas que permanezcan homogéneas durante un tiempo suficiente como para permitir que se apliquen mediante equipamiento de pulverización convencional. Tales preparaciones acuosas pueden contener cantidades variables de un compuesto de fórmula I (por ejemplo 0,0001 a 10%, en peso), dependiendo del objeto para el cual se van a usar.
- 55
- 60 Un compuesto de fórmula I puede usarse en mezclas con fertilizantes (por ejemplo, fertilizantes que contienen nitrógeno, potasio o fósforo y más particularmente fertilizantes de nitrato de amonio y/o urea). Los tipos de formulación adecuados incluyen gránulos de fertilizante. Las mezclas adecuadamente contienen hasta 25% en peso del compuesto de fórmula I.

La invención por consiguiente también proporciona una composición fertilizante que comprende un fertilizante y un compuesto de fórmula I.

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

10 El compuesto de fórmula I puede ser el único ingrediente activo de la composición o puede mezclarse con uno o más ingredientes activos adicionales, tales como un plaguicida (plaguicida contra insectos, ácaros, moluscos o nemátodos), fungicida, sinergista, herbicida, protector o regulador del crecimiento de la planta cuando sea apropiado. Así, la actividad de las composiciones de acuerdo con la invención puede ampliarse considerablemente y puede tener ventajas sorprendentes que también pueden describirse, en un sentido más amplio, como actividad sinérgica. Un ingrediente activo adicional puede: proporcionar una composición que tiene un espectro más
15 amplio de actividad o mayor persistencia en un locus; proporcionar una composición que demuestra mejor tolerancia de las plantas/cultivos reduciendo la fitotoxicidad; proporcionar una composición que controla los insectos en sus diferentes etapas de desarrollo; sinergizar la actividad o complementar la actividad (por ejemplo, aumentando la velocidad de los efectos o superando la repelencia) del compuesto de fórmula I; o ayudar a superar o evitar el desarrollo de resistencia a componentes individuales. El ingrediente activo adicional particular dependerá
20 de la utilidad prevista de la composición.

Ejemplos de plaguicidas adecuados incluyen los siguientes:

- a) Piretroides, tales como permetrina, cipermetrina, fenvalerato, esfenvalerato, deltametrina, cihalotrina (en particular lambda-cihalotrina), bifentrina, fenpropatrina, ciflutrina, teflutrina, piretroides seguros para los peces (por ejemplo etofenprox), piretrina natural, tetrametrina, s-bioaletrina, fenflutrina, praletrina o carboxilato de 5-bencil-3-furilmetil-(E)-(1R,3S)-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenometil)ciclopropano;
- b) Organofosfatos tales como, profenofós, sulprofós, acefato, metil paratión, azinfós-metilo, demetón-s-metilo, heptenofós, tiometón, fenamifós, monocrotofós, profenofós, triazofós, metamidofós, dimetoato, fosfamidón, malatión, clorpirifós, fosalona, terbufós, fensulfotión, fonofós, forato, foxim, pirimifós-metilo, pirimifós-etilo, fenitrotión, fostiazato o diazinón;
- c) Carbamatos (incluidos carbamatos de arilo) tales como pirimicarb, triazamato, cloetocarb, carbofurano, furatiocarb, etiofencarb, aldicarb, tiofurox, carbosulfán, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, metomilo u oxamilo;
- d) Benzilureas tales como diflubenzurón, triflumurón, hexaflumurón, flufenoxurón o clorfluazurón;
- e) Compuestos orgánicos de estaño tales como cihexatina, óxido de fenbutatina o azociclotina;
- 35 f) Pirazoles tales como tebufenpirad y fenpiroximato;
- g) Macrólidos tales como avermectinas o milbemicinas, por ejemplo abamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina o espinosad, spinetoram o azadiractina;
- h) Hormonas o feromonas;
- i) Compuestos organoclorados tales como endosulfán, hexacloruro de benceno, DDT, clordano o dieldrín;
- 40 j) Amidinas tales como clordimeform o amitraz;
- k) Agentes fumigantes tales como cloropicrín, dicloropropano, bromuro de metilo o metam;
- l) Compuestos neonicotinoides tales como imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid, clotianidina, nitenpiram, dinotefurano o tiametoxam;
- m) Diacilhidrazinas tales como tebufenozida, cromafenozida o metoxifenozida;
- 45 n) Éteres de difenilo tales como diofenolán o piriproxifén;
- o) Indoxacarb;
- p) Clorfenapir;
- q) Pimetrozina o pirifluquinazona;
- r) Espirotrammat, espiroclorfen o espiromesifén;
- 50 s) Flubendiamida, clorantraniliprol o ciantraniliprol;
- t) Cienopirafén o ciflumetofén; o
- u) Sulfoxaflor.

Además de las principales clases químicas de plaguicidas enumeradas anteriormente pueden emplearse en la
55 composición otros plaguicidas que tienen objetivos particulares si es que son adecuados para la utilidad prevista de la composición. Por ejemplo, pueden emplearse plaguicidas selectivos para cultivos particulares, por ejemplo insecticidas específicos para barrenadores (tales como cartap) o insecticidas específicos para homeópteros (tales como buprofezín) para su uso en arroz. De forma alternativa, también pueden incluirse en las composiciones insecticidas o acaricidas específicos para especies de insectos/etapas particulares (por ejemplo, ovo-larvicidas
60 acaricidas tales como clofentezina, flubencimina, hexitiazox o tetradifón; motilicidas acaricidas tales como dicofol o propargita; acaricidas tales como bromopropilato o clorobencilato; o reguladores del crecimiento tales como hidrametilnón, ciromazina, metopreno, clorfluazurón o diflubenzurón).

Se prefieren las siguientes mezclas de los compuestos de fórmula I con ingredientes activos, en donde, preferiblemente, el término "COMPUESTO DE FÓRMULA I" se refiere a un compuesto que se selecciona de las Tablas 1 a 16:

- un adyuvante que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en un aceite de origen vegetal o animal, un aceite mineral, ésteres de alquilo de dichos aceites o mezclas de dichos aceites y aceites de petróleo (nombre alternativo) (628) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
- un acaricida que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en 1,1-bis(4-cloro-fenil)-2-etoxietanol (nombre IUPAC) (910) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bencenosulfonato de 2,4-diclorofenilo (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1059) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2-fluoro-*N*-metil-*N*-1-naftilacetamida (nombre IUPAC) (1295) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 4-clorofenil fenil sulfona (nombre IUPAC) (981) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, abamectina (1) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acequinocilo (3) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetoprol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acrinatrina (9) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldicarb (16) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldoxicarb (863) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alfa-cipermetrina (202) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amiditió (870) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amidoflumet [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amidotioato (872) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amitón (875) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hidrógeno oxalato de amitón (875) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amitraz (24) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aramita (881) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, óxido arsenoso (882) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, AVI 382 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, AZ 60541 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azinfós-etilo (44) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azinfós-metilo (45) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azobenceno (nombre IUPAC) (888) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azociclotina (46) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azotoato (889) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benomilo (62) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benoxafós (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benzoximato (71) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benzoato de bencilo (nombre IUPAC) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bifenazato (74) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bifentrina (76) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, binapacril (907) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, brofenvalerato (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromocicleno (918) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromofós (920) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromofós-etilo (921) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromopropilato (94) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, buprofezina (99) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butocarboxima (103) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butoxicarboxima (104) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butilpiridabeno (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, polisulfuro de calcio (nombre IUPAC) (111) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, canfecloro (941) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbanolato (943) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbarilo (115) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbofurano (118) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbofenotona (947) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, CGA 50'439 (código de desarrollo) (125) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinometionato (126) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorbensida (959) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clordimeform (964) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorhidrato de clordimeform (964) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfenapir (130) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfenetol (968) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfensón (970) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfensulfuro (971) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfenvinfós (131) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorobencilato (975) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloromebuform (977) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorometiurón (978) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloropropilato (983) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorpirifós (145) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorpirifós-metilo (146) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clortiofós (994) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cinerina I (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cinerina II (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cinerinas (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clofentezina (158) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, closantel (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, coumafós (174) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, crotamitón (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, crotiofós (1010) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cufraneb (1013) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ciantoato (1020) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cienopirafeno [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ciflumetofeno (CAS Reg. No.: 400882-07-7) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cihalotrina (196) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cihexatina (199) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cipermetrina (201) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DCPM (1032) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DDT (219) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demefión (1037) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demefión-O (1037) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demefión-S (1037) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón (1038) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón-metilo (224) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón-O (1038) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón-O-metilo (224) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón-S (1038) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón-S-metilo (224) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón-S-metilsulfona (1039) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diafentiurón (226) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dialifós (1042) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diazinón (227) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclofluanida (230) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclorvós (236) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclifós (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dicofol (242) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dicrotofós (243) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dienocloro (1071) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diflovidazina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimefox (1081) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetoato (262) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinactina (nombre alternativo) (653) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinex (1089) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinex-diclexina (1089) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinobutón (269) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinocap (270) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinocap-4 [CCN] + COMPUESTO

DE FÓRMULA I, dinocap-6 [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinocón (1090) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinopentón (1092) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinosulfón (1097) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinoterbón (1098) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dioxatión (1102) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, difenil sulfona (nombre IUPAC) (1103) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, disulfiram (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, disulfotón (278) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DNOC (282) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dofenapina (1113) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endosulfán (294) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endotión (1121) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, EPN (297) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etión (309) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etoato-metilo (1134) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etoxazol (320) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etrimfós (1142) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenazaflor (1147) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenazaquin (328) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, óxido de fenbutatina (330) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenotiocarb (337) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpropatrina (342) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpirad (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpiroximato (345) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fensón (1157) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fentrifanil (1161) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenvalerato (349) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fipronil (354) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluacripirim (360) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluzaurón (1166) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flubencimina (1167) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluciclozurón (366) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flucitrinato (367) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluenetil (1169) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flufenoxurón (370) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flumetrina (372) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluorbensida (1174) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluvalinato (1184) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formetanato (405) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorhidrato de formetanato (405) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formotión (1192) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formparanato (1193) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, gama-HCH (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, gliodina (1205) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, halfenprox (424) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, heptenofós (432) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ciclopropanocarboxilato de hexadecilo (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1216) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hexitiazox (441) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, IKA 2002 (CAS Reg. No.: 211923-74-9) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, yodometano (nombre IUPAC) (542) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isocarbofós (nombre alternativo) (473) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, O-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre IUPAC) (473) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, jasmolín I (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, jasmolín II (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, jodfenfós (1248) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lindano (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lufenurón (490) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, malatión (492) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, malonobén (1254) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mecarbam (502) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mefosfolán (1261) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mesulfén (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metacrifós (1266) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metamidofós (527) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metidatión (529) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metiocarb (530) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metomilo (531) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromuro de metilo (537) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metolcarb (550) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mevinfós (556) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mexacarbato (1290) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, milbemectina (557) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, milbemicina oxima (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mipafox (1293) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, monocrotfós (561) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, morfotión (1300) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, naled (567) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NC-184 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NC-512 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nifluridida (1309) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nikkomicinas (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nitrilacarb (1313) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, complejo de nitrilacarb y cloruro de zinc 1:1 (1313) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NNI-0101 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NNI-0250 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ometoato (594) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxamilo (602) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxideprofós (1324) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxidisulfotón (1325) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pp'-DDT (219) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, paratión (615) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, permetrina (626) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aceites de petróleo (nombre alternativo) (628) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenkaptón (1330) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fentoato (631) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, forato (636) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosalona (637) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfolán (1338) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosmet (638) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfamidón (639) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, foxim (642) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimifós-metilo (652) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, polinactinas (nombre alternativo) (653) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, proclonol (1350) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, profenofós (662) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, promacilo (1354) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, propargita (671) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, propetamfós (673) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, propoxur (678) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, protidatión (1360) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, protoato (1362) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piflubumida + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piretrina I (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piretrina II (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piretrinas (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridabén (699) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridafentión

- (701) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimidifén (706) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimitato (1370) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinalfós (711) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quintiofós (1381) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, RA-17 (código de desarrollo) (1383) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, rotenona (722) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, scradán (1389) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sebufós (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SI-0009 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sofamida (1402) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, espirodiclofén (738) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, espiromesifén (739) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SI-121 (código de desarrollo) (1404) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfiram (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfluramid (750) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfotep (753) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azufre (754) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SZI-121 (código de desarrollo) (757) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tau-fluvalinato (398) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tebufenpirad (763) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, TEPP (1417) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, terbam (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetraclorvinfós (777) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetradifón (786) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetranactina (nombre alternativo) (653) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetrasul (1425) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiafenox (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiocarboxima (1431) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiofanox (800) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiometón (801) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tioquinox (1436) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, turingiensina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triamifós (1441) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triarateno (1443) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triazofós (820) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triazurón (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triclorfón (824) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trifenofós (1455) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trinactina (nombre alternativo) (653) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, vamidotión (847) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, vaniliprol [CCN] y, YI-5302 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
- un alguicida que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en betoxazina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dioctanoato de cobre (nombre IUPAC) (170) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfato de cobre (172) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cibutrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclona (1052) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclorofén (232) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endotal (295) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fentina (347) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cal hidratada [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nabam (566) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinoclamina (714) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinonamid (1379) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, simazina (730) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de trifenilestaño (nombre IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestaño (nombre IUPAC) (347) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
- un antihelmíntico que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en abamectina (1) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, crufomato (1011) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, emamectina (291) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benzoato de emamectina (291) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, milbemicina oxima (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piperazina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, espinosad (737) y tiofanato (1435) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
- un avicida que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en cloralosa (127) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endrina (1122) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fentión (346) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridin-4-amina (nombre IUPAC) (23) y estricnina (745) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
- un bactericida que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en 1-hidroxi-1*H*-piridina-2-tiona (nombre IUPAC) (1222) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 4-(quinoxalin-2-ilamino)benzenosulfonamida (nombre IUPAC) (748) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfato de 8-hidroxiquinolina (446) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bronopol (97) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dioctanoato de cobre (nombre IUPAC) (170) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hidróxido de cobre (nombre IUPAC) (169) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cresol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclorofén (232) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dipiritiona (1105) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dodicina (1112) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenaminosulf (1144) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formaldehído (404) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hidrargafén (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, kasugamicina (483) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hidrato de clorhidrato de kasugamicina (483) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bis(dimetiliditiocarbamato) de níquel (nombre IUPAC) (1308) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nitrapirina (580) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, octilina (590) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ácido oxolínico (606) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxitetraciclina (611) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfato de hidroxiquinolona de potasio (446) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, probenazol (658) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, estreptomina (744) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, estreptomina sesquisulfato (744) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tecloftalam (766) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, y tiomersal (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
- un agente biológico que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en *Adoxophyes Adoxophyes orana* GV (nombre alternativo) (12) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Agrobacterium radiobacter* (nombre

alternativo) (13) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Amblyseius* spp. (nombre alternativo) (19) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Anagrapha falcifera* NPV (nombre alternativo) (28) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Anagrus atomus* (nombre alternativo) (29) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Afelinus abdominalis* (nombre alternativo) (33) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Aphydius colemani* (nombre alternativo) (34) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Aphydoletes aphydimyza* (nombre alternativo) (35) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Autographa californica* NPV (nombre alternativo) (38) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus firmus* (nombre alternativo) (48) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus sphaericus* Neide (nombre científico) (49) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus thuringiensis* Berliner (nombre científico) (51) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus thuringiensis* subesp. *aizawai* (nombre científico) (51) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus thuringiensis* subesp. *japonensis* (nombre científico) (51) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus thuringiensis* subesp. *kurstaki* (nombre científico) (51) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus thuringiensis* subesp. *tenebrionis* (nombre científico) (51) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Beauveria bassiana* (nombre alternativo) (53) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Beauveria brongniartii* (nombre alternativo) (54) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Chrysoperla carnea* (nombre alternativo) (151) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Cryptolaemus montrouzieri* (nombre alternativo) (178) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Cydia pomonella* GV (nombre alternativo) (191) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Dacnusa sibirica* (nombre alternativo) (212) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Diglyphus isaea* (nombre alternativo) (254) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Encarsia formosa* (nombre científico) (293) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Eretmocerus eremicus* (nombre alternativo) (300) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Helicoverpa zea* NPV (nombre alternativo) (431) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Heterorhabditis bacteriophora* y *H. megidis* (nombre alternativo) (433) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Hippodamia convergens* (nombre alternativo) (442) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Leptomastix dactylopii* (nombre alternativo) (488) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Macrolophus caliginosus* (nombre alternativo) (491) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Mamestra brassicae* NPV (nombre alternativo) (494) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Metaphycus helvolus* (nombre alternativo) (522) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Metarhizium anisopliae* var. *acridum* (nombre científico) (523) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae* (nombre científico) (523) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Neodiprion sertifer* NPV y *N. lecontei* NPV (nombre alternativo) (575) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Orius* spp. (nombre alternativo) (596) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Pasteuria usgae* (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Paecilomyces fumosoroseus* (nombre alternativo) (613) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Phytoseiulus persimilis* (nombre alternativo) (644) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Spodoptera exigua* multicapsid nuclear polyhedrosis virus (nombre científico) (741) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema bibionis* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema carpocapsae* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema feltiae* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema glaseri* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema riobrave* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema riobravis* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema scapterisci* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema* spp. (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Trichoderma* spp. (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Trichogramma* spp. (nombre alternativo) (826) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Typhlodromus occidentalis* (nombre alternativo) (844) y *Verticillium lecanii* (nombre alternativo) (848) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un esterilizante para el suelo que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en dimetil disulfuro (nombre IUPAC) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, yodometano (nombre IUPAC) (542) y bromuro de metilo (537) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, un quimioesterilizante que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en afolato [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bisazir (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, busulfano (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diflubenzurón (250) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimatif (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hemel [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hempa [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metepa [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metiotepa [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, afolato de metilo [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, morzid [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, penflurón (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tepa [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiohempa (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiotepa (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tretamina (nombre alternativo) [CCN] y uredepa (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

una feromona de insecto que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en acetato de (*E*)-dec-5-en-1-ilo con (*E*)-dec-5-en-1-ol (nombre IUPAC) (222) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de (*E*)-tridec-4-en-1-ilo (nombre IUPAC) (829) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*E*)-6-metilhept-2-en-4-ol (nombre IUPAC) (541) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de (*E,Z*)-tetradeca-4,10-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (779) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de (*Z*)-dodec-7-en-1-ilo (nombre IUPAC) (285) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*Z*)-hexadec-11-enal (nombre IUPAC) (436) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de (*Z*)-hexadec-11-en-1-ilo (nombre IUPAC) (437) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de (*Z*)-hexadec-13-en-11-in-1-ilo (nombre IUPAC) (438) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*Z*)-icos-13-en-10-ona (nombre IUPAC) (448) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*Z*)-tetradec-7-en-1-al (nombre IUPAC) (782) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*Z*)-tetradec-9-en-1-ol (nombre IUPAC) (783) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de (*Z*)-tetradec-9-en-1-ilo (nombre IUPAC) (784)

+ COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de (7E,9Z)-dodeca-7,9-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (283) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de (9Z,11E)-tetradeca-9,11-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (780) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de (9Z,12E)-tetradeca-9,12-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (781) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 14-metiloctadec-1-eno (nombre IUPAC) (545) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 4-metilnonan-5-ol con 4-metilnonan-5-ona (nombre IUPAC) (544) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alfa-multistriatina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, brevicomina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, codlelure (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, codlemona (nombre alternativo) (167) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cuelure (nombre alternativo) (179) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, disparture (277) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (E,Z)-7,9-dodecadien-1-il acetato (IUPAC name) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de dodec-8-en-1-ilo (nombre IUPAC) (286) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de dodec-9-en-1-ilo (nombre IUPAC) (287) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dodeca-8 + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de 10-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (284) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dominicalure (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etil 4-metiloctanoato (nombre IUPAC) (317) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, eugenol (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, exosex SPTab (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, frontalina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, gosiplure (nombre alternativo) (420) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, grandlure (421) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, grandlure I (nombre alternativo) (421) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, grandlure II (nombre alternativo) (421) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, grandlure III (nombre alternativo) (421) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, grandlure IV (nombre alternativo) (421) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hexalure [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, imiciafós (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ipsdienol (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ipsenol (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, japonilure (nombre alternativo) (481) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lineatin (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, litlure (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, looplure (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, medlure [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ácido megatomoico (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, eugenol de metilo (nombre alternativo) (540) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, muscalure (563) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de octadeca-2,13-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (588) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de octadeca-3,13-dien-1-ilo (nombre IUPAC) (589) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, orfralure (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, orictalure (nombre alternativo) (317) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ostromona (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, siglure [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sordidín (nombre alternativo) (736) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulcatol (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de tetradec-11-en-1-ilo (nombre IUPAC) (785) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimedlure (839) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimedlure A (nombre alternativo) (839) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimedlure B₁ (nombre alternativo) (839) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimedlure B₂ (nombre alternativo) (839) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimedlure C (nombre alternativo) (839) y trunc-call (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, un repelente de insectos que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en 2-(octiltio)-etanol (nombre IUPAC) (591) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butopironoxilo (933) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butoxi(polipropilenglicol) (936) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ftalato de adipato (nombre IUPAC) (1046) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ftalato de dibutilo (1047) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, succinato de adipato (nombre IUPAC) (1048) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dietiltoluamida [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbato de dimetilo [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ftalato de dimetilo [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etil hexanodiol (1137) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hexamida [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metoquin-butilo (1276) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metilneodecanamida [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxamato [CCN] y picaridina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, un insecticida que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en 1-dicloro-1-nitroetano (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1058) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,1-dicloro-2,2-bis(4-etilfenil)-etano (nombre IUPAC) (1056), + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,2-dicloropropano (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (nombre IUPAC) (1063) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1-bromo-2-cloroetano (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (916) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de 2,2,2-tricloro-1-(3,4-dicloro-fenil) de etilo (nombre IUPAC) (1451) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2-etilsulfinitil metil fosfato de 2,2-diclorovinilo (nombre IUPAC) (1066) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenilo (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1109) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiocianato de 2-(2-butoxi)etilo (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (935) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)fenilo metilcarbamato (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1084) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2-(4-cloro-3,5-xililoxi)etanol (nombre IUPAC) (986) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2-clorovinil dietil fosfato (nombre IUPAC) (984) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2-imidazolidona (nombre IUPAC) (1225) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2-isovalerilindan-1,3-diona (nombre IUPAC) (1246) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metilcarbamato de 2-metil(prop-2-inil)aminofenilo (nombre IUPAC) (1284) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, laurato de 2-tiocianatoetilo (nombre IUPAC) (1433) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 3-bromo-1-cloroprop-1-eno (nombre IUPAC) (917) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetilcarbamato de 3-metil-1-fenilpirazol-5-ilo (nombre IUPAC) (1283) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metilcarbamato de 4-metil(prop-2-inil)amino-3,5-xililo (nombre IUPAC) (1285) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

dimetilcarbamato de 5,5-dimetil-3-oxociclohex-1-enilo (nombre IUPAC) (1085) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, abamectina (1) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acefato (2) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetamidrid (4) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetión (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetoprol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acrinatrina (9) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acrilonitrilo (nombre IUPAC) (861) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, afidopropén o coprapidpén + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alanícarb (15) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldícarb (16) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldóxicarb (863) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldín (864) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aletrina (17) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alosamidina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alixícarb (866) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alfa-cipermetrina (202) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alfa-eccisona (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alfa-endosulfán [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfuro de aluminio (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amiditió (870) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amidotiato (872) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aminocarb (873) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amitió (875) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hidrógeno oxalato de amitió (875) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amitraz (24) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, anabasina (877) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, atidatió (883) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, AVI 382 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, AZ 60541 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azadiractina (nombre alternativo) (41) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azametifós (42) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azinfós-etilo (44) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azinfós-metilo (45) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azotoato (889) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, delta endotoxinas de *Bacillus thuringiensis* (nombre alternativo) (52) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hexafluorosilicato de bario (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, polisulfuro de bario (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (892) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bartrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, Bayer 22/190 (código de desarrollo) (893) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, Bayer 22408 (código de desarrollo) (894) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bendiocarb (58) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benfuracarb (60) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bensultap (66) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, beta-ciflutrina (194) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, beta-cipermetrina (203) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bifentrina (76) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bioaletrina (78) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isómero de S-ciclopentenilo de bioaletrina (nombre alternativo) (79) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bioetanometrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, biopermetrina (908) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, biorresmetrina (80) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bis(2-cloroetil) éter (nombre IUPAC) (909) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bistriflurón (83) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, borax (86) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, brofenvalerato (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromfenvinfós (914) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromocicleno (918) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromo-DDT (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromofós (920) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromofós-etilo (921) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bufencarb (924) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, buprofezina (99) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butacarb (926) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butatiófós (927) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butocarboxima (103) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butonato (932) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butoxicarboxima (104) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butilpiridabeno (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cadusafós (109) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenato de calcio [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianuro de calcio (444) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, polisulfuro de calcio (nombre IUPAC) (111) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, canfecloro (941) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbanolato (943) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbarilo (115) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbofurano (118) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, disulfuro de carbono (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (945) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetracloruro de carbono (nombre IUPAC) (946) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbofenotona (947) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbosulfán (119) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cartap (123) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorhidrato de cartap (123) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, celangulin (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cevadina (nombre alternativo) (725) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorantraniliprol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorbicicleno (960) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clordano (128) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clordecona (963) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clordimeform (964) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloretoxifós (129) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfenapir (130) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfenvinfós (131) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfluazurón (132) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clormefós (136) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloroformo [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloropicrín (141) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfoxim (989) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorprazofós (990) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorpirifós (145) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorpirifós-metilo (146) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clortiófós (994) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cromafenozida (150) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cinerina I (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cinerina II (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cinerinas (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cis-resmetrina (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cismetrina (80) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloctirina (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloetocarb (999) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, closantel (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clotianidina (165) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetoarsenita de cobre [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenato de cobre [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oleato de cobre [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, coumafós (174) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, coumitoato (1006) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, crotamitió (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, crotoxifós (1010) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

5 crufomato (1011) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, criolita (nombre alternativo) (177) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, CS 708 (código de desarrollo) (1012) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianofenfós (1019) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianofós (184) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ciantoato (1020) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ciantranilipról [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cicletrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cicloprotrina (188) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ciflutrina (193) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cihalotrina (196) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cipermetrina (201) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cifenotrina (206) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ciromazina (209) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, citioato (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *d*-limoneno (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *d*-tetrametrina (nombre alternativo) (788) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DAEP (1031) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dazomet (216) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DDT (219) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, decarbofurano (1034) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, deltametrina (223) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demefión (1037) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demefión-O (1037) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demefión-S (1037) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón (1038) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón-metilo (224) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón-O (1038) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón-O-metilo (224) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón-S (1038) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón-S-metilo (224) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demetón-S-metilsulfona (1039) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diafentiurón (226) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dialifós (1042) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diamidafós (1044) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diazinón (227) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dicaptón (1050) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclofentiól (1051) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclorvós (236) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclifós (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dicresilo (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dicrotofós (243) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diciclanil (244) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dieldrín (1070) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfato de dietil 5-metilpirazol-3-ilo (nombre IUPAC) (1076) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diflubenzurón (250) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dilor (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimeflutrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimefox (1081) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetán (1085) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetoato (262) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetrina (1083) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetilvinfós (265) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetilan (1086) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinex (1089) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinex-diclexina (1089) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinoprop (1093) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinosam (1094) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinoseb (1095) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinotefurano (271) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diofenolán (1099) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dioxabenzofós (1100) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dioxacarb (1101) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dioxatiól (1102) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, disulfotól (278) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diticrofós (1108) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DNOC (282) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DSP (1115) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ecdisterona (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, EI 1642 (código de desarrollo) (1118) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, emamectina (291) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benzoato de emamectina (291) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, EMPC (1120) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, empentrina (292) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endosulfán (294) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endotiól (1121) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endrina (1122) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, EPBP (1123) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, EPN (297) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, epofenonano (1124) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aceite de eremofilona + COMPUESTO DE FÓRMULA I, esfenvalerato (302) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etafós (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etiofencarb (308) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etiól (309) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etiprol (310) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etoato-metilo (1134) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etoprofós (312) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formiato de etilo (nombre IUPAC) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etil-DDD (nombre alternativo) (1056) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dibromuro de etileno (316) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dicloruro de etileno (nombre químico) (1136) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, óxido de etileno [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etofenprox (319) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etrimfós (1142) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, EXD (1143) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, famfur (323) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenamifós (326) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenazaflor (1147) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenclorfós (1148) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenetacarb (1149) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenflutrina (1150) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenitrotiól (335) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenobucarb (336) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenoxacrim (1153) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenoxicarb (340) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpiritrina (1155) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpropatrina (342) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpirad (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fensulfotiól (1158) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fentiól (346) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fentiól-etilo [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenvalerato (349) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fipronil (354) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flometoquin [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flonicamid (358) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flubendiamida (CAS. Reg. No.: 272451-65-7) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flucofurón (1168) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluciclofurón (366) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flucitrinato (367) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluenetil (1169) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluensulfona [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flufenerim [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flufenoxurón (370) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flufenprox (1171) + COMPUESTO DE

FÓRMULA I, flufiprol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flumetrina (372) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flupiradifurona [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluvalinato (1184) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fonofós (1191) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formetanato (405) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorhidrato de formetanato (405) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formotión (1192) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formparanato (1193) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosmetilán (1194) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fospirato (1195) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fostiazato (408) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fostietán (1196) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, furatiocarb (412) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, furetrina (1200) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, gamma-cihalotrina (197) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, gama-HCH (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, guazatina (422) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetatos de guazatina (422) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, GY-81 (código de desarrollo) (423) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, halfenprox (424) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, halofenozida (425) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, HCH (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, HEOD (1070) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, heptacloro (1211) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, heptenofós (432) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, heterofós [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hexaflumurón (439) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, HHDN (864) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hidrametilnón (443) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianuro de hidrógeno (444) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hidropreno (445) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hiqincarb (1223) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, imidacloprid (458) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, imiprotrina (460) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, indoxacarb (465) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, yodometano (nombre IUPAC) (542) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, IPPA-152004 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, IPSP (1229) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isazofós (1231) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isobenzán (1232) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isocarbofós (nombre alternativo) (473) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isodrín (1235) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isofenfós (1236) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isolano (1237) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isoprocarb (472) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, O-(metoxi-aminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre IUPAC) (473) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isoprotiolano (474) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isotioato (1244) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isoxatión (480) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, jasmolín I (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, jasmolín II (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, jodfenfós (1248) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hormona juvenil I (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hormona juvenil II (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hormona juvenil III (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, keleván (1249) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinopreno (484) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lambda-cihalotrina (198) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenato de plomo [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lepimectina (CCN) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, leptofós (1250) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lindano (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lirimfós (1251) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lufenurón (490) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lytidatión (1253) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metilcarbamato de *m*-cumenilo (nombre IUPAC) (1014) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfuro de magnesio (nombre IUPAC) (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, malatión (492) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, malonobén (1254) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mazidox (1255) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mecarbam (502) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mecarfón (1258) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, menazón (1260) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mefosfolán (1261) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloruro de mercurio (513) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mesulfenfós (1263) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metaflumizona (CCN) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metam (519) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metam-potasio (nombre alternativo) (519) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metam-sodio (519) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metacrifós (1266) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metamidofós (527) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluoruro de metanosulfonilo (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1268) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metidatión (529) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metiocarb (530) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metocrotofós (1273) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metomilo (531) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metopreno (532) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metoquin-butilo (1276) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metotrina (nombre alternativo) (533) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metoxicloro (534) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metoxifenoazida (535) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromuro de metilo (537) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isotiocianato de metilo (543) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metilcloroformo (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloruro de metileno [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metoflutrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metolcarb (550) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metoxadiazona (1288) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mevinfós (556) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mexacarbato (1290) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, milbemectina (557) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, milbemicina oxima (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mipafox (1293) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mirex (1294) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, monocrotofós (561) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, morfotión (1300) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, naftalofós (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, naled (567) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, naftaleno (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1303) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NC-170 (código de desarrollo) (1306) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NC-184 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nicotina (578) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nicotina sulfato (578) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nifluridida (1309) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nitenpiram (579) + COMPUESTO DE FÓRMULA

I, nitiazina (1311) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nitrilacarb (1313) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, complejo de nitrilacarb y cloruro de zinc 1:1 (1313) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NNI-0101 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NNI-0250 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nornicotina (nombre tradicional) (1319) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, novalurón (585) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, noviflumurón (586) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etilfosfonotioato de O-5-dicloro-4-yodofenilo O-etilo (nombre IUPAC) (1057) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosforotioato de O,O-dietil O-4-metil-2-oxo-2H-cromen-7-ilo (nombre IUPAC) (1074) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fos de forotioato O,O-dietil O-6-metil-2-propilpirimidin-4-ilo (nombre IUPAC) (1075) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ditiopirofosfato de O,O,O',O'-tetrapropilo (nombre IUPAC) (1424) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ácido oleico (nombre IUPAC) (593) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ometoato (594) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxamilo (602) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxidemetón-metilo (609) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxideprofós (1324) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxidisulfotón (1325) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pp'-DDT (219) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, paradiclorobenceno [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, paratión (615) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, paratión-metilo (616) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, penflurón (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pentaclorofenol (623) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pentaclorofenilo laurato (nombre IUPAC) (623) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, permetrina (626) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aceites de petróleo (nombre alternativo) (628) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, PH 60-38 (código de desarrollo) (1328) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenkaptón (1330) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenotrina (630) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fentoato (631) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, forato (636) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosalona (637) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfolán (1338) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosmet (638) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosnicloro (1339) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfamidón (639) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfina (nombre IUPAC) (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, foxim (642) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, foxim-metilo (1340) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimetafós (1344) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimicarb (651) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimifós-etilo (1345) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimifós-metilo (652) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isómeros de policlorodidiclopentadieno (nombre IUPAC) (1346) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenita de potasio [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiocianato de potasio [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, praletrina (655) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, precoceno I (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, precoceno II (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, precoceno III (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, primidofós (1349) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, profenofós (662) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, proflutrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, promacilo (1354) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, promecarb (1355) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, propafós (1356) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, propetamfós (673) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, propoxur (678) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, protidación (1360) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, protiofós (686) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, protoato (1362) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, protrifenbuta [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pimetrozina (688) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piraclófós (689) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirafloprol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirazofós (693) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piresmetrina (1367) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piretrina I (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piretrina II (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piretrinas (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridabén (699) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridailo (700) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridafentión (701) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirifluquinazón [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimidifén (706) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimitato (1370) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piriprol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piriproxifén (708) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quasía (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinalfós (711) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinalfós-metilo (1376) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinotión (1380) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quintiofós (1381) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, rafoxanida (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, resmetrina (719) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, rotenona (722) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, RU 15525 (código de desarrollo) (723) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, RU 25475 (código de desarrollo) (1386) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, riania (nombre alternativo) (1387) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, rianodina (nombre tradicional) (1387) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sabadilla (nombre alternativo) (725) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, scradán (1389) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sebufós (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SI-0009 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SI-0205 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SI-0404 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SI-0405 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, silafluofén (728) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SN 72129 (código de desarrollo) (1397) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenita de sodio [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianuro de sodio (444) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluoruro de sodio (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1399) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hexafluorosilicato de sodio (1400) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pentaclorofenóxido de sodio (623) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, selenato de sodio (nombre IUPAC) (1401) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiocianato de sodio [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sofamida (1402) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, spinetoram [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, espinosad (737) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, espiromesifén (739) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, espirotetmat [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

- sulcofurón (746) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulcofurón-sodio (746) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfluramid (750) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfotep (753) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfoxaflor [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluoruro de sulfurilo (756) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulprofós (1408) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aceites de alquitrán (nombre alternativo) (758) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tau-fluvalinato (398) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tazimcarb (1412) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, TDE (1414) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tebufenozida (762) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tebufenpirad (763) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tebupirimfós (764) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, teflubenzurón (768) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, teflutrina (769) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, temefós (770) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, TEPP (1417) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, teraletrina (1418) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, terbam (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, terbufós (773) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetracloroetano [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetraclorvinfós (777) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetrametrina (787) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetrametilflutrina (CAS. Reg. No.: 84937-88-2) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, theta-cipermetrina (204) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiacloprid (791) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiafenox (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiametoxam (792) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ticofós (1428) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiocarboxima (1431) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiociclam (798) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hidrógeno oxalato de tiociclam (798) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiodicarb (799) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiofanox (800) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiometón (801) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tionazina (1434) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiosultap (803) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiosultap-sodio (803) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, turingiensina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tolfenpirad (809) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tralometrina (812) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, transflutrina (813) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, transpermetrina (1440) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triamifós (1441) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triazamato (818) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triazofós (820) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triazurón (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triclorfón (824) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triclorometafós-3 (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tricloronato (1452) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trifenofós (1455) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triflumurón (835) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimetacarb (840) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tripreno (1459) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, vamidotión (847) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, vaniliprol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, veratridina (nombre alternativo) (725) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, veratrina (nombre alternativo) (725) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, XMC (853) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, xilicarb (854) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, YI-5302 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, zeta-cipermetrina (205) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, zetametrina (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfuro de zinc (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, zolapofós (1469), ZJ0967 (código de desarrollo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ZJ3757 (código de desarrollo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I y ZXI 8901 (código de desarrollo) (858) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
- un molusquicida que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en óxido de bis(tributilestaño) (nombre IUPAC) (913) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromoacetamida [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenato de calcio [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloetocarb (999) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetoarsenita de cobre [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfato de cobre (172) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fentina (347) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfato férrico (nombre IUPAC) (352) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metaldehído (518) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metiocarb (530) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, niclosamida (576) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, niclosamida-olamina (576) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pentaclorofenol (623) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pentaclorofenóxido de sodio (623) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tazimcarb (1412) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiodicarb (799) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tralopirilo [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, óxido de tributilestaño (913) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trifenmorf (1454) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimetacarb (840) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de trifenilestaño (nombre IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestaño (nombre IUPAC) (347) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
- un nematocida que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en AKD-3088 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,2-dibromo-3-cloropropano (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1045) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,2-dicloropropano (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (nombre IUPAC) (1063) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,3-dicloropropeno (233) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,1-dióxido de 3,4-diclorotetrahidrotiofeno (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1065) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 3-(4-clorofenil)-5-metilrodanina (nombre IUPAC) (980) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ácido 5-metil-6-tioxo-1,3,5-tiadiazinan-3-ilacético (nombre IUPAC) (1286) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 6-isopentenilaminopurina (nombre alternativo) (210) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, abamectina (1) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetoprol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alanicarb (15) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldicarb (16) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldoxicarb (863) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, AZ 60541 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benclotiaz [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benomilo (62) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butilpiridabeno (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cadusafós (109) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbofurano (118) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, disulfuro de carbono (945) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbosulfán (119) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloropicrín (141) +

COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorpirifós (145) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloetocarb (999) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, citoquininas (nombre alternativo) (210) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dazomet
 (216) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DBCP (1045) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DCIP (218) +
 5 COMPUESTO DE FÓRMULA I, diamidafós (1044) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclofentión (1051) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclifós (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetoato (262) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
 emamectina (291) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benzoato de emamectina (291) + COMPUESTO DE
 FÓRMULA I, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etoprofós (312) +
 10 COMPUESTO DE FÓRMULA I, dibromuro de etileno (316) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenamifós (326) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpirad (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fensulfotión (1158)
 + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluensulfona (CAS. Reg. No.: 318290-98-1) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
 fostiazato (408) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fostietán (1196) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, furfural
 (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, GY-81 (código de desarrollo) (423) + COMPUESTO
 15 DE FÓRMULA I, heterofós [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, imiciafós [CCN] + COMPUESTO DE
 FÓRMULA I, imiciafós (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, yodometano (nombre IUPAC)
 (542) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isamidofós (1230) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isazofós (1231) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
 quinetina (nombre alternativo) (210) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mecarfón (1258) + COMPUESTO DE
 20 FÓRMULA I, metam (519) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metam-potasio (nombre alternativo) (519) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, metam-sodio (519) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromuro de metilo (537) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, isotiocianato de metilo (543) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, milbemicina oxima
 (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Myrothecio verrucaria* composición (nombre alternativo) (565) + COMPUESTO DE
 FÓRMULA I, NC-184 (código del compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxamilo (602) + COMPUESTO DE
 25 FÓRMULA I, forato (636) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfamidón (639) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
 fosfocarb [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sebufós (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
 selamectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, espinosad (737) + COMPUESTO DE
 FÓRMULA I, terbam (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, terbufós (773) + COMPUESTO DE
 FÓRMULA I, tetraclorotiofeno (nombre IUPAC/Chemical Abstracts) (1422) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
 30 tiafenox (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tionazina (1434) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
 triazofós (820) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triazurón (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
 xilenoles [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, YI-5302 (código del compuesto) y zeatina (nombre alternativo)
 (210) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
 un inhibidor de la nitrificación que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en etilxantato de
 35 potasio [CCN] y nitrapirina (580) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
 un activador de plantas que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en acibenzolar (6) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, acibenzolar-S-metilo (6) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, probenazol (658) y
 extracto de *Reynoutria sachalinensis* (nombre alternativo) (720) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
 un rodenticida que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en 2-isovalerilindan-1,3-diona
 40 (nombre IUPAC) (1246) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 4-(quinoxalin-2-ilamino)benzenosulfonamida (nombre
 IUPAC) (748) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alfa-clorohidrógeno [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfuro
 de aluminio (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, antu (880) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, óxido arsenoso
 (882) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbonato de bario (891) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bistiosemi
 45 (912) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, brodifacoum (89) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromadiolona (91) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, brometalina (92) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianuro de calcio (444) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloralosa (127) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorofacinona (140) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, colecalciferol (nombre alternativo) (850) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,
 colecalciferol + COMPUESTO DE FÓRMULA I, coumacloro (1004) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, coumafurilo
 (1005) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, coumatetralilo (175) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, crimidina (1009) +
 50 COMPUESTO DE FÓRMULA I, difenacoum (246) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, difetialona (249) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, difacinona (273) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ergocalciferol (301) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, flocoumafén (357) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluoroacetamida (379) +
 COMPUESTO DE FÓRMULA I, flupropadina (1183) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorhidrato de flupropadina
 (1183) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, gama-HCH (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, HCH (430) +
 55 COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianuro de hidrógeno (444) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, yodometano
 (nombre IUPAC) (542) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lindano (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfuro
 de magnesio (nombre IUPAC) (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromuro de metilo (537) + COMPUESTO
 DE FÓRMULA I, norbormida (1318) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosacetim (1336) + COMPUESTO DE
 FÓRMULA I, fosfina (nombre IUPAC) (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fósforo [CCN] + COMPUESTO DE
 60 FÓRMULA I, pindona (1341) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenita de potasio [CCN] + COMPUESTO DE
 FÓRMULA I, pirinurón (1371) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, scilirosida (1390) + COMPUESTO DE FÓRMULA
 I, arsenita de sodio [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianuro de sodio (444) + COMPUESTO DE FÓRMULA
 I, fluoroacetato de sodio (735) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, estricnina (745) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

sulfato de talio [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, warfarina (851) y fosfuro de zinc (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

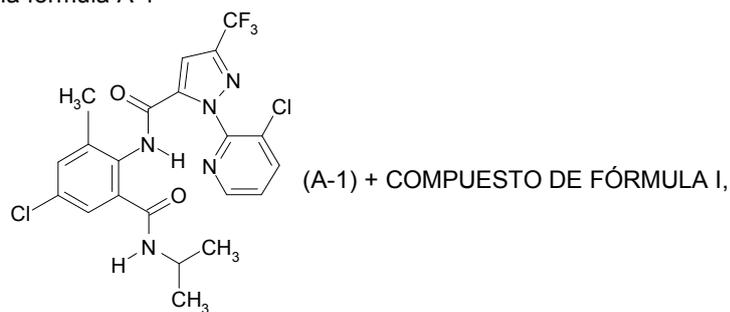
5 un sinergista que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en piperonilato de 2-(2-butoxi)etil (nombre IUPAC) (934) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 5-(1,3-benzodioxol-5-il)-3-hexilciclohex-2-enona (nombre IUPAC) (903) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, farnesol con nerolidol (nombre alternativo) (324) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, MB-599 (código de desarrollo) (498) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, MGK 264 (código de desarrollo) (296) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butóxido de piperonilo (649) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piprotal (1343) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isómero de propilo (1358) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, S421 (código de desarrollo) (724) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sesamex (1393) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sesamolín (1394) y sulfóxido (1406) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

10 un repelente de animales que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en antraquinona (32) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloralosa (127) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, naftenato de cobre [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxiclورو de cobre (171) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diazinón (227) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dicitopentadieno (nombre químico) (1069) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, guazatina (422) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetatos de guazatina (422) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metiocarb (530) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridin-4-amina (nombre IUPAC) (23) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiram (804) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimetacarb (840) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, naftenato de zinc [CCN] y ziram (856) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

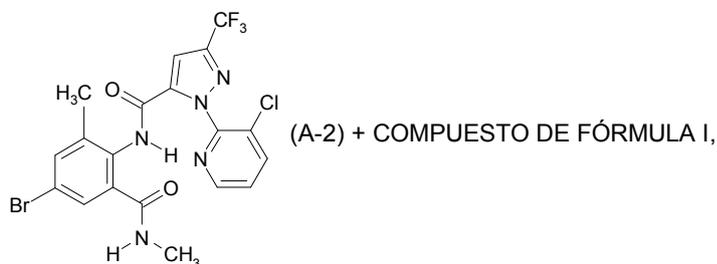
15 un virucida que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en imanina (nombre alternativo) [CCN] y ribavirina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

20 un protector de heridas que se selecciona del grupo de sustancias que consiste en óxido de mercurio (512) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, octilnona (590) y tiofanato-metilo (802) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

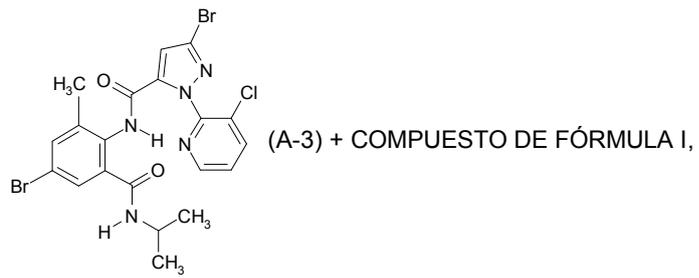
un insecticida que se selecciona del grupo que consiste en el compuesto de la fórmula A-1



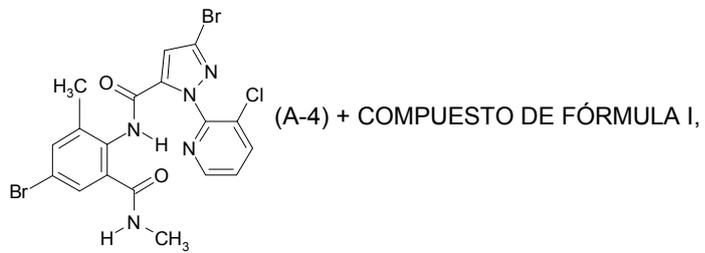
la fórmula A-2



la fórmula A-3

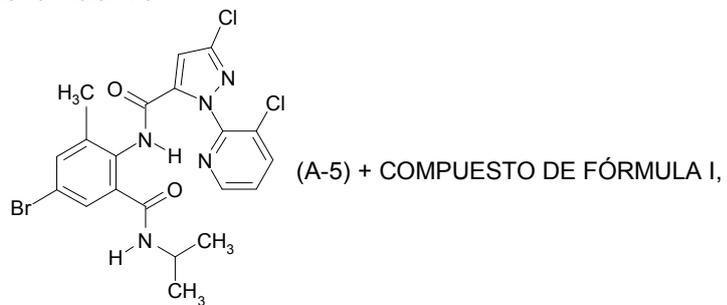


la fórmula A-4



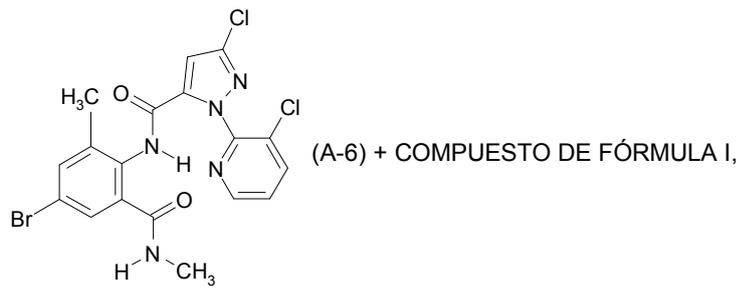
5

la fórmula A-5



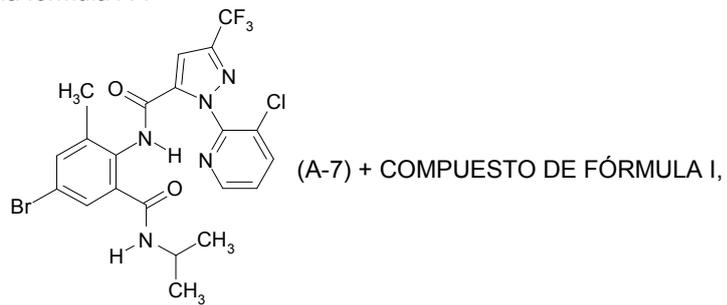
10

la fórmula A-6

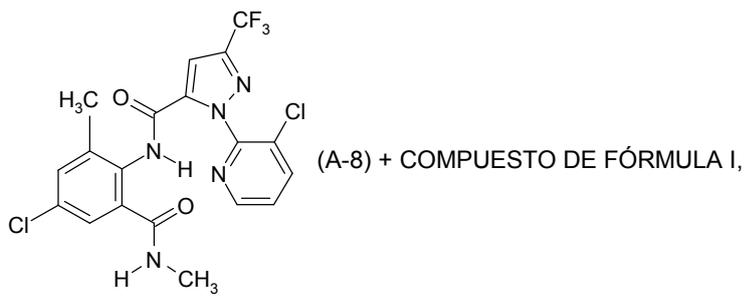


5

la fórmula A-7

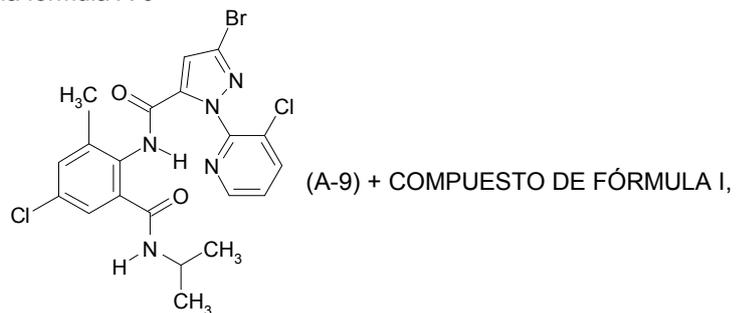


la fórmula A-8

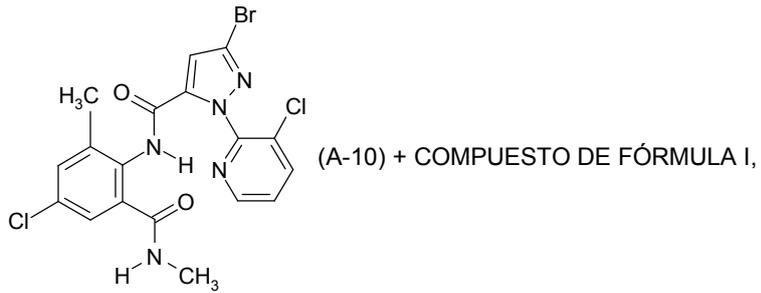


10

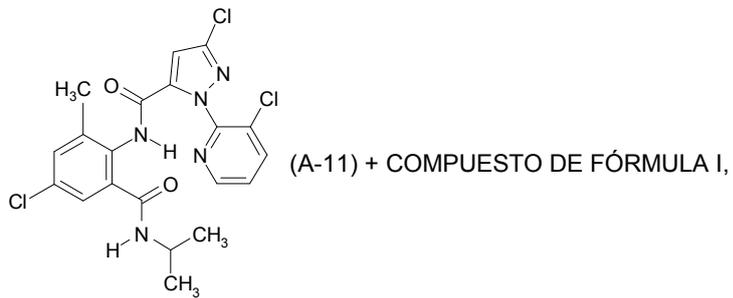
15 la fórmula A-9



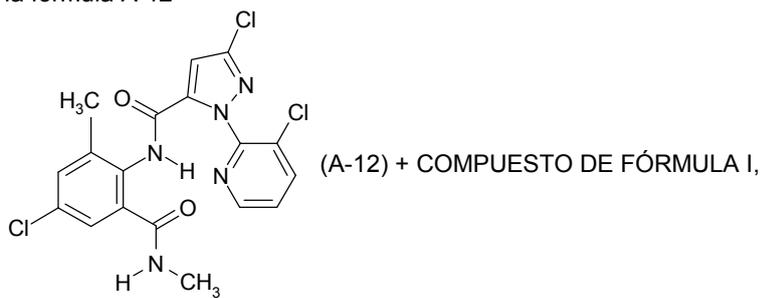
la fórmula A-10



5 la fórmula A-11

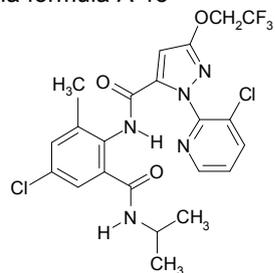


la fórmula A-12



10

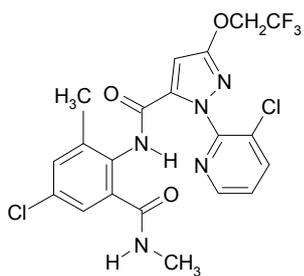
la fórmula A-13



(A-13) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A-14

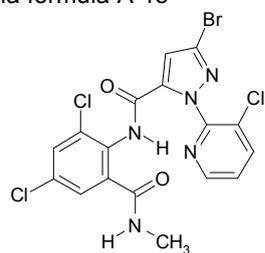
5



(A-14) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

10

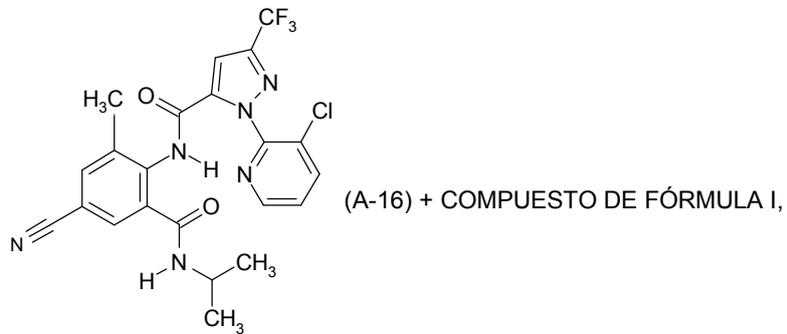
la fórmula A-15



(A-15) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

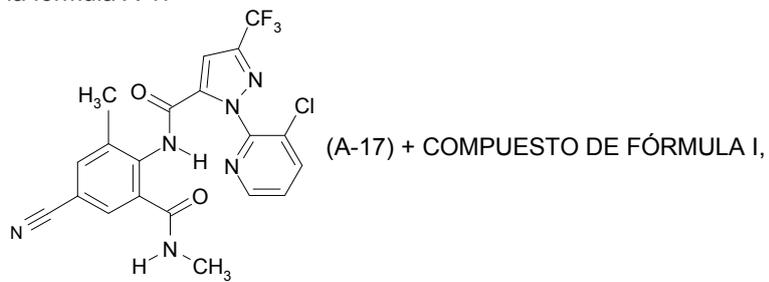
15

la fórmula A-16



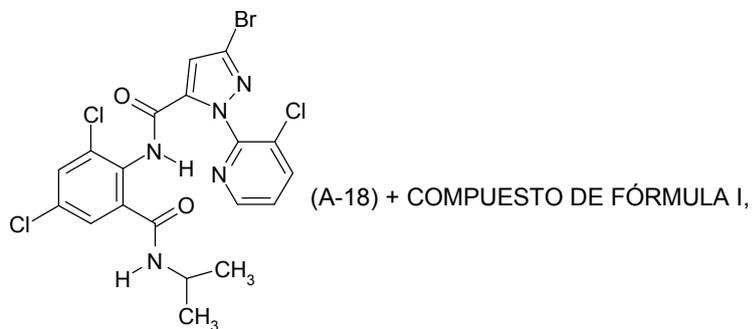
5

la fórmula A-17



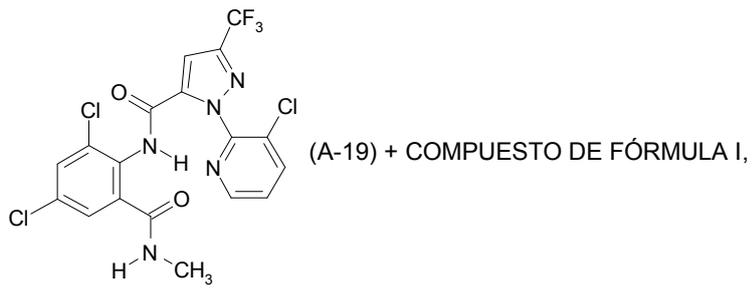
10

la fórmula A-18

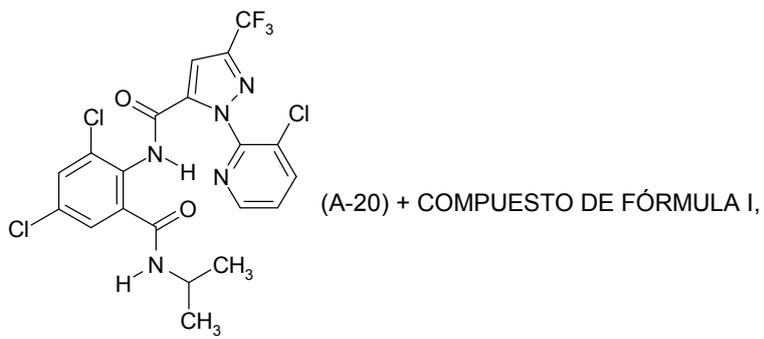


15

la fórmula A-19

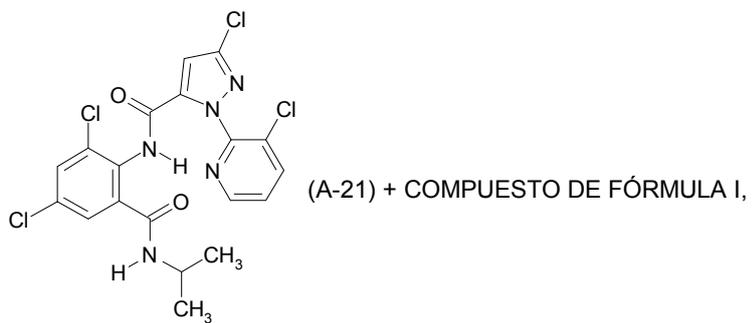


la fórmula A-20



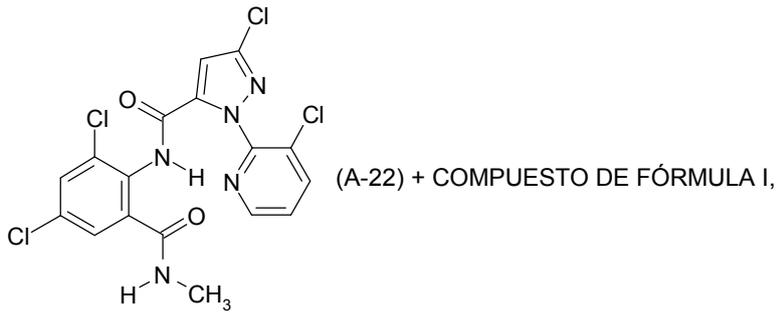
5

10 la fórmula A-21



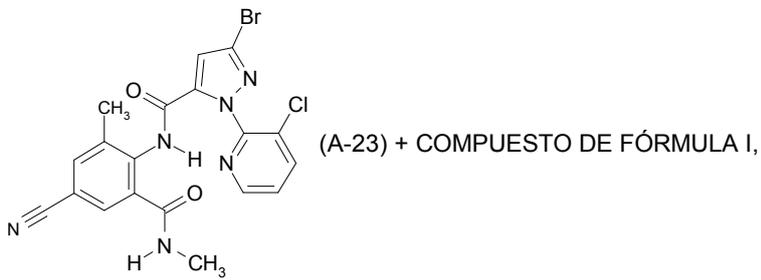
15

la fórmula A-22

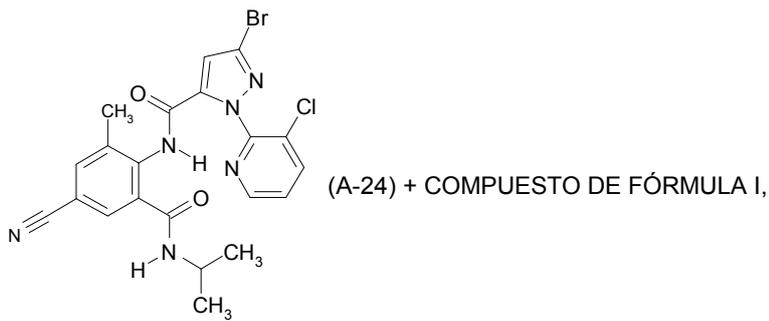


5

la fórmula A-23



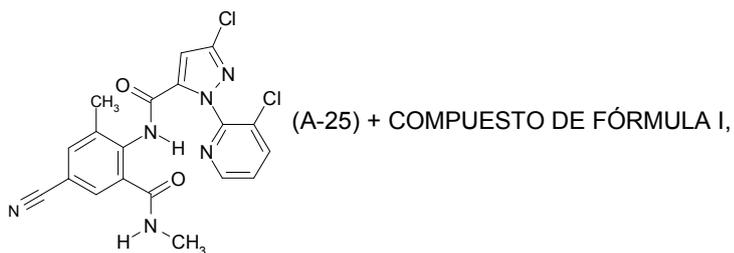
la fórmula A-24



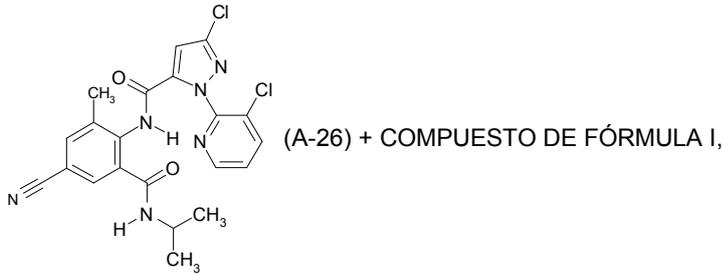
10

la fórmula A-25

15

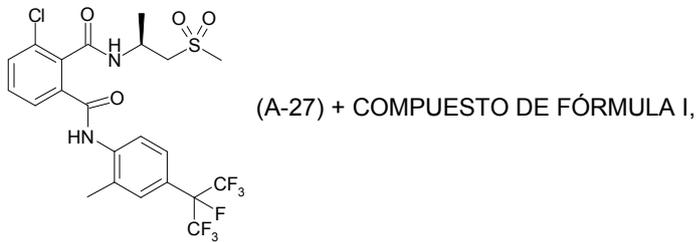


la fórmula A-26



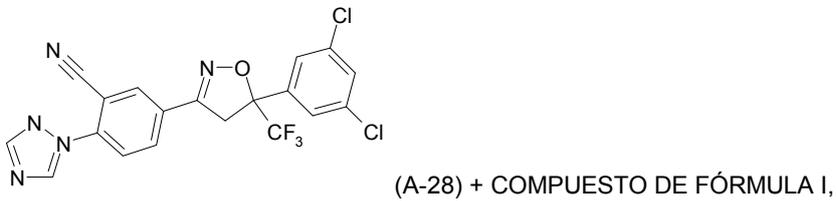
y la fórmula A-27

5

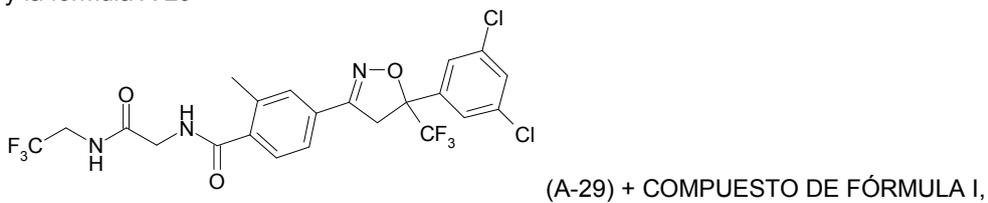


un insecticida que se selecciona del grupo que consiste en el compuesto de la fórmula A-28

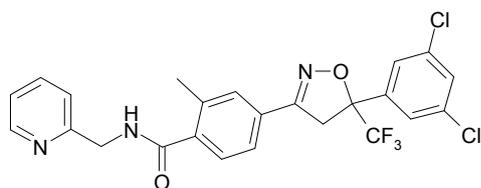
10



y la fórmula A-29

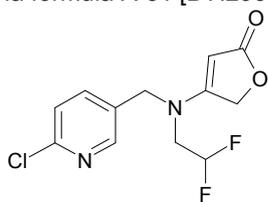


15 y la fórmula A-30



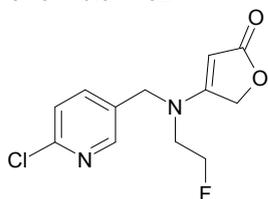
(A-30) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un insecticida que se selecciona del grupo que consiste en el compuesto de la fórmula A-31 [BYI2960 (código de desarrollo)]



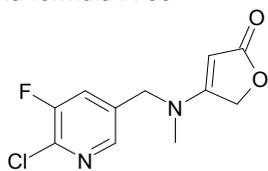
5 (A-31) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A-32



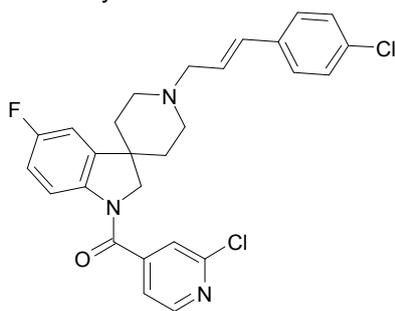
(A-32) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

10 la fórmula A-33



(A-33) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

y un insecticida de la fórmula A-34 [SYN 876 (código de compuesto)]



(A-34) + COMPUESTO DE FÓRMULA I.

15 Las referencias que se indican entre paréntesis luego de cada ingrediente activo, por ejemplo, [3878-19-1] se refieren al número de Registro de Chemical Abstracts. Los compuestos de la fórmula A-1 a A-26 se describen en el documento WO 03/015518 o en el documento WO 04/067528. El compuesto de la fórmula A-27 se describe en el documento WO 06/022225 y en el documento WO 07/112844. Los componentes de las mezclas anteriormente descritos son conocidos. Cuando se incluyen los ingredientes activos en el manual de plaguicidas [The Pesticide Manual - A World Compendium; Decimotercera edición; Editor: C. D. S. TomLin; The British Crop Protection Council], se describen conforme al número de entrada que se proporciona precedentemente entre paréntesis curvos para el compuesto particular; así pues, el compuesto "abamectina" se describe en el número (1). Cuando precedentemente en la presente se agrega "[CCN]" al compuesto particular, el compuesto en cuestión se incluye en el compendio de nombres comunes de plaguicidas al cual se puede acceder a través de Internet [A. Wood; Compendium of Pesticide Common Names, Copyright© 1995-2004]; así pues, por ejemplo, el compuesto "acetoprol" se describe en la dirección de Internet <http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.html>. Se hace referencia a la mayoría de los ingredientes activos descritos anteriormente mediante el denominado "nombre común", utilizándose el "nombre común ISO" u otro "nombre común" relevante en casos individuales. Si la

designación no es un "nombre común", la naturaleza de la designación que se utilizará se proporciona entre paréntesis curvos para el compuesto particular; en tal caso, se utilizará el nombre de la IUPAC o nombre de IUPAC/Chemical Abstracts, un "nombre químico", un "nombre tradicional", un "nombre de compuesto" o un "código de desarrollo" o, si no se utiliza ninguna de estas designaciones ni un "nombre común", se empleará un "nombre alternativo". "No. de Registro CAS" significa número de registro de Chemical Abstracts.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también pueden utilizarse en combinación con uno o más fungicidas. En particular, en las siguientes mezclas de los compuestos de fórmula I con fungicidas, el término COMPUESTO DE FÓRMULA I preferiblemente se refiere a un compuesto que se selecciona de una de las Tablas 1 a 14:

COMPUESTO DE FÓRMULA I + (E)-N-metil-2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-iminoacetamida (SSF-129),
 COMPUESTO DE FÓRMULA I + 4-bromo-2-ciano-N,N-dimetil-6-trifluoro-metil-bencimidazol-1-sulfonamida,
 COMPUESTO DE FÓRMULA I + α -[N-(3-cloro-2,6-xilil)-2-metoxi-acetamido]- γ -butirolactona, COMPUESTO DE FÓRMULA I + 4-cloro-2-ciano-N,N-dimetil-5-p-tolilimidazol-1-sulfonamida (IKF-916, ciamidazosulfamid),
 COMPUESTO DE FÓRMULA I + 3-5-dicloro-N-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxopropil)-4-metilbenzamida (RH-7281, zoxamida), COMPUESTO DE FÓRMULA I + N-alil-4,5,-dimetil-2-trimetilsililtiofeno-3-carboxamida (MON65500),
 COMPUESTO DE FÓRMULA I + N-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxi)propionamida (AC382042),
 COMPUESTO DE FÓRMULA I + N-(2-metoxi-5-piridil)-ciclopropano carboxamida, COMPUESTO DE FÓRMULA I + acibenzolar, COMPUESTO DE FÓRMULA I + alanicarb, COMPUESTO DE FÓRMULA I + aldimorf, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ametocradina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + amisulbrom, COMPUESTO DE FÓRMULA I + anilazina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + azaconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + azoxistrobín,
 COMPUESTO DE FÓRMULA I + benalaxilo, COMPUESTO DE FÓRMULA I + benalaxil-M, COMPUESTO DE FÓRMULA I + benomilo, COMPUESTO DE FÓRMULA I + bentiavalicarb, COMPUESTO DE FÓRMULA I + benzodiflupir, COMPUESTO DE FÓRMULA I + benzovindiflupir, COMPUESTO DE FÓRMULA I + biloxazol,
 COMPUESTO DE FÓRMULA I + biteranol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + bixafeno, COMPUESTO DE FÓRMULA I + blastidina S, COMPUESTO DE FÓRMULA I + boscalid, COMPUESTO DE FÓRMULA I + bromuconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + bupirinato, COMPUESTO DE FÓRMULA I + captafol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + captán, COMPUESTO DE FÓRMULA I + carbendazim, COMPUESTO DE FÓRMULA I + carbexina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + carpropamid, carvona, COMPUESTO DE FÓRMULA I + CGA41396, COMPUESTO DE FÓRMULA I + CGA41397, COMPUESTO DE FÓRMULA I + quinometionato, COMPUESTO DE FÓRMULA I + clazafenona, COMPUESTO DE FÓRMULA I + clorodincarb, COMPUESTO DE FÓRMULA I + clorotalonil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + clorozolinato, COMPUESTO DE FÓRMULA I + clozilacón, COMPUESTO DE FÓRMULA I + compuestos que contienen cobre tales como oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre y mezcla Bordeaux, COMPUESTO DE FÓRMULA I + coumoxistrobín, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ciazofamid, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ciflufenamid, COMPUESTO DE FÓRMULA I + cimoxanil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ciproconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ciprodinil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + debacarb, COMPUESTO DE FÓRMULA I + 1,1'-dióxido de di-2-piridil disulfuro, COMPUESTO DE FÓRMULA I + dicloaminostrobin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + diclofenoxistrobin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + diclofluanid, COMPUESTO DE FÓRMULA I + diclomezina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + diclorán, COMPUESTO DE FÓRMULA I + dietofencarb, COMPUESTO DE FÓRMULA I + difenoconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + difenzoquat, COMPUESTO DE FÓRMULA I + diflumetorim, COMPUESTO DE FÓRMULA I + O,O-di-iso-propil-S-bencil tiofosfato, COMPUESTO DE FÓRMULA I + dimefluzol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + dimetconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + dimetomorf, COMPUESTO DE FÓRMULA I + dimetirimol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + dimoxistrobin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + diniconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + dinocap, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ditianón, COMPUESTO DE FÓRMULA I + cloruro de dodecil dimetil amonio, COMPUESTO DE FÓRMULA I + dodemorf, COMPUESTO DE FÓRMULA I + dodine, COMPUESTO DE FÓRMULA I + doguadina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + edifenfós, COMPUESTO DE FÓRMULA I + enoxastrobin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + epoxiconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + etirimol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + etil(Z)-N-bencil-N-([metil(metil-tioetilidenoamino-oxicarbonil)amino]tio)- β -alaninato, COMPUESTO DE FÓRMULA I + etridiazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + famoxadona, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fenamidona (RPA407213), COMPUESTO DE FÓRMULA I + fenaminostrobin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fenarimol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fenbuconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fenfuram, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fenhexamid (KBR2738), COMPUESTO DE FÓRMULA I + fenoxanil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fenoxistrobin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fencpiclonil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fenpropidin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fenpropimorf, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fempirazamina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fempirazamina/ipfempirazona, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fentin acetato, COMPUESTO DE FÓRMULA I + hidróxido de fentina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ferbam, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ferimzona, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fluazinam, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fludioxonil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + flufenoxistrobin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + flumetover, COMPUESTO DE FÓRMULA I + flumorf, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fluopicolida, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fluopiram, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fluoxastrobin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fluoroimida, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fluquinconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + flusilazol,

COMPUESTO DE FÓRMULA I + flutianil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + flutolanil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + flutriafol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fluxapiraxad, COMPUESTO DE FÓRMULA I + folpet, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fosetilo, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fosetil-aluminio, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fuberidazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + furalaxilo, COMPUESTO DE FÓRMULA I + furametpir, COMPUESTO DE FÓRMULA I + guazatina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + hexaconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + hidroxiiisoxazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + himexazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + imazalil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + imibenconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + iminocadina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + iminocadina triacetato, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ipconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + iprobenfós, COMPUESTO DE FÓRMULA I + iprodiona, COMPUESTO DE FÓRMULA I + iprovalicarb (SZX0722), COMPUESTO DE FÓRMULA I + isofetamid, COMPUESTO DE FÓRMULA I + isopropanil butil carbamato, COMPUESTO DE FÓRMULA I + isoprotiolano, COMPUESTO DE FÓRMULA I + isopirazam, COMPUESTO DE FÓRMULA I + isotianil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + casugamicina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + kresoxim-metilo, COMPUESTO DE FÓRMULA I + LY186054, COMPUESTO DE FÓRMULA I + LY211795, COMPUESTO DE FÓRMULA I + LY248908, COMPUESTO DE FÓRMULA I + mancozeb, COMPUESTO DE FÓRMULA I + mandipropamid, COMPUESTO DE FÓRMULA I + maneb, COMPUESTO DE FÓRMULA I + mefenoxam, COMPUESTO DE FÓRMULA I + mepanipirim, COMPUESTO DE FÓRMULA I + mepronil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + meptildinocap, COMPUESTO DE FÓRMULA I + metalaxilo, COMPUESTO DE FÓRMULA I + metconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + metiram, COMPUESTO DE FÓRMULA I + metiram-zinc, COMPUESTO DE FÓRMULA I + metominostrobin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + metrafenona, COMPUESTO DE FÓRMULA I + miclobutanil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + neoasozin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + níquel dimetilditio-carbamato, COMPUESTO DE FÓRMULA I + nicobifeno, COMPUESTO DE FÓRMULA I + nitrotal-iso-propilo, COMPUESTO DE FÓRMULA I + nuarimol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ofurace, COMPUESTO DE FÓRMULA I + compuestos de organomercurio, COMPUESTO DE FÓRMULA I + orisastrobin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + oxadixilo, COMPUESTO DE FÓRMULA I + oxasulfurón, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ácido oxolínico, COMPUESTO DE FÓRMULA I + oxpoconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + oxicarboxina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + pefurazoato, COMPUESTO DE FÓRMULA I + penconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + pencicurón, COMPUESTO DE FÓRMULA I + penflufén, COMPUESTO DE FÓRMULA I + pentiopirad, COMPUESTO DE FÓRMULA I + óxido de fenazina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + fosetil-AI, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ácidos fosforosos, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ftalida, COMPUESTO DE FÓRMULA I + picoxistrobin (ZA1963), COMPUESTO DE FÓRMULA I + polioxina D, COMPUESTO DE FÓRMULA I + poliram, COMPUESTO DE FÓRMULA I + probenazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + procloraz, COMPUESTO DE FÓRMULA I + procimidona, COMPUESTO DE FÓRMULA I + propamocarb, COMPUESTO DE FÓRMULA I + propiconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + propineb, COMPUESTO DE FÓRMULA I + ácido propiónico, COMPUESTO DE FÓRMULA I + proquinazid, COMPUESTO DE FÓRMULA I + protioconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + piraclostrobin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + piraoxistrobin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + pirazofós, COMPUESTO DE FÓRMULA I + piribencarb, COMPUESTO DE FÓRMULA I + pirifenox, COMPUESTO DE FÓRMULA I + pirimetanil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + pirisoxazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + piroquilona, COMPUESTO DE FÓRMULA I + piroxifur, COMPUESTO DE FÓRMULA I + pirrolnitrina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + compuestos de amonio cuaternario, COMPUESTO DE FÓRMULA I + quinometionato, COMPUESTO DE FÓRMULA I + quinoxifeno, COMPUESTO DE FÓRMULA I + esipconazol (F-155), COMPUESTO DE FÓRMULA I + pentaclorofenato de sodio, COMPUESTO DE FÓRMULA I + espiroxamina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + estreptomina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + azufre, COMPUESTO DE FÓRMULA I + tebuconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + tecloftalam, COMPUESTO DE FÓRMULA I + tecnazeno, COMPUESTO DE FÓRMULA I + terbufloquina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + tetraconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + tiabendazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + tifluzamid, COMPUESTO DE FÓRMULA I + 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + tiofanato-metilo, COMPUESTO DE FÓRMULA I + tiram, COMPUESTO DE FÓRMULA I + tiadinil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + timibenconazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + tolclofós-metilo, COMPUESTO DE FÓRMULA I + tolprocarb, COMPUESTO DE FÓRMULA I + tolifluanid, COMPUESTO DE FÓRMULA I + triadimefona, COMPUESTO DE FÓRMULA I + triadimenol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + triazbutil, COMPUESTO DE FÓRMULA I + triazóxido, COMPUESTO DE FÓRMULA I + triclopiricarb, COMPUESTO DE FÓRMULA I + triciclazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + tridemorf, COMPUESTO DE FÓRMULA I + trifloxistrobin, COMPUESTO DE FÓRMULA I + triforina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + triflumizol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + triticonazol, COMPUESTO DE FÓRMULA I + validamicina A, COMPUESTO DE FÓRMULA I + valifenal, COMPUESTO DE FÓRMULA I + vapam, COMPUESTO DE FÓRMULA I + vinclozolina, COMPUESTO DE FÓRMULA I + zineb y COMPUESTO DE FÓRMULA I + ziram.

Los compuestos de fórmula I se pueden mezclar con tierra, turba u otro medio de enraizamiento para proteger a las plantas de las enfermedades de las semillas, el suelo y las enfermedades fúngicas foliares.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también pueden utilizarse en combinación con uno o más sinergistas diferentes. En particular, las siguientes mezclas del COMPUESTO DE FÓRMULA I, en donde este término preferiblemente se refiere a un compuesto que se selecciona de una de las Tablas 1 a 16, son importantes: COMPUESTO DE FÓRMULA I + butóxido de piperonilo, COMPUESTO DE FÓRMULA I + sesamex, COMPUESTO DE FÓRMULA I + safroxán y COMPUESTO DE FÓRMULA I + dodecil imidazol.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también pueden utilizarse en combinación con uno o más herbicidas diferentes. En particular, las siguientes mezclas del COMPUESTO DE FÓRMULA I, en donde este término preferiblemente se refiere a un compuesto que se selecciona de una de las Tablas 1 a 16, son importantes:

compuesto de fórmula I + acetocloro, compuesto de fórmula I + acifluorfen, compuesto de fórmula I + acifluorfen-sodio, compuesto de fórmula I + aclonifeno, compuesto de fórmula I + acroleína, compuesto de fórmula I + alacloro, compuesto de fórmula I + aloxidim, compuesto de fórmula I + alcohol de alilo, compuesto de fórmula I + ametrina, compuesto de fórmula I + amicarbazona, compuesto de fórmula I + amidosulfurón, compuesto de fórmula I + aminociclopiraclo, compuesto de fórmula I + aminopirialid, compuesto de fórmula I + amitrol, compuesto de fórmula I + sulfamato de amonio, compuesto de fórmula I + anilofós, compuesto de fórmula I + asulam, compuesto de fórmula I + atratón, compuesto de fórmula I + atrazina, compuesto de fórmula I + azimsulfurón, compuesto de fórmula I + BCPC, compuesto de fórmula I + beflubutamid, compuesto de fórmula I + benazolina, compuesto de fórmula I + benfluralina, compuesto de fórmula I + benfuresato, compuesto de fórmula I + bensulfurón, compuesto de fórmula I + bensulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + bensulida, compuesto de fórmula I + bentazona, compuesto de fórmula I + benzfendizona, compuesto de fórmula I + benzobiciclón, compuesto de fórmula I + benzofenap, compuesto de fórmula I + biciclopirona, compuesto de fórmula I + bifenox, compuesto de fórmula I + bilanafós, compuesto de fórmula I + bispiribac, compuesto de fórmula I + bispiribac-sodio, compuesto de fórmula I + borax, compuesto de fórmula I + bromacil, compuesto de fórmula I + bromobutida, compuesto de fórmula I + bromoxinil, compuesto de fórmula I + butacloro, compuesto de fórmula I + butafenacil, compuesto de fórmula I + butamifós, compuesto de fórmula I + butralina, compuesto de fórmula I + butroxidim, compuesto de fórmula I + butilato, compuesto de fórmula I + ácido cacodílico, compuesto de fórmula I + clorato de calcio, compuesto de fórmula I + cafenstrol, compuesto de fórmula I + carbetamida, compuesto de fórmula I + carfentrazona, compuesto de fórmula I + carfentrazona-etilo, compuesto de fórmula I + CDEA, compuesto de fórmula I + CEPC, compuesto de fórmula I + clorfloreol, compuesto de fórmula I + clorfloreol-metilo, compuesto de fórmula I + cloridazón, compuesto de fórmula I + clorimurón, compuesto de fórmula I + clorimurón-etilo, compuesto de fórmula I + ácido cloroacético, compuesto de fórmula I + clorotolurón, compuesto de fórmula I + clorprofam, compuesto de fórmula I + clorsulfurón, compuesto de fórmula I + clortal, compuesto de fórmula I + clortal-dimetilo, compuesto de fórmula I + cinidón-etilo, compuesto de fórmula I + cinmetilina, compuesto de fórmula I + cinosulfurón, compuesto de fórmula I + cisanilida, compuesto de fórmula I + clacifós, compuesto de fórmula I + cletodim, compuesto de fórmula I + clodinafop, compuesto de fórmula I + clodinafop-propargilo, compuesto de fórmula I + clomazona, compuesto de fórmula I + clomeprop, compuesto de fórmula I + clopiralid, compuesto de fórmula I + cloransulam, compuesto de fórmula I + cloransulam-metilo, compuesto de fórmula I + CMA, compuesto de fórmula I + 4-CPB, compuesto de fórmula I + CPMF, compuesto de fórmula I + 4-CPP, compuesto de fórmula I + CPPC, compuesto de fórmula I + cresol, compuesto de fórmula I + cumilurón, compuesto de fórmula I + cianamida, compuesto de fórmula I + cianazina, compuesto de fórmula I + cicloato, compuesto de fórmula I + ciclosulfamurón, compuesto de fórmula I + cicloxidim, compuesto de fórmula I + cihalofop, compuesto de fórmula I + cihalofop-butilo, compuesto de fórmula I + 2,4-D, compuesto de fórmula I + 3,4-DA, compuesto de fórmula I + daimurón, compuesto de fórmula I + dalapon, compuesto de fórmula I + dazomet, compuesto de fórmula I + 2,4-DB, compuesto de fórmula I + 3,4-DB, compuesto de fórmula I + 2,4-DEB, compuesto de fórmula I + desmedifam, compuesto de fórmula I + dicamba, compuesto de fórmula I + diclobenil, compuesto de fórmula I + orto-diclorobenceno, compuesto de fórmula I + para-diclorobenceno, compuesto de fórmula I + diclorprop, compuesto de fórmula I + diclorprop-P, compuesto de fórmula I + diclofop, compuesto de fórmula I + diclofop-metilo, compuesto de fórmula I + diclosulam, compuesto de fórmula I + difenzoquat, compuesto de fórmula I + difenzoquat metilsulfato, compuesto de fórmula I + diflufenican, compuesto de fórmula I + diflufenzopir, compuesto de fórmula I + dimefurón, compuesto de fórmula I + dimepiperato, compuesto de fórmula I + dimetaclo, compuesto de fórmula I + dimetametrina, compuesto de fórmula I + dimetenamid, compuesto de fórmula I + dimetenamid-P, compuesto de fórmula I + dimetipina, compuesto de fórmula I + ácido dimetilarsínico, compuesto de fórmula I + dinitramina, compuesto de fórmula I + dinoterb, compuesto de fórmula I + difenamid, compuesto de fórmula I + diquat, compuesto de fórmula I + dibromuro de diquat, compuesto de fórmula I + ditiopir, compuesto de fórmula I + diurón, compuesto de fórmula I + DNOC, compuesto de fórmula I + 3,4-DP, compuesto de fórmula I + DSMA, compuesto de fórmula I + EBEP, compuesto de fórmula I + endotal, compuesto de fórmula I + EPTC, compuesto de fórmula I + esprocarb, compuesto de fórmula I + etalfuralina, compuesto de fórmula I + etametsulfurón, compuesto de fórmula I + etametsulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + etofumesato, compuesto de fórmula I + etoxifeno, compuesto de fórmula I + etoxisulfurón, compuesto de fórmula I + etobenzanid, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P, compuesto de fórmula I + fenoxaprop-P-etilo, compuesto de fórmula I + fenoxasulfona, compuesto de fórmula I + fentrazamida, compuesto de fórmula I + sulfato ferroso, compuesto de fórmula I + flamprop-M, compuesto de fórmula I + flazasulfurón, compuesto de fórmula I + florasulam, compuesto de fórmula I + fluazifop, compuesto de fórmula I + fluazifop-butilo, compuesto de fórmula I

+ fluazifop-P, compuesto de fórmula I + fluazifop-P-butilo, compuesto de fórmula I + flucarbazona, compuesto de
 fórmula I + flucarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + flucetosulfurón, compuesto de fórmula I + flucloralina,
 compuesto de fórmula I + flufenacet, compuesto de fórmula I + flufenpir, compuesto de fórmula I + flufenpir-etilo,
 compuesto de fórmula I + flumetsulam, compuesto de fórmula I + flumiclorac, compuesto de fórmula I +
 5 flumiclorac-pentilo, compuesto de fórmula I + flumioxazin, compuesto de fórmula I + fluometurón, compuesto de
 fórmula I + fluoroglicofén, compuesto de fórmula I + fluoroglicofén-etilo, compuesto de fórmula I + flupropanato,
 compuesto de fórmula I + flupirsulfurón, compuesto de fórmula I + flupirsulfurón-metil-sodio, compuesto de fórmula
 I + flurenol, compuesto de fórmula I + fluridona, compuesto de fórmula I + flurocloridona, compuesto de fórmula I +
 10 fluroxipir, compuesto de fórmula I + flurtamona, compuesto de fórmula I + flutiacet, compuesto de fórmula I +
 flutiacet-metilo, compuesto de fórmula I + fomesafeno, compuesto de fórmula I + foramsulfurón, compuesto de
 fórmula I + fosamina, compuesto de fórmula I + glufosinato, compuesto de fórmula I + glufosinato-amonio,
 compuesto de fórmula I + glifosato, compuesto de fórmula I + halosulfurón, compuesto de fórmula I + halosulfurón-
 metilo, compuesto de fórmula I + haloxifop, compuesto de fórmula I + haloxifop-P, compuesto de fórmula I + HC-
 15 252, compuesto de fórmula I + hexazinona, compuesto de fórmula I + imazametabenz, compuesto de fórmula I +
 imazametabenz-metilo, compuesto de fórmula I + imazamox, compuesto de fórmula I + imazapic, compuesto de
 fórmula I + imazapir, compuesto de fórmula I + imazaquina, compuesto de fórmula I + imazetapir, compuesto de
 fórmula I + imazosulfurón, compuesto de fórmula I + indanofán, compuesto de fórmula I + mefluidida, compuesto
 de fórmula I + yodometano, compuesto de fórmula I + yodosulfurón, compuesto de fórmula I + yodosulfurón-metil-
 20 sodio, compuesto de fórmula I + iofensulfurón, compuesto de fórmula I + ioxinil, compuesto de fórmula I +
 isoproturón, compuesto de fórmula I + ipfencarbazona, compuesto de fórmula I + isourón, compuesto de fórmula I
 + isoxabén, compuesto de fórmula I + isoxaclortol, compuesto de fórmula I + isoxaflutol, compuesto de fórmula I +
 karbutilato, compuesto de fórmula I + lactofén, compuesto de fórmula I + lenacil, compuesto de fórmula I + linurón,
 compuesto de fórmula I + MAA, compuesto de fórmula I + MAMA, compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de
 fórmula I + MCPA-tioetilo, compuesto de fórmula I + MCPB, compuesto de fórmula I + mecoprop, compuesto de
 25 fórmula I + mecoprop-P, compuesto de fórmula I + mefenacet, compuesto de fórmula I + mefluidida, compuesto de
 fórmula I + mesosulfurón, compuesto de fórmula I + mesosulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + mesotriona,
 compuesto de fórmula I + metam, compuesto de fórmula I + metamifop, compuesto de fórmula I + metamitrón,
 compuesto de fórmula I + metazacloro, compuesto de fórmula I + metzasulfurón, compuesto de fórmula I +
 30 metabenziazurón, compuesto de fórmula I + ácido metilarsónico, compuesto de fórmula I + metildimrón,
 compuesto de fórmula I + isotiocianato de metilo, compuesto de fórmula I + metiozolina, compuesto de fórmula I +
 metobenzurón, compuesto de fórmula I + metolacloro, compuesto de fórmula I + S-metolacloro, compuesto de
 fórmula I + metosulam, compuesto de fórmula I + metoxurón, compuesto de fórmula I + metribuzina, compuesto
 de fórmula I + metsulfurón, compuesto de fórmula I + metsulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + MK-616,
 compuesto de fórmula I + molinato, compuesto de fórmula I + monolinurón, compuesto de fórmula I + MSMA,
 35 compuesto de fórmula I + naproanilida, compuesto de fórmula I + napropamida, compuesto de fórmula I +
 naptalam, compuesto de fórmula I + neburón, compuesto de fórmula I + nicosulfurón, compuesto de fórmula I +
 ácido nonanoico, compuesto de fórmula I + norflurazón, compuesto de fórmula I + ácido oleico (ácidos grasos),
 compuesto de fórmula I + orbencarb, compuesto de fórmula I + ortosulfamurón, compuesto de fórmula I +
 40 orizalina, compuesto de fórmula I + oxadiargilo, compuesto de fórmula I + oxadiazón, compuesto de fórmula I +
 oxasulfurón, compuesto de fórmula I + oxaziclomefona, compuesto de fórmula I + oxifluorfén, compuesto de
 fórmula I + paraquat, compuesto de fórmula I + dicloruro de paraquat, compuesto de fórmula I + pebulato,
 compuesto de fórmula I + pendimetalina, compuesto de fórmula I + penoxsulam, compuesto de fórmula I +
 45 pentaclorofenol, compuesto de fórmula I + pentanocloro, compuesto de fórmula I + pentoxazona, compuesto de
 fórmula I + petoxamid, compuesto de fórmula I + aceites de petróleo, compuesto de fórmula I + fenmedifam,
 compuesto de fórmula I + fenmedifam-etilo, compuesto de fórmula I + picloram, compuesto de fórmula I +
 picolinafeno, compuesto de fórmula I + pinoxadén, compuesto de fórmula I + piperofós, compuesto de fórmula I +
 50 arsenita de potasio, compuesto de fórmula I + azida de potasio, compuesto de fórmula I + pretilacloro, compuesto
 de fórmula I + primisulfurón, compuesto de fórmula I + primisulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + prodiamina,
 compuesto de fórmula I + profluazol, compuesto de fórmula I + profoxidim, compuesto de fórmula I + prometón,
 compuesto de fórmula I + prometrina, compuesto de fórmula I + propacloro, compuesto de fórmula I + propanilo,
 compuesto de fórmula I + propaquizafop, compuesto de fórmula I + propazina, compuesto de fórmula I + profam,
 compuesto de fórmula I + propisocloro, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona, compuesto de fórmula I +
 propoxicarbazona-sodio, compuesto de fórmula I + propirisulfurón, compuesto de fórmula I + propyzamida,
 compuesto de fórmula I + prosulfocarb, compuesto de fórmula I + prosulfurón, compuesto de fórmula I + piraclonil,
 55 compuesto de fórmula I + piraflufen, compuesto de fórmula I + piraflufén-etilo, compuesto de fórmula I +
 pirasulfutol, compuesto de fórmula I + pirazolinato, compuesto de fórmula I + pirazosulfurón, compuesto de
 fórmula I + pirazosulfurón-etilo, compuesto de fórmula I + pirazoxifeno, compuesto de fórmula I + piribenzoxim,
 compuesto de fórmula I + piributicarb, compuesto de fórmula I + piridafol, compuesto de fórmula I + piridato,
 compuesto de fórmula I + piriftalid, compuesto de fórmula I + piriminobac, compuesto de fórmula I + piriminobac-
 60 metilo, compuesto de fórmula I + pirimisulfán, compuesto de fórmula I + piritiobac, compuesto de fórmula I +
 piritiobac-sodio, compuesto de fórmula I + piroxsulam, compuesto de fórmula I + piroxasulfona, compuesto de
 fórmula I + quinclocarb, compuesto de fórmula I + quinmerac, compuesto de fórmula I + quincloamina, compuesto
 de fórmula I + quizalofop, compuesto de fórmula I + quizalofop-P, compuesto de fórmula I + rimsulfurón,

compuesto de fórmula I + saflufenacilo, compuesto de fórmula I + setoxidim, compuesto de fórmula I + sidurón, compuesto de fórmula I + simazina, compuesto de fórmula I + simetrina, compuesto de fórmula I + SMA, compuesto de fórmula I + arsenita de sodio, compuesto de fórmula I + azida de sodio, compuesto de fórmula I + clorato de sodio, compuesto de fórmula I + sulcotriona, compuesto de fórmula I + sulfentazona, compuesto de fórmula I + sulfometurón, compuesto de fórmula I + sulfometurón-metilo, compuesto de fórmula I + sulfosato, compuesto de fórmula I + sulfosulfurón, compuesto de fórmula I + ácido sulfúrico, compuesto de fórmula I + aceites de alquitrán, compuesto de fórmula I + 2,3,6-TBA, compuesto de fórmula I + TCA, compuesto de fórmula I + TCA-sodio, compuesto de fórmula I + tebutiurón, compuesto de fórmula I + tefuriltriona, compuesto de fórmula I + tembotriona, compuesto de fórmula I + tepraloxidim, compuesto de fórmula I + terbacil, compuesto de fórmula I + terbumetón, compuesto de fórmula I + terbutilazina, compuesto de fórmula I + terbutrina, compuesto de fórmula I + tenilcloro, compuesto de fórmula I + tiazopir, compuesto de fórmula I + tiencarbazona, compuesto de fórmula I + tiencarbazona-metilo, compuesto de fórmula I + tifensulfurón, compuesto de fórmula I + tifensulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + tiobencarb, compuesto de fórmula I + tiocarbazil, compuesto de fórmula I + topamezona, compuesto de fórmula I + tralcoxidim, compuesto de fórmula I + triafamona, compuesto de fórmula I + trialato, compuesto de fórmula I + triasulfurón, compuesto de fórmula I + triaziflam, compuesto de fórmula I + tribenurón, compuesto de fórmula I + tribenurón-metilo, compuesto de fórmula I + tricamba, compuesto de fórmula I + triclopir, compuesto de fórmula I + trietazina, compuesto de fórmula I + trifloxisulfurón, compuesto de fórmula I + trifloxisulfurón-sodio, compuesto de fórmula I + trifluralina, compuesto de fórmula I + triflusulfurón, compuesto de fórmula I + triflusulfurón-metilo, compuesto de fórmula I + trihidroxitriazina, compuesto de fórmula I + tritosulfurón, compuesto de fórmula I + éster etílico de ácido [3-[2-cloro-4-fluoro-5-(1-metil-6-trifluorometil-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidin-3-il)fenoxi]-2-piridiloxi]acético (CAS RN 353292-31-6), compuesto de fórmula I + ácido 4-[(4,5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo)-1H-1,2,4-triazol-1-ilcarbonilsulfamoil]-5-metiltiofeno-3-carboxílico (BAY636), compuesto de fórmula I + BAY747 (CAS RN 335104-84-2), compuesto de fórmula I + topamezona (CAS RN 210631-68-8), compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-[(2-metoxietoxi)-metil]-6-(trifluoro-metil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3,2,1]oct-3-en-2-ona (CAS RN 352010-68-5), y compuesto de fórmula I + 4-hidroxi-3-[[2-(3-metoxipropil)-6-(difluoro-metil)-3-piridinil]carbonil]-biciclo[3,2,1]oct-3-en-2-ona, compuesto de fórmula I + *N*-[2-[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)carbonil]-6-fluorofenil]-1,1-difluoro-*N*-metilmetanosulfonamida (CAS RN 874195-61-6), compuesto de fórmula I + *N*-[(1*R*,2*S*)-2,6-dimetil-2,3-dihidro-1*H*-inden-1-il]-6-(1-fluoroetil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina (CAS RN 950782-86-2), compuesto de fórmula I + 1-(2-cloro-6-propilimidazo[1,2-*b*]piridazin-3-ilsulfonil)-3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)urea (CAS RN 570415-88-2), y 5-(2,6-difluoro-benciloximetil)-5-metil-3-(3-metil-tiofén-2-il)-4,5-dihidro-isoxazol (CAS RN 403640-27-7) y compuesto de fórmula I + ZJ0273.

Los componentes de las mezclas del compuesto de fórmula I también pueden encontrarse en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, por ejemplo, en The Pesticide Manual, 12a Edición (BCPC), 2000.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también pueden utilizarse en combinación con protectores. Preferiblemente, en estas mezclas, el compuesto de la fórmula I es uno de los compuestos descritos en las Tablas 1 a 16 más adelante. Son especialmente consideradas las siguientes mezclas con protectores:

compuesto de fórmula I + cloquintocet-mexilo, compuesto de fórmula I + ácido cloquintocet y sales de los mismos, compuesto de fórmula I + ciprosulfamida, compuesto de fórmula I + fenclorazol-etilo, compuesto de fórmula I + ácido fenclorazol y sales de los mismos, compuesto de fórmula I + mefenpir-dietilo, compuesto de fórmula I + mefenpir diácido, compuesto de fórmula I + isoxadifén-etilo, compuesto de fórmula I + isoxadifen ácido, compuesto de fórmula I + furilazol, compuesto de fórmula I + isómero R de furilazol, compuesto de fórmula (I) + *N*-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida, compuesto de fórmula I + benoxacor, compuesto de fórmula I + diclormid, compuesto de fórmula I + AD-67, compuesto de fórmula I + oxabetrinil, compuesto de fórmula I + ciometrinil, compuesto de fórmula I + isómeros Z de ciometrinilo, compuesto de fórmula I + fenclorim, compuesto de fórmula I + ciprosulfamida, compuesto de fórmula I + anhídrido naftálico, compuesto de fórmula I + flurazol, compuesto de fórmula I + CL 304,415, compuesto de fórmula I + dicionón, compuesto de fórmula I + fluxofenim, compuesto de fórmula I + DKA-24, compuesto de fórmula I + R-29148 y compuesto de fórmula I + PPG-1292. También puede observarse un efecto protector para las mezclas compuesto de fórmula I + dimrón, compuesto de la fórmula I + MCPA, compuesto de la fórmula I + mecoprop y compuesto de la fórmula I + mecoprop-P.

Los protectores y herbicidas mencionados anteriormente se describen, por ejemplo, en The Pesticide Manual, Décimosegunda Edición, British Crop Protection Council, 2000. R-29148 se describe, por ejemplo por P.B. Goldsbrough *et al.*, Plant Physiology, (2002), Vol. 130 pp. 1497-1505 y referencias allí citadas, PPG-1292 se conoce del documento WO09211761 y *N*-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida se conoce del documento EP365484.

Se prefieren especialmente benoxacor, cloquintocet-mexilo, ciprosulfamida, mefenpir-dietil y *N*-(2-metoxibenzoil)-4-[(metilaminocarbonil)amino]bencenosulfonamida y es particularmente valioso cloquintocet-mexilo.

Comúnmente, la relación ponderal del herbicida de la fórmula I con el protector es 1:100 a 100:1, preferiblemente 1:10 a 10:1 y particularmente 1:5 a 5:1.

5 Las composiciones herbicidas de acuerdo con la invención son adecuadas para todos los métodos de aplicación habitual en agricultura, tales como, por ejemplo, aplicación pre-emergencia, aplicación post-emergencia y preparación de la semilla. Dependiendo del uso pretendido, los protectores pueden utilizarse para pretratar el material de semilla de la planta de cultivo (preparación de semillas o plántulas) o introducir en el suelo antes o después de sembrar y luego aplicar el compuesto de la fórmula I (sin proteger), opcionalmente en combinación con un co-herbicida. Sin embargo, también puede aplicarse solo o junto con el herbicida antes o después de la emergencia de las plantas. Por lo tanto, el tratamiento de las plantas o material de semillas con el protector puede, en principio, llevarse a cabo independientemente del momento de aplicación del herbicida. Generalmente se prefiere el tratamiento de la planta con aplicación simultánea de herbicida y protector (por ejemplo en forma de una mezcla en tanque). La tasa de aplicación del protector con relación al herbicida depende en gran medida del modo de aplicación. En el caso del tratamiento de campo, generalmente se aplican de 0,001 a 5,0 kg de protector/ha, preferiblemente de 0,001 a 0,5 kg de protector/ha. En el caso de la preparación de semillas, generalmente se aplican de 0,001 a 10 g de protector/kg de semilla, preferiblemente de 0,05 a 5 g de protector/kg de semilla y más preferiblemente de 0,05 a 2 g de protector/kg de semilla. Cuando se aplica el protector en forma líquida, impregnando las semillas, poco tiempo antes de su siembra, resulta ventajoso usar soluciones protectoras que contengan el ingrediente activo en una concentración de 1 a 10 000 ppm, preferiblemente de 100 a 1000 ppm.

20 Se prefiere aplicar el componente de mezcla del compuesto de fórmula I junto con uno de los protectores mencionados anteriormente.

25 En otro aspecto, la invención proporciona una composición herbicida que comprende una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de fórmula I, y opcionalmente un herbicida adicional como componente de mezcla para el compuesto de fórmula I, u opcionalmente un protector, o ambos.

30 Los componentes de las mezclas del compuesto de fórmula I también pueden encontrarse en forma de ésteres o sales, tal como se menciona, por ejemplo, en The Pesticide Manual, 12a Edición (BCPC), 2000.

35 En las mezclas de compuestos de fórmula I mencionadas anteriormente, en particular un compuesto seleccionado de dichas Tablas 1 a 16, con otros insecticidas, fungicidas, herbicidas, protectores, adyuvantes y similares, la relación de la mezcla puede variar ampliamente y será, preferiblemente, de 100:1 a 1:6000, especialmente 50:1 a 1:50, más especialmente 20:1 a 1:20, aun más especialmente 10:1 a 1:10. Se entiende que estas relaciones de mezcla incluyen, por un lado, relaciones en peso y además, por otro lado, relaciones molares.

La mezclas pueden utilizarse de manera ventajosa en las formulaciones mencionadas anteriormente (en cuyo caso "ingrediente activo" se refiere a la mezcla de compuesto de fórmula I con el componente de mezcla).

40 Algunas mezclas pueden incluir ingredientes activos con propiedades físicas, químicas o biológicas significativamente diferentes como, por ejemplo, que no se presten fácilmente para el mismo tipo de formulación convencional. En estas circunstancias se pueden preparar otros tipos de formulaciones. Por ejemplo, cuando un ingrediente activo es un sólido insoluble en agua y el otro un líquido insoluble en agua, igualmente puede ser posible dispersar cada ingrediente activo en la misma fase acuosa continua mediante la dispersión del ingrediente activo sólido en forma de suspensión (mediante el uso de una preparación análoga a la de un SC) pero mediante la dispersión del ingrediente activo líquido como emulsión (mediante el uso de una preparación análoga a la de una EW). La composición resultante es una formulación de suspoemulsión (SE).

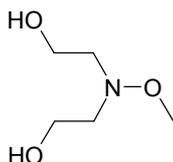
50 Las mezclas que comprenden un compuesto de fórmula I seleccionado de las Tablas 1 a 16 y uno o más ingredientes activos como se describió anteriormente pueden aplicarse, por ejemplo, en una forma simple "premezclada", en una mezcla en aerosol combinada compuesta por formulaciones separadas de los componentes del ingrediente activo simples, tal como una "mezcla en tanque", y en un uso combinado de los ingredientes activos simples cuando se aplican de forma secuencial, es decir, uno detrás del otro con un intervalo razonablemente corto, tal como algunas horas o días. El orden de aplicación de los compuestos de fórmula I seleccionados de las Tablas 1 a 16 y los ingredientes activos tal como se describe anteriormente no es esencial para la puesta en práctica de la presente invención.

60 La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos de preparación. Los datos de H-NMR de ciertos compuestos de esta invención muestran el ensanchamiento de la línea a temperatura ambiente, lo que sugiere la existencia de isómeros de conformación plural debido a, por ejemplo, tautomerismo ceto-enólico, rotación impedida, inversión de anillo en el resto [1,2,5]triazepano o inversión de nitrógeno en el centro N-OR de [1,2,5]triazepano. Por lo tanto, las señales anchas se marcaron con 'br'.

Los análisis por GC-MS se llevaron a cabo en un instrumento Thermo Electron en donde un cromatógrafo de gases TRACE GC ULTRA (equipado con una columna Zebron Phenomenex ZB-5ms) se conectó a un espectrómetro de masas DSQ que caracterizó los compuestos por ionización química en modo de ión positivo (CI+) utilizando metano como gas reactivo.

5 EJEMPLO 1: Preparación de éster de 3-metoxi-9-oxo-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-2,3,4,5-tetrahidro-1H,9H-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepin-7-ilo de ácido 2,2-dimetil-propiónico(compuesto P1.1)

10 Etapa 1: Preparación de 2-[(2-Hidroxi-etil)-metoxi-amino]-etanol

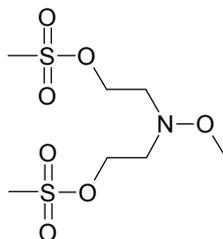


15 A una solución acuosa de O-metil-hidroxilamina clorhidrato (41,8 g, 40% p/p en agua, 200,2 mmol) en un recipiente de reacción equipado con un condensador de reflujo de hielo seco ajustado a -30°C con un criostato y con un embudo de adición de pared doble enfriado con hielo se agregó hidróxido de sodio (8,0 g, 200,0 mmol) a 0°C lentamente en porciones. La cantidad necesaria de óxido de etileno (oxirano, 21,8 ml, 19,4 g, 440 mmol) se condensó de un cilindro de gas en una trampa de hielo seco, se transfirió al embudo de adición enfriado y se agregó lentamente a la mezcla de reacción durante 50 minutos bajo enfriamiento para mantener la temperatura bajo control y para permitir un reflujo leve de oxirano durante la adición. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas, la mezcla se trató con más óxido de etileno (5 ml, 4,45 g, 101 mmol) y se agitó adicionalmente a temperatura ambiente durante 4,5 horas. Se evaporó agua en gran medida al vacío y el residuo se sometió a destilación a presión reducida. Rendimiento: 24,4 g de 2-[(2-hidroxi-etil)-metoxi-amino]-etanol como un aceite incoloro, pe 110-120°C/8 mbar.

20 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2,87 (t, 4H), 3,26 (br s, 2H), 3,59 (s, 3H), 3,73 (m, 4H) ppm.

25 ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 58,7, 60,6, 61,5 ppm.

Etapa 2: Preparación de éster 2-[(2-metanosulfoniloxi-etil)-metoxi-amino]-etílico de ácido metanosulfónico



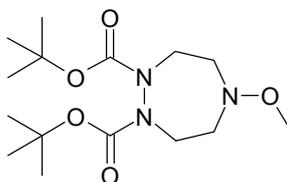
30 A una solución de 2-[(2-hidroxi-etil)-metoxi-amino]-etanol (20,0 g, 148,0 mmol) y trietilamina (41,3 ml, 30,0 g, 296,3 mmol) en tetrahidrofurano (855 ml) bajo argón se agregó cloruro de metanosulfonilo (25,2 ml, 37,3 g, 325,6 mmol) por goteo, manteniendo la temperatura por debajo de 20°C con un baño de hielo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas, el precipitado resultante se retiró por filtración y el filtrado se concentró. El residuo se diluyó con acetato de etilo, se lavó con agua, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró. Rendimiento: 40,0 g de éster 2-[(2-metanosulfoniloxi-etil)-metoxi-amino]-etílico de ácido metanosulfónico como un aceite amarillo claro, este material se utilizó sin purificación adicional.

35 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3,06 (s, 6H), 3,07 (t, 4H), 3,58 (s, 3H), 4,38 (t, 4H) ppm.

40 ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 37,5, 57,3, 61,7, 66,3 ppm.

GC-MS (CI+): 292 (M+H)⁺; TR = 7,20 min

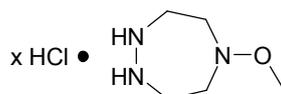
Etapa 3: Preparación de éster di-terc-butílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1,2-dicarboxílico (compuesto P4.1)



A una solución de N,N'-di-terc-Butil hidrazinadicarboxilato (1,2-bis-Boc-hidrazina, 8,0 g, 34,4 mmol) y éster 2-[(2-metanosulfoniloxi-etil)-metoxi-amino]-etilico de ácido metanosulfónico (10,0 g, 34,3 mmol) en tolueno (100 ml) se agregó hidróxido de sodio acuoso (50 ml, 30% NaOH p/p en agua) y luego bromuro de tetra-butilamonio (332 mg, 1,03 mmol) y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante una hora. Después de enfriar, las capas se separaron, la fase orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó. Rendimiento: 11,2 g de éster di-terc-butílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1,2-dicarboxílico (compuesto P4.1) como un aceite amarillo, este material se utilizó sin purificación adicional.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1,44 (s, 18H), 2,82-3,27 (m, 6H), 3,50 (s, 3H), 3,83-4,07 (m, 2H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 28,2, 45,7, 55,9, 59,6, 80,7, 154,2 ppm (mezcla de rotámeros/confórmeros, isómero principal informado).

Etapa 4: Preparación de sal clorhidrato de 5-metoxi-[1,2,5]triazepano (compuesto P4.2)

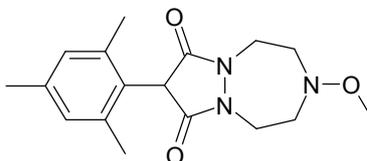


Una solución de éster di-terc-butílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1,2-dicarboxílico en éter dietílico se trató con cloruro de hidrógeno gaseoso para generar un precipitado blanco. El sólido se filtró, se lavó con éter dietílico y se secó para proporcionar sal clorhidrato de éster di-terc-butílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1,2-dicarboxílico. A una suspensión de sal clorhidrato de éster di-terc-butílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1,2-dicarboxílico (2,5 g, 6,8 mmol) en acetato de etilo (10 ml) se agregó una solución de cloruro de hidrógeno en 1,4-dioxano (4 M, 9 ml, 36,0 mmol) a temperatura ambiente por goteo. La mezcla de reacción se calentó a 90°C durante una hora, el disolvente se evaporó, el residuo se lavó con éter dietílico y se secó al vacío. Rendimiento: 1,4 g de sal clorhidrato de 5-metoxi-[1,2,5]triazepano (compuesto P4.2) como un sólido amarillento, este material se utilizó sin purificación adicional.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ 3,13-3,24 (m, 8H), 3,44 (s, 3H), 8,45 (br s, ~5H) ppm.

GC-MS (CI+): 132 (M+H)⁺; TR = 2,92 min (base libre)

Etapa 5: Preparación de 3-Metoxi-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-tetrahydro-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto P2.1)

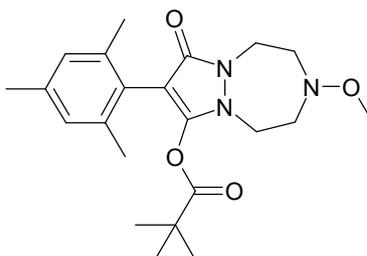


Una suspensión desgasificada de sal clorhidrato de 5-metoxi-[1,2,5]triazepano (350 mg, 1,71 mmol) y trietilamina (1,0 ml, 726 mg, 7,17 mmol) en xileno (8 ml) se agitó bajo argón a 60°C durante una hora. Después de agregar más éster dietílico de ácido 2-(2,4,6-trimetil-fenil)-malónico (482 mg, 1,73 mmol), la mezcla de reacción se calentó a 150°C (temperatura de baño de aceite) durante 18 horas. La mezcla de reacción enfriada se vertió en hielo, el pH se volvió alcalino mediante adición de hidróxido de sodio acuoso 5N, la capa acuosa se extrajo dos veces con acetato de etilo y las capas orgánicas combinadas se descartaron. La fase alcalina acuosa se acidificó enfriando hasta alcanzar pH 2-3 mediante adición de una solución de HCl 4N y el producto se extrajo completamente con diclorometano. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron al vacío. El protocolo de elaboración de acidificación de base se repite una segunda vez. Rendimiento: 24 mg de 3-metoxi-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-tetrahydro-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto P2.1) como un sólido beige.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 2,03 (s, 3H), 2,24 (s, 3H), 2,39 (s, 3H), 3,15-3,24 (m, 2H), 3,30-3,43 (m, 2H), 3,58 (s, 3H), 3,97-4,09 (m, 2H), 4,17-4,29 (m, 2H), 4,68 (s, 1H), 6,82 (s, 1H), 6,92 (s, 1H) ppm.

LC/MS (ES+): 318 (M+H)⁺

Etapa 6: Preparación de éster de 3-metoxi-9-oxo-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-2,3,4,5-tetrahydro-1H,9H-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepin-7-ilo de ácido 2,2-dimetil-propiónico (compuesto del título P1.1)

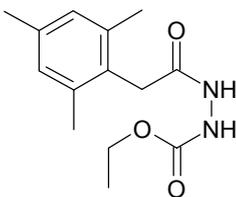


5 A una solución de 3-metoxi-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-tetrahidro-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (162 mg, 0,51 mmol), trietilamina (0,107 ml, 78 mg, 0,77 mmol) y una solución catalítica de 4-dimetilaminopiridina en tetrahidrofurano (4 ml) a 0°C se agregó por goteo cloruro de 2,2-dimetil-propionilo (cloruro de pivaloilo, 0,082 ml, 80 mg, 0,67 mmol). La suspensión se agitó a 0°C durante 45 minutos, el disolvente se evaporó y el residuo se diluyó con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con agua y salmuera, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró. Rendimiento: 160 mg de éster de 3-metoxi-9-oxo-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-2,3,4,5-tetrahidro-1H,9H-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepin-7-ilo de ácido 2,2-dimetil-propiónico (compuesto del título P1.1) como un sólido blanzuzco, pf 147-148°C.

10 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1,03 (s, 9H), 2,15 (s, 6H), 2,23 (s, 3H), 3,19-3,22 (m, 2H), 3,25-3,27 (m, 2H), 3,54 (s, 3H), 3,84-3,94 (m, 2H), 4,23-4,32 (m, 2H), 6,82 (s, 2H) ppm.
LC/MS (ES⁺): 402 (M+H)⁺; TR = 1,79 min

15 EJEMPLO 2: Preparación de Éster de 3-metoxi-9-oxo-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-2,3,4,5-tetrahidro-1H,9H-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepin-7-ilo de éster etílico de ácido carbónico (compuesto P1.2)

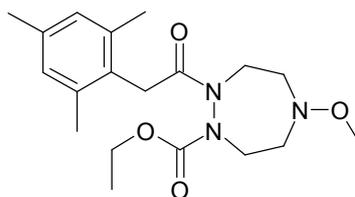
Etapa 1: Preparación de éster etílico de ácido N'-[2-(2,4,6-Trimetil-fenil)-acetil]-hidrazinacarboxílico



20 A una solución de éster etílico de ácido hidrazinacarboxílico (carbazato de etilo, 32,8 g, 314,9 mmol) y trietilamina (44,1 ml, 32,0 g, 316,4 mmol) en tetrahidrofurano (1000 ml) a 0°C se agregó cloruro de (2,4,6-trimetil-fenil)-acetilo (62,0 g, 315,2 mmol) por goteo. La suspensión espesa se agitó a temperatura ambiente durante una hora y el disolvente se evaporó. El residuo se suspendió en una mezcla de t-butilmetil éter (500 ml) y agua (500 ml), se agitó, se filtró y el sólido se lavó con pequeñas porciones de agua y t-butilmetil éter. El sólido se secó al vacío sobre pentóxido de fósforo a 40°C. Rendimiento: 78,4 g de éster etílico de ácido N'-[2-(2,4,6-Trimetil-fenil)-acetil]-hidrazinacarboxílico como un sólido blanco, pf 184-186°C.

25 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1,25 (t, J = 7,1 Hz, 3H), 2,27 (s, 3H), 2,31 (s, 6H), 3,66 (s, 2H), 4,16 (q, J = 7,1 Hz, 2H), 6,47 (br s, 1H), 6,91 (s, 2H), 6,96 (br s, 1H) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 14,3, 20,1, 20,9, 35,5, 62,2, 127,2, 129,4, 137,3, 137,4, 156,3, 170,4 ppm.
LC/MS (ES⁺): 265 (M+H)⁺, 287 (M+Na)⁺; TR = 1,19 min

35 Etapa 2: Preparación de éster etílico de ácido 5-metoxi-2-[2-(2,4,6-trimetil-fenil)-acetil]-[1,2,5]triazepano-1-carboxílico (compuesto P3.1)



40 A una suspensión vigorosamente agitada de éster etílico de ácido N'-[2-(2,4,6-Trimetil-fenil)-acetil]-hidrazinacarboxílico (4,22 g, 15,96 mmol) en tolueno (80 ml) se agregó hidróxido de sodio acuoso (12 ml, 30% NaOH p/p en agua) y bromuro de tetra-butilamonio (160 mg, 0,48 mmol) a temperatura ambiente y luego éster 2-[(2-metanosulfoniloxi-etil)-metoxi-amino]-etílico de ácido metanosulfónico (4,66 g, 16,00 mmol) por goteo durante

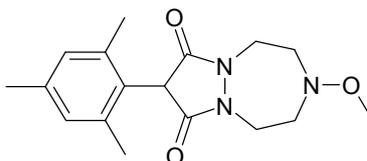
15 minutos a 65°C. La mezcla de reacción se calentó a 65°C durante 6,5 horas. Después de enfriar, las capas se separaron, la fase orgánica se evaporó, el residuo se disolvió en acetato de etilo, se lavó con agua, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (ciclohexano/acetato de etilo/diclorometano 5:4:1). Rendimiento: 2,6 g de éster etílico de ácido 5-metoxi-2-[2-(2,4,6-trimetil-fenil)-acetil]-[1,2,5]triazepano-1-carboxílico (compuesto P3.1) como un aceite incoloro.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1,32 (t, 3H), 2,18 (s, 6H), 2,24 (s, 3H), 2,85-3,24 (m, 6H), 3,50 (s, 3H), 3,59 (s, 2H), 3,92-3,97 (m, 2H), 4,24 (q, 2H), 6,85 (s, 2H) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 14,3, 20,2, 20,9, 33,4, 45,2, 47,5, 54,9, 59,7, 62,9, 128,9, 136,2, 136,8, 155,6, 172,2 ppm.

LC/MS (ES+): 364 (M+H)⁺; TR = 1,80 min

Etapa 3: Preparación de 3-Metoxi-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-tetrahydro-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto P2.1)

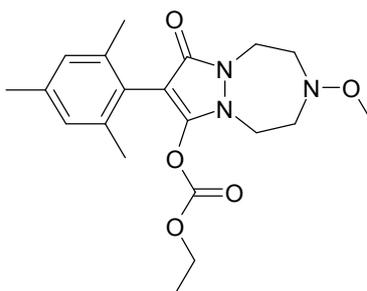


A una solución de éster etílico de ácido 5-metoxi-2-[2-(2,4,6-trimetil-fenil)-acetil]-[1,2,5]triazepano-1-carboxílico (1,035 g, 2,85 mmol) en dimetilformamida absoluta (12 ml) a temperatura ambiente en un matraz secado con llama bajo argón se agregó terc-butóxido de potasio (479 mg, 4,27 mmol; pesado bajo atmósfera de argón) en tres porciones. La mezcla de reacción se agitó durante 1,5 horas, se vertió en hielo, la capa acuosa se extrajo dos veces con acetato de etilo y las capas orgánicas combinadas se descartaron. La fase alcalina acuosa se acidificó enfriando hasta alcanzar pH 2-3 mediante adición de una solución 1N de HCl y el producto se extrajo completamente con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron al vacío. Rendimiento: 500 mg de 3-metoxi-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-tetrahydro-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto P2.1) como un sólido con una pureza de 91% según LC-MS. Este material (120 mg) se trituró en éter dietílico, se filtró y se secó para proporcionar 110 mg de producto limpio, pf 229-230°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2,03 (s, 3H), 2,24 (s, 3H), 2,39 (s, 3H), 3,15-3,24 (m, 2H), 3,30-3,43 (m, 2H), 3,58 (s, 3H), 3,97-4,09 (m, 2H), 4,17-4,29 (m, 2H), 4,68 (s, 1H), 6,82 (s, 1H), 6,92 (s, 1H) ppm.

LC/MS (ES+): 318 (M+H)⁺; TR = 1,44 min

Etapa 4: Preparación de éster de 3-metoxi-9-oxo-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-2,3,4,5-tetrahydro-1H,9H-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepin-7-ilo de éster etílico de ácido carbónico (compuesto del título P1.2)



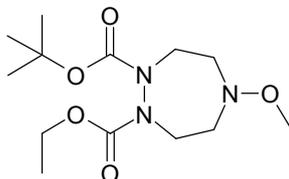
A una solución de 3-metoxi-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-tetrahydro-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (106 mg, 0,33 mmol), trietilamina (0,070 ml, 51 mg, 0,50 mmol) y una solución catalítica de 4-dimetilaminopiridina en tetrahydrofurano (2 ml) a 0°C se agregó cloroformato de etilo (0,035 ml, 40 mg, 0,37 mmol) por goteo. La suspensión se agitó a 0°C durante 20 minutos, se trató con más trietilamina (0,070 ml, 51 mg, 0,50 mmol) y cloroformato de etilo (0,035 ml, 40 mg, 0,37 mmol) por goteo y se agitó adicionalmente a 0°C durante 10 minutos. El disolvente se evaporó, el residuo se diluyó con acetato de etilo, la fase orgánica se lavó con agua y salmuera, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró. El residuo gomoso se trituró en ciclohexano y éter dietílico, se agitó a temperatura ambiente, se filtró y se secó. Rendimiento: 100 mg de éster de 3-metoxi-9-oxo-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-2,3,4,5-tetrahydro-1H,9H-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepin-7-ilo de éster etílico de ácido carbónico (compuesto del título P1.2) como un sólido amarillo claro.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1,18 (t, 3H), 2,16 (s, 6H), 2,26 (s, 3H), 3,16-3,23 (m, 2H), 3,23-3,29 (m, 2H), 3,55 (s, 3H), 3,93-4,02 (m, 2H), 4,13 (q, 2H), 4,21-4,29 (m, 2H), 6,87 (s, 2H) ppm.

LC/MS (ES+): 390 (M+H)⁺; TR = 1,63 min

EJEMPLO 3: Preparación de 8-(2,5-Dimetil-fenil)-3-metoxi-tetrahidro-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto P2.4)

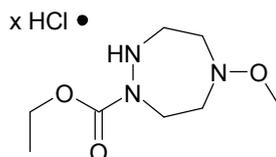
- 5 Etapa 1: Preparación de éster 2-etílico de éster 1-terc-butílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1,2-dicarboxílico (compuesto P4.3)



- 10 Una solución de éster etílico de ácido N'-terc-butil-oxi-carbonil-hidrazinacarboxílico (30,0 g, 146,9 mmol) en dimetilformamida (100 ml) se agregó por goteo durante 30 minutos a una suspensión agitada de hidruro de sodio (15,14 g, 55% p/p dispersión en aceite mineral, 347,0 mmol) en dimetilformamida (250 ml) a 0-5°C bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó a 5°C durante 30 minutos, se dejó entibiar hasta alcanzar temperatura ambiente y a continuación se calentó hasta alcanzar 40-50°C para que el desprendimiento de hidrógeno se completara (¡precaución!). Una solución de éster 2-[(2-metanosulfonyloxi-etil)-metoxi-amino]-etílico de ácido metanosulfónico (44,94 g, 154,2 mmol) en dimetilformamida (150 ml) luego se agregó por goteo durante 45 minutos a 0-5°C. La mezcla de reacción se agitó a 0°C durante 30 minutos, se dejó entibiar hasta alcanzar temperatura ambiente y a continuación se calentó hasta alcanzar 65°C durante 6 horas (¡precaución!, se observó más desprendimiento de hidrógeno durante el calentamiento inicial). La mezcla enfriada se vertió en hielo (500 g), se diluyó con acetato de etilo (300 ml) y la fase acuosa se saturó con cloruro de sodio. Las capas se separaron, la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (5x 200 ml), las capas orgánicas combinadas se lavaron dos veces con salmuera (100 ml), se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (ciclohexano/acetato de etilo 20:1 a 4:1). Rendimiento: 32,6 g de éster 2-etílico de éster 1-terc-butílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1,2-dicarboxílico (compuesto P4.3) como un aceite amarillento claro.

- 25 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD): δ 1,19-1,35 (m, 3H), 1,40-1,54 (m, 9H), 2,89-3,38 (br m, 6H), 3,50 (s, 3H), 3,90-4,04 (m, 2H), 4,09-4,26 (m, 2H) ppm.
LC/MS (ES+): 326 (M+Na)⁺; TR = 1,58 min

- 30 Etapa 2: Preparación de sal clorhidrato de éster etílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1-carboxílico (compuesto P4.4) y su base libre éster etílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1-carboxílico (compuesto P4.5)



- 35 A una solución de éster 2-etílico de éster 1-terc-butílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1,2-dicarboxílico (10,0 g, 32,96 mmol) en éter dietílico (100 ml) bajo argón se agregó solución de cloruro de hidrógeno 2 M en éter dietílico (160 ml, 320 mmol) por goteo a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche formando una suspensión. El disolvente se evaporó, el residuo se solubilizó en metanol absoluto (100 ml) y se concentró hasta secarse. El producto se cristalizó con éter dietílico bajo argón para proporcionar un sólido blanco amorfo. Rendimiento: 8,2 g de sal clorhidrato de éster etílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1-carboxílico (compuesto P4.4) como un sólido higroscópico.

- 40 ¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ 1,35 (t, J = 7,1 Hz, 3H), 3,53 (br m, 2H), 3,72 (br m, 2H), 3,77 (s, 3H), 3,82 (br m, 2H), 4,06 (m, 2H), 4,34 (q, J = 7,1 Hz, 2H) ppm.
¹³C-NMR (101 MHz, CD₃OD): δ 14,8, 43,6, 44,6, 52,9, 56,7, 60,7, 65,6, 155,4 ppm.

- 45 LC/MS (ES+): 204 (M+H)⁺; TR = 1,03 min (base libre)

- El protocolo precedente, comenzando con éster 2-etílico de éster 1-terc-butílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1,2-dicarboxílico (7,0 g, 23,07 mmol) en éter dietílico (100 ml) se trató bajo argón con solución de cloruro de hidrógeno 2 M en éter dietílico (160 ml, 320 mmol), proporcionando sal clorhidrato de éster etílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1-carboxílico (6,1 g) como un sólido higroscópico. Este material se disolvió en agua (20 ml) y el pH se volvió alcalino mediante adición cuidadosa de carbonato de sodio sólido bajo enfriamiento (temperatura mantenida por debajo de 15°C). La fase acuosa se extrajo con éter dietílico (3x 50 ml), las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de magnesio y se concentraron.

- 50

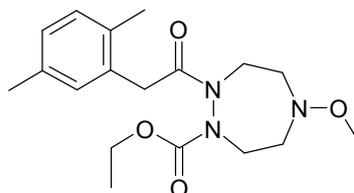
Rendimiento: 4,0 g de éster etílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1-carboxílico (compuesto P4.5) como un aceite viscoso amarillo claro.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1,29 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H), 3,03 (m, 4H), 3,21 (t, $J = 5,8$ Hz, 2H), 3,52 (s, 3H), 3,62 (t, $J = 5,8$ Hz, 2H), 4,18 (q, $J = 7,1$ Hz, 2H), 4,75 (br s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ 14,5, 45,6, 48,0, 55,9, 58,5, 59,2, 61,6, 155,9 ppm.

LC/MS (ES⁺): 204 (M+H)⁺; TR = 1,03 min

Etapa 3: Preparación de éster etílico de ácido 2-[2-(2,5-Dimetil-fenil)-acetil]-5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1-carboxílico (compuesto P3.3)

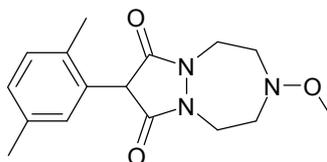


A una solución de sal clorhidrato de éster etílico de ácido 5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1-carboxílico (1,33 g, 4,84 mmol), trietilamina (1,68 ml, 1,22 g, 12,07 mmol) y una solución catalítica de 4-dimetilaminopiridina en tetrahydrofurano (20 ml) a 0-5°C se agregó una solución de (2,5-dimetil-fenil)-cloruro de acetilo (0,93 g, 5,09 mmol) en tetrahydrofurano (5 ml) por goteo. La suspensión se agitó a 0-5°C durante una hora y a temperatura ambiente durante 4 horas. El disolvente se evaporó, el residuo se diluyó con acetato de etilo (50 ml) y agua (20 ml), las capas se separaron y la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (2x 25 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con agua (2x 20 ml) y salmuera (20 ml), se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (ciclohexano/acetato de etilo 2:1). Rendimiento: 1,1 g de éster etílico de ácido 2-[2-(2,5-Dimetil-fenil)-acetil]-5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1-carboxílico (compuesto P3.3) como un aceite viscoso.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD): δ 1,14-1,39 (br m, 3H), 2,18 (s, 3H), 2,26 (s, 3H), 2,83-3,09 (br m, 4H), 3,13-3,32 (br m, 2H), 3,48 (s, 3H), 3,62 (br s, 2H), 3,78-4,32 (br m, señales que se superponen, total 4H), 6,91 (s, 1H), 6,95 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,03 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H) ppm.

LC/MS (ES⁺): 350 (M+H)⁺; TR = 1,71 min

Etapa 4: Preparación de 8-(2,5-Dimetil-fenil)-3-metoxi-tetrahydro-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto del título P2.4)

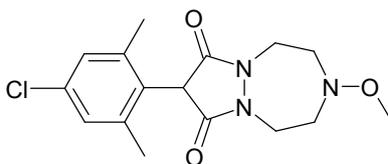


A una solución de éster etílico de ácido 2-[2-(2,5-Dimetil-fenil)-acetil]-5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1-carboxílico (800 mg, 2,29 mmol) en dimetilformamida absoluta (10 ml) a 10°C se agregó metóxido de sodio (371 mg, 6,87 mmol) en una porción y se continuó agitando a 10°C durante 30 minutos, luego a temperatura ambiente durante dos horas. El disolvente se evaporó al vacío, el residuo se diluyó en agua fría (10 ml), se acidificó hasta alcanzar pH 5 con HCl 2N y se extrajo completamente con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera (3x 15 ml), se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se trituró con éter dietílico, se filtró, se lavó con éter frío y se secó al vacío. Rendimiento: 450 mg de 8-(2,5-dimetil-fenil)-3-metoxi-tetrahydro-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto del título P2.4) como un sólido blancuzco, pf 167-169°C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 2,28 (s, 3H), 2,31 (s, 3H), 3,16-3,34 (m, 4H), 3,54 (s, 3H), 3,98-4,20 (m, 4H), 4,41 (s, 1H), 6,84 (s, 1H), 7,03 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,10 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H) ppm.

LC/MS (ES⁺): 304 (M+H)⁺; TR = 1,38 min

EJEMPLO 4: Preparación de 8-(4-Cloro-2,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-tetrahydro-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto P2.2)

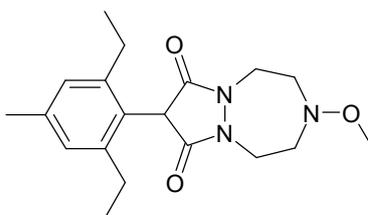


5 Una suspensión desgasificada de sal clorhidrato de 5-metoxi-[1,2,5]triazepano (100 mg, 0,49 mmol) y trietilamina (0,33 ml, 207 mg, 2,05 mmol) en xileno (2,5 ml) se agitó bajo argón a 60°C durante 30 minutos en un vial de microondas. Después de agregar más 2-(4-cloro-2,6-dimetil-fenil)-malonamida (120 mg, 0,50 mmol), el vial se tapó y se irradió dos veces con microondas a 180°C durante 10 minutos. El sólido depositado en la pared del vial se disolvió en diclorometano, el disolvente se evaporó, el residuo oleoso se disolvió en hidróxido de sodio acuoso 5N, la capa acuosa se extrajo con acetato de etilo (3x) y las capas orgánicas combinadas se descartaron. La fase alcalina acuosa se acidificó enfriando hasta alcanzar pH 2-3 mediante adición de una solución de HCl 4N y el producto se extrajo completamente con diclorometano. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron al vacío. Rendimiento: 10 mg de 8-(4-cloro-2,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-tetrahidropirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto P2.2) como un sólido beige.

10 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 2,06 (s, 3H), 2,40 (s, 3H), 3,11-3,19 (m, 2H), 3,29-3,38 (m, 2H), 3,54 (s, 3H), 3,96-4,09 (m, 2H), 4,13-4,26 (m, 2H), 4,66 (s, 1H), 7,02 (s, 1H), 7,11 (s, 1H) ppm.

15 LC/MS (ES⁺): 338/340 (M+H)⁺; TR = 1,54 min

EJEMPLO 5: Preparación de 8-(2,6-Dietil-4-metil-fenil)-3-metoxi-tetrahidropirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto P2.3)

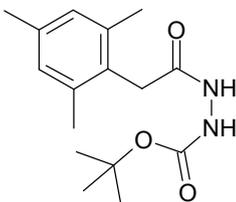


20 Una solución desgasificada en un vial de microondas de 5-metoxi-[1,2,5]triazepano (base libre, 50 mg, 0,38 mmol) y 2-(2,6-dietil-4-metil-fenil)-malonamida (95 mg, 0,38 mmol) en 1,2-dicloroetano (2,5 ml) bajo argón se irradió con microondas a 180°C durante 5 minutos. El disolvente se evaporó, el residuo se disolvió en hidróxido de sodio acuoso 5N, la capa acuosa se extrajo dos veces con acetato de etilo y las capas orgánicas combinadas se descartaron. La fase alcalina acuosa se acidificó enfriando hasta alcanzar pH 2-3 mediante adición de una solución de HCl 4N y el producto se extrajo completamente con diclorometano. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron al vacío. Rendimiento: 20 mg de 8-(2,6-dietil-4-metil-fenil)-3-metoxi-tetrahidropirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto P2.3) como un sólido tostado.

25 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1,17 (t, 3H), 1,24 (t, 3H), 2,22 (q, 2H), 2,29 (s, 3H), 2,68 (q, 2H), 3,07-3,13 (m, 2H), 3,36-3,41 (m, 2H), 3,55 (s, 3H), 3,92-4,05 (m, 2H), 4,20-4,31 (m, 2H), 4,67 (s, 1H), 6,90 (s, 1H), 6,92 (s, 1H) ppm.

30 LC/MS (ES⁺): 344 (M-H)⁺; TR = 1,68 min

EJEMPLO 6: Preparación de éster terc-butílico de ácido N'-[2-(2,4,6-Trimetil-fenil)-acetil]-hidrazinacarboxílico



35 Se preparó de forma análoga al Ejemplo 2, etapa 1 a partir de éster terc-butílico de ácido hidrazinacarboxílico (carbazato de terc-butilo) y cloruro de (2,4,6-trimetil-fenil)-acetilo.

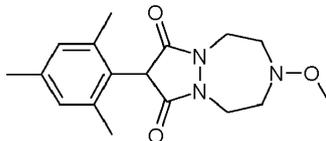
40 Éster terc-butílico de ácido N'-[2-(2,4,6-Trimetil-fenil)-acetil]-hidrazinacarboxílico como un sólido blanco, pf 138-140°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1,44 (s, 9H), 2,27 (s, 3H), 2,31 (s, 6H), 3,65 (s, 2H), 6,35 (br s, 1H), 6,90 (s, 2H), 6,98 (br s, 1H) ppm. ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ 20,1, 20,8, 28,0, 35,4, 81,6, 127,4, 129,3, 137,2, 137,3, 155,2, 170,1 ppm.

45 LC/MS (ES⁺): 315 (M+Na)⁺; TR = 1,45 min

EJEMPLO 7: Preparación de 3-Metoxi-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-tetrahidro-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto P2.1)

5

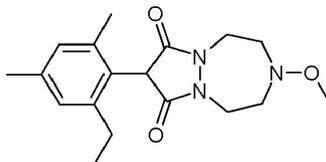


A una suspensión desgasificada de la sal clorhidrato de 5-metoxi-[1,2,5]triazepano (408 mg, 2,0 mmol) y trietilamina (1,115 ml, 810 mg, 8,0 mmol) en éter dietílico (1,0 ml) a 0-5°C se añadió una solución de 2-(clorocarbonil)-2-mesitilceteno [preparado de acuerdo con el método de Nakanishi: S. Nakanishi, K. Butler, Org. Prep. Proced. Int. 7, 155-158 (1975)] (891 mg, 4,0 mmol) en éter dietílico (1,0 ml) gota a gota. La suspensión se agitó a 0-5°C durante 30 minutos y a temperatura ambiente durante toda la noche. La mezcla de reacción se vertió sobre agua (5 ml), el pH se hizo alcalino (pH 14) añadiendo hidróxido de sodio acuoso, la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo (3x 10 ml) y las fases orgánicas combinadas se descartaron. La fase alcalina acuosa se acidificó con enfriamiento hasta un pH de 5 mediante la adición de una solución de HCl 4N y el producto se extrajo completamente con acetato de etilo (3x 20 ml) y diclorometano (3x 20 ml). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (gradiente de acetato de etilo/ciclohexano 5:1 → acetato de etilo). Rendimiento: 70 mg de 3-metoxi-8-(2,4,6-trimetil-fenil)-tetrahidro-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto P2.1) como un sólido de color beige pálido, pf 227-229°C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) concuerda con los datos espectrales descritos previamente (véase el Ejemplo 2, paso 3).

LC/MS (ES⁺): 318 (M+H)⁺

25 EJEMPLO 8: Preparación de 8-(2-Etil-4,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-tetrahidropirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto P2.14)



30 A una solución del éster etílico del ácido 2-[2-(2-etil-4,6-dimetil-fenil)-acetil]-5-metoxi-[1,2,5]triazepano-1-carboxílico (550 mg, 1,46 mmol) en dimetilformamida absoluta (5 ml) a 80°C se añadió metóxido de sodio (240 mg, 4,44 mmol) en una porción y se continuó agitando a 80°C durante 20 minutos. La mezcla de reacción enfriada se vertió sobre hielo, la fase alcalina acuosa se acidificó hasta un pH de 5 mediante la adición de una solución de HCl 6 N, la suspensión resultante se filtró, el sólido obtenido se disolvió en diclorometano, la fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio y se concentró al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía en gel de sílice (acetato de etilo/metanol 20:1). Rendimiento: 220 mg de 8-(2-etil-4,6-dimetil-fenil)-3-metoxi-tetrahidro-pirazolo[1,2-a][1,2,5]triazepina-7,9-diona (compuesto P2.14) como un sólido de color marrón pálido, pf 213-215°C.

LC/MS (ES⁺): 332 (M+H)⁺; TR = 1,54 min

40 Los compuestos de la fórmula I de la Tabla P1, compuestos de la fórmula II de la Tabla P2 e intermediarios descritos en las Tablas P3-P4 pueden prepararse mediante procedimientos análogos. Se utilizó cualquiera de los siguientes métodos de LC-MS para caracterizar los compuestos:

Método A

45 **MS:** espectrómetro de masas ZQ de Waters (Espectrómetro de masas cuadrupolo simple); Método de ionización: Electropulverización; Polaridad: iones positivos/negativos; Capilar (kV) 3,00, Cono (V) 30,00, Extractor (V) 2,00, Temperatura de fuente (°C) 100, Temperatura de desolvatación (°C) 250, Flujo de gas del cono (L/Hr) 50, Flujo de gas de desolvatación (L/Hr) 400; Rango de masa: 150 a 1000 o 100 a 900 Da.

50 **LC:** HPLC HP 1100 de Agilent: desgasificador de disolvente, bomba cuaternaria (ZCQ) / bomba binaria (ZDQ), compartimiento de columna calentado y detector de arreglo de diodos. Columna: Phenomenex Gemini C18, 3 μm tamaño de partícula, 110 Angström, 30 x 3 mm, Temp: 60°C; Intervalo de longitud de onda de DAD (nm): 200 a 500; Disolvente gradiente: A = agua + 0,05% v/v HCOOH, B= Acetonitrilo/Metanol (4:1, v/v) + 0,04% v/v HCOOH.

Tiempo (min)	A%	B%	Flujo (ml/min)
0,00	95,0	5,0	1,700

ES 2 621 983 T3

2,00	0,0	100,0	1,700
2,80	0,0	100,0	1,700
2,90	95,0	5,0	1,700
3,00	95,0	5,0	1,700

5

Método B

MS: Espectrómetro de masas ZMD de Waters (Espectrómetro de masas cuadrupolo simple) ; Método de ionización: Electropulverización; Polaridad: iones positivos/negativos; Capilar (kV) 3,80, Cono (V) 30,00, Extractor (V) 3,00, Temperatura de fuente (°C) 150, Temperatura de desolvatación (°C) 350, Flujo de gas del cono (L/Hr) APAGADO, Flujo de gas de desolvatación (L/Hr) 600; Rango de masa: 150 a 1000 (100 a 1500 para masa baja) o 100 a 900 Da.

10

LC: HPLC HP 1100 de Agilent: Desgasificador de disolvente, bomba binaria, compartimiento de columna calentado y detector de arreglo de diodos. Columna: Phenomenex Gemini C18, 3 µm tamaño de partícula, 110 Angström, 30 x 3 mm, Temp: 60°C; Intervalo de longitud de onda de DAD (nm): 200 a 500; Disolvente gradiente: A = agua + 0,05% v/v HCOOH, B= Acetonitrilo/Metanol (4:1, v:v) + 0,04% v/v HCOOH.

15

Tiempo (min)	A%	B%	Flujo (ml/min)
0,00	95,0	5,0	1,700
2,00	0,0	100,0	1,700
2,80	0,0	100,0	1,700
2,90	95,0	5,0	1,700
3,00	95,0	5,0	1,700

20

Método C

MS: espectrómetro de masas ZQ de Waters (Espectrómetro de masas cuadrupolo simple); Método de ionización: Electropulverización; Polaridad: iones positivos/negativos; Capilar (kV) 3,00, Cono (V) 30,00, Extractor (V) 2,00, Temperatura de fuente (°C) 100, Temperatura de desolvatación (°C) 250, Flujo de gas del cono (L/Hr) 50, Flujo de gas de desolvatación (L/Hr) 400; Rango de masa: 100 a 900 Da.

30

LC: HPLC HP 1100 de Agilent: desgasificador de disolvente, bomba cuaternaria (ZCQ), compartimiento de columna calentado y detector de arreglo de diodos. Columna: Phenomenex Gemini C18, 3 µm tamaño de partícula, 30 x 3 mm, Temp: 60°C; Intervalo de longitud de onda de DAD (nm): 210 a 500; Disolvente gradiente: A = agua + 5% v/v Metanol + 0,05% v/v HCOOH, B= Acetonitrilo + 0,05% v/v HCOOH.

35

Tiempo (min)	A%	B%	Flujo (ml/min)
0,00	100	0	1,700
2,00	0	100	1,700
2,80	0	100	1,700
2,90	100	0	1,700
3,00	100	0	1,700

40

Método D

MS: espectrómetro de masas ZQ de Waters (Espectrómetro de masas cuadrupolo simple); Método de ionización: Electropulverización; Polaridad: iones positivos y negativos; Capilar (kV) 3,00, Cono (V) 30,00, Extractor (V) 2,00, Temperatura de fuente (°C) 150, Temperatura de desolvatación (°C) 350, Flujo de gas del cono (L/Hr) 50, Flujo de gas de desolvatación (L/Hr) 400; Rango de masa: 100 a 900 Da.

45

LC: UPLC Acquity de Waters: desgasificador de disolvente, bomba binaria, compartimiento de columna calentado y detector de arreglo de diodos. Columna: Waters UPLC HSS T3, 1,8 µm, 30 x 2,1 mm, Temp: 60°C; Intervalo de longitud de onda de DAD (nm): 210 a 500; Disolvente gradiente: A = H₂O + 5% MeOH + 0,05% HCOOH, B= Acetonitrilo + 0,05% HCOOH.

50

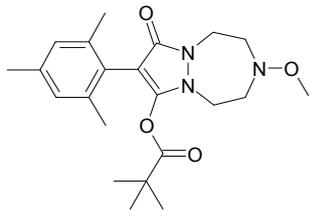
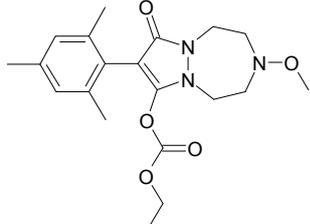
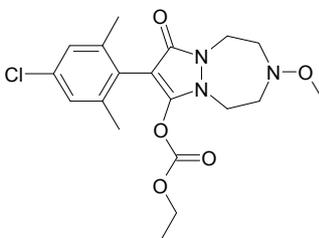
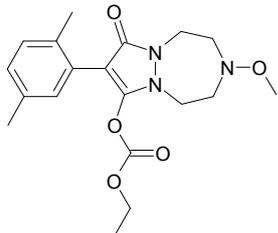
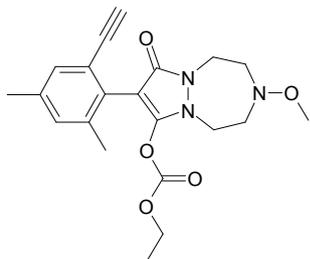
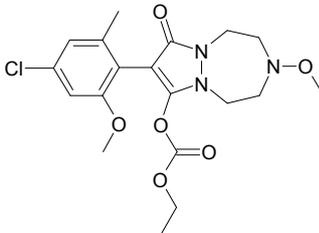
Tiempo (min)	A%	B%	Flujo (ml/min)
0,00	90,0	10,0	0,85
2,70	0,0	100,0	0,85
3,00	0,0	100,0	0,85

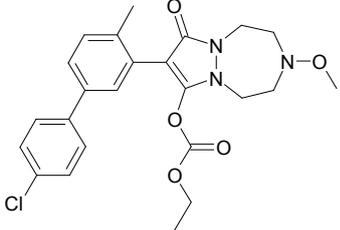
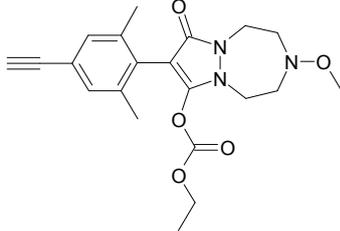
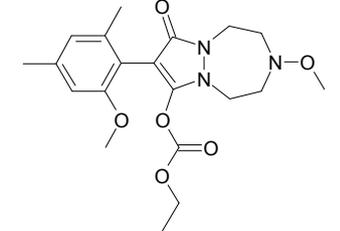
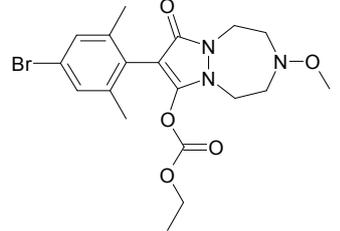
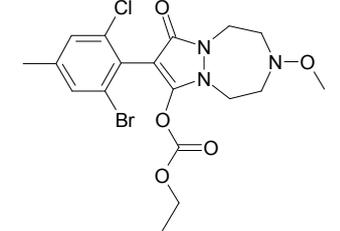
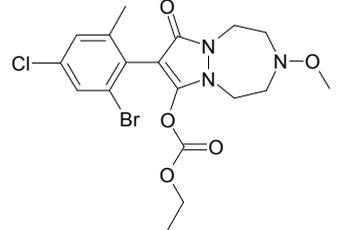
55

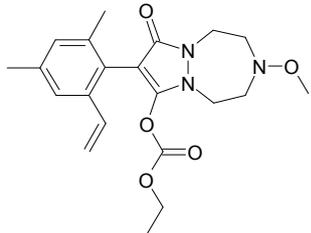
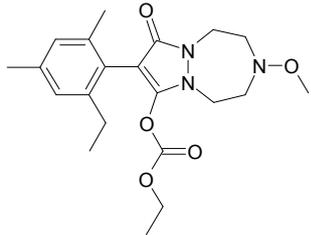
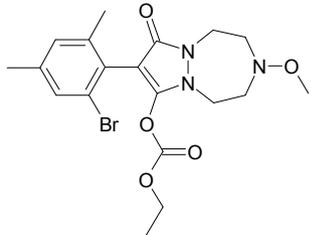
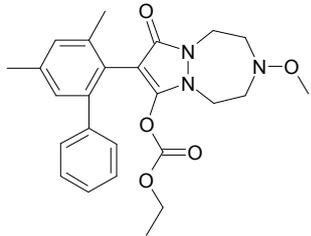
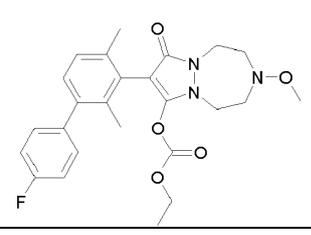
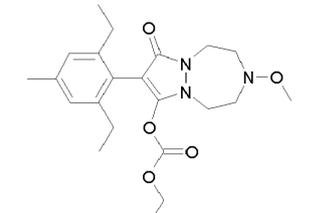
Los valores característicos obtenidos para cada compuesto fueron el tiempo de retención ("TR", registrado en minutos) y el ión molecular como figura en la Tabla P1, Tabla P2, Tabla P3 y en la tabla P4.

Tabla P1: Datos físicos de compuestos de fórmula I:

60

No. de Compuesto	Estructuras	Punto de fusión	MS/NMR
P1.1		147-148°C	LC/MS: 402 (M+H) ⁺ TR = 1,79 min
P1.2		sólido	LC/MS: 390 (M+H) ⁺ TR = 1,63 min
P1.3		114-116°C	LC/MS: 410/412 (M+H) ⁺ TR = 1,67 min
P1.4		goma	LC/MS: 376 (M+H) ⁺ TR = 1,58 min
P1.5		128-130°C	LC/MS: 400 (M+H) ⁺ TR = 1,59 min
P1.6		goma	LC/MS: 426/428 (M+H) ⁺ TR = 1,61 min

No. de Compuesto	Estructuras	Punto de fusión	MS/NMR
P1.7		goma	LC/MS: 472/474 (M+H) ⁺ TR = 1,86 min
P1.8		goma	LC/MS: 400 (M+H) ⁺ TR = 1,62 min
P1.9		114-116°C	LC/MS: 406 (M+H) ⁺ TR = 1,58 min
P1.10		109-111°C	LC/MS: 454/456 (M+H) ⁺ TR = 1,70 min
P1.11		195-197°C	LC/MS: 474/476/478 (M+H) ⁺ TR = 1,62 min
P1.12		143-145°C	LC/MS: 474/476/478 (M+H) ⁺ TR = 1,69 min

No. de Compuesto	Estructuras	Punto de fusión	MS/NMR
P1.13		goma	LC/MS: 402 (M+H)+ TR = 1,66 min
P1.14		goma	LC/MS: 404 (M+H)+ TR = 1,71 min
P1.15		158-160°C	LC/MS: 454/456 (M+H)+ TR = 1,66 min
P1.16		goma	LC/MS: 452 (M+H)+ TR = 1,80 min
P1.17		goma	LC/MS: 470 (M+H)+ TR = 1,64 min
P1.18		goma	LC/MS: 418 (M+H)+ TR = 1,57 min

No. de Compuesto	Estructuras	Punto de fusión	MS/NMR
P1.19		goma	LC/MS: 430 (M+H)+ TR = 1,83 min
P1.20		138-139°C	LC/MS: 426/428 (M+H)+ TR = 1,27 min
P1.21		117-118°C	LC/MS: 390 (M+H)+ TR = 1,41 min
P1.22		goma	LC/MS: 486/488 (M+H)+ TR = 1,79 min
P1.23		goma	LC/MS: 470 (M+H)+ TR = 1,66 min

Tabla P2: Datos físicos de compuestos de fórmula II:

No. de Compuesto	Estructuras	Punto de fusión	MS/NMR
P2.1		229-230°C	LC/MS: 318 (M+H) ⁺ TR = 1,44 min
P2.2		sólido > 275°C	LC/MS: 338/340 (M+H) ⁺ TR = 1,54 min
P2.3		sólido	LC/MS: 344 (M-H) ⁻ TR = 1,68 min

No. de Compuesto	Estructuras	Punto de fusión	MS/NMR
P2.4		167-169°C	LC/MS: 304 (M+H) ⁺ TR = 1,38 min
P2.5		sólido	LC/MS: 328 (M+H) ⁺ TR = 1,42 min
P2.6		sólido	LC/MS: 354/356 (M+H) ⁺ TR = 1,43 min
P2.7		248-250°C	LC/MS: 400/402 (M+H) ⁺ TR = 1,75 min
P2.8		265-267°C	LC/MS: 328 (M+H) ⁺ TR = 1,43 min
P2.9		276-278°C	LC/MS: 382/384 (M+H) ⁺ TR = 1,50 min
P2.10		sólido	LC/MS: 402/404/406 (M+H) ⁺ TR = 1,50 min
P2.11		285°C (dec)	LC/MS: 402/404/406 (M+H) ⁺ TR = 1,51 min
P2.12		sólido	LC/MS: 334 (M+H) ⁺ TR = 1,39 min
P2.13		158-161°C	LC/MS: 330 (M+H) ⁺ TR = 1,50 min

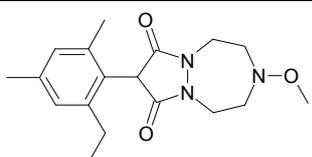
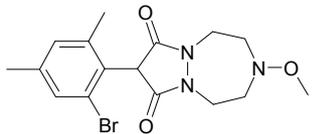
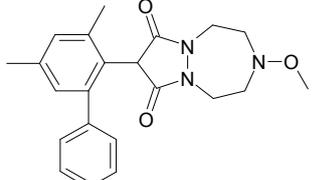
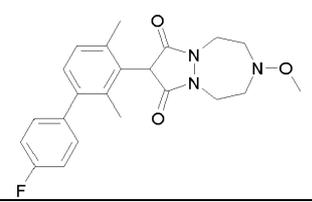
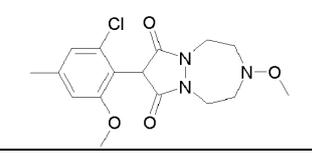
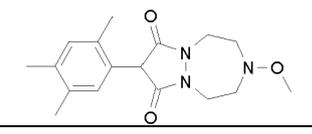
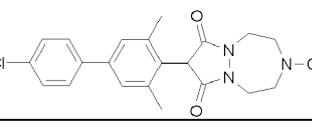
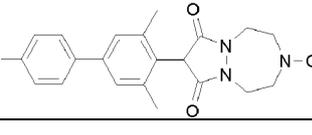
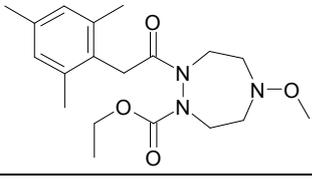
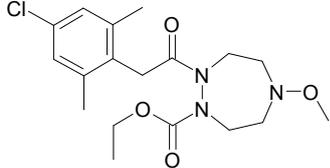
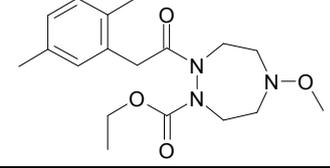
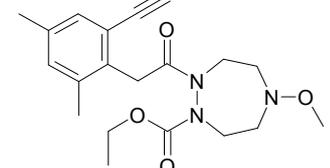
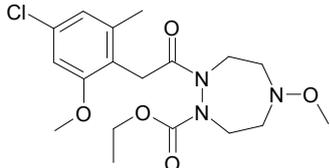
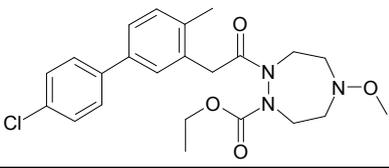
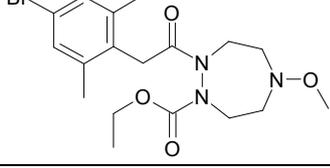
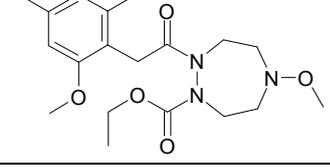
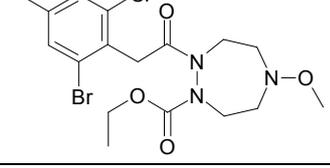
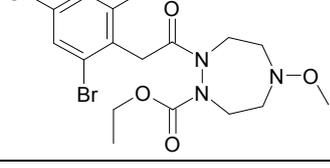
No. de Compuesto	Estructuras	Punto de fusión	MS/NMR
P2.14		213-215°C	LC/MS: 332 (M+H) ⁺ TR = 1,54 min
P2.15		203-205°C	LC/MS: 382/384 (M+H) ⁺ TR = 1,47 min
P2.16		sólido	LC/MS: 380 (M+H) ⁺ TR = 1,68 min
P2.17		218-220°C	LC/MS: 398 (M+H) ⁺ TR = 1,47 min
P2.18		goma	LC/MS: 354/356 (M+H) ⁺ TR = 1,09 min
P2.19		171-173°C	LC/MS: 318 (M+H) ⁺ TR = 1,19 min
P2.20		258-260°C	LC/MS: 414/416 (M+H) ⁺ TR = 1,62 min
P2.21		292-294°C	LC/MS: 398 (M+H) ⁺ TR = 1,48 min

Tabla P3: Datos físicos de intermediarios de fórmula IV:

No. de Compuesto	Estructuras	Punto de fusión	MS/NMR
P3.1		aceite	LC/MS: 364 (M+H) ⁺ TR = 1,80 min

No. de Compuesto	Estructuras	Punto de fusión	MS/NMR
P3.2		122-124°C	LC/MS: 384/386 (M+H) ⁺ TR = 1,82 min
P3.3		aceite viscoso	LC/MS: 350 (M+H) ⁺ TR = 1,71 min
P3.4		aceite viscoso	LC/MS: 374 (M+H) ⁺ TR = 1,77 min
P3.5		aceite viscoso	LC/MS: 400/402 (M+H) ⁺ TR = 1,78 min
P3.6		aceite viscoso	LC/MS: 446/448 (M+H) ⁺ TR = 2,00 min
P3.7		111-113°C	LC/MS: 428/430 (M+H) ⁺ TR = 1,85 min
P3.8		goma	LC/MS: 380 (M+H) ⁺ TR = 1,76 min
P3.9		goma	LC/MS: 448/450/452 (M+H) ⁺ TR = 1,88 min
P3.10		goma	LC/MS: 448/450/452 (M+H) ⁺ TR = 1,88 min

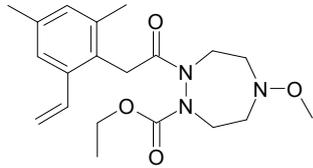
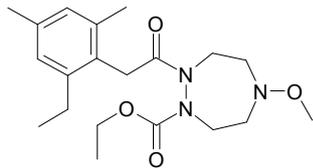
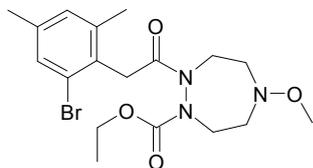
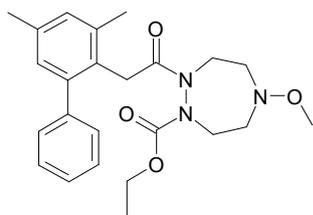
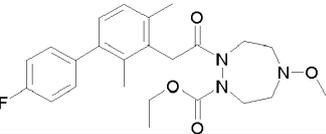
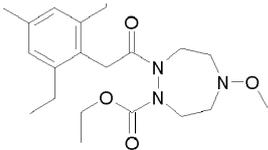
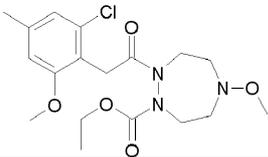
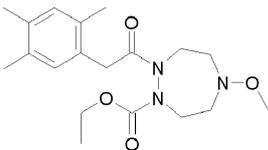
No. de Compuesto	Estructuras	Punto de fusión	MS/NMR
P3.11		goma	LC/MS: 376 (M+H) ⁺ TR = 1,86 min
P3.12		goma	LC/MS: 378 (M+H) ⁺ TR = 1,89 min
P3.13		goma	LC/MS: 428/430 (M+H) ⁺ TR = 1,86 min
P3.14		sólido	LC/MS: 426 (M+H) ⁺ TR = 2,03 min
P3.15		goma	LC/MS: 444 (M+H) ⁺ TR = 1,90 min
P3.16		goma	LC/MS: 392 (M+H) ⁺ TR = 1,87 min
P3.17		goma	LC/MS: 400/402 (M+H) ⁺ TR = 1,63 min
P3.18		goma	LC/MS: 364 (M+H) ⁺ TR = 1,68 min

Tabla P4: Datos físicos de intermediarios de fórmula V, XIV o XV:

No. de Compuesto	Estructuras	Punto de fusión	MS/NMR
P4.1		aceite	$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1,44 (s, 18H), 2,82-3,27 (m, 6H), 3,50 (s, 3H), 3,83-4,07 (m, 2H) ppm.
P4.2	x HCl •	sólido	GC-MS: 132 (M+H) ⁺ TR = 2,92 min (base libre)
P4.3		aceite	LC/MS: 326 (M+Na) ⁺ TR = 1,58 min
P4.4	x HCl •	sólido	LC/MS: 204 (M+H) ⁺ TR = 1,03 min (base libre)
P4.5		aceite	LC/MS: 204 (M+H) ⁺ TR = 1,03 min

5 EJEMPLOS BIOLÓGICOS

Estos ejemplos describen las propiedades plaguicidas/insecticidas de compuestos de fórmula I.

Ejemplo B1: Actividad contra *Myzus persicae* (pulgón verde del melocotonero)

(población variada, actividad de contacto por alimentación/residual, preventiva)

Se colocan discos de hojas de girasol en agar en una placa de microtitulación de 24 pocillos y se rocía con soluciones de prueba. Después de secarse, los discos de hojas se infestaron con una población de pulgones de distintas edades. Luego de un período de incubación de 6 días las muestras se evalúan para determinar la mortalidad y los efectos especiales en las muestras (por ejemplo, fitotoxicidad).

15 En esta prueba, los compuestos enumerados en las tablas precedentes muestran buena actividad. En particular, los compuestos P1.1, P1.2, P1.3, P1.5, P1.6, P1.7, P1.8, P1.9, P1.10, P1.12, P1.13, P1.14, P1.15, P1.17, P1.19, P2.1, P2.2, P2.5, P2.8, P2.9, P2.10, P2.11, P2.12, P2.13, P2.14, P2.15 y P2.17 muestran una actividad superior al 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B2: Actividad contra *Myzus persicae* (pulgón verde del melocotonero)

(población variada, actividad sistémica/de alimentación, curativa)

Se colocan raíces de plántulas de guisante infestadas con una población de pulgones de distintas edades directamente en las soluciones de prueba. 6 días después de la introducción las muestras se evalúan para determinar la mortalidad y los efectos especiales en la planta.

25 En esta prueba, los compuestos enumerados en las tablas precedentes muestran buena actividad. En particular, los compuestos P1.1, P1.2, P1.3, P1.5, P1.6, P1.10, P1.11, P1.14, P1.15, P1.17, P1.18, P2.1, P2.2, P2.4, P2.5, P2.10, P2.11, P2.14, P2.15 y P2.17 muestran una actividad superior al 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B3: Actividad contra *Thrips tabaci* (trips de la cebolla)

(población variada, actividad de alimentación/contacto residual, preventiva)

30 Se colocan discos de hojas de girasol en agar en una placa de microtitulación de 24 pocillos y se rocía con soluciones de prueba. Después de secarse, los discos de hojas se infestaron con una población de trips de distintas edades. Luego de un período de incubación de 6 días las muestras se evalúan para determinar la mortalidad y los efectos especiales en las muestras (por ejemplo, fitotoxicidad).

En esta prueba, los compuestos enumerados en las tablas precedentes muestran buena actividad. En particular, los compuestos P1.1, P1.2, P1.17, P2.1 y P2.8 muestran una actividad superior al 80% con una concentración de 400 ppm.

5 Ejemplo B4: Actividad contra *Tetranychus urticae* (arañuela roja común)

(población variada, actividad de alimentación/contacto residual, preventiva)

Se rocían discos de hojas de frijol en agar en una placa de microtitulación de 24 pocillos con soluciones de prueba. Después de secarse, los discos de hojas se infestaron con poblaciones de ácaros de distintas edades. Ocho días más tarde, los discos se evalúan para determinar la mortalidad de los huevos, la mortalidad de las larvas y la mortalidad de los adultos.

10 En esta prueba, los compuestos enumerados en las tablas precedentes muestran buena actividad. En particular, los compuestos P1.1, P1.2, P1.3, P1.4, P1.5, P1.6, P1.7, P1.8, P1.14, P1.15, P1.18, P2.1, P2.2, P2.9, P2.12, P2.14 y P2.15 muestran una actividad superior al 80% con una concentración de 400 ppm.

15 Ejemplo B5: Actividad contra *Myzus persicae* (pulgón verde del melocotonero)

(población variada, actividad de alimentación/contacto residual, evaluación del daño vegetal)
Plantas de repollo infestadas con una población variada de *Myzus persicae* se tratan con soluciones de prueba diluidas de los compuestos en una cámara de pulverización. Seis días después del tratamiento, las muestras se evalúan para determinar la mortalidad y los daños a las plantas (fitotoxicidad), usándose para la evaluación visual una escala de clasificación de 0-100% (100% = daño total a la planta; 0% = sin daño a la planta).

20 En esta prueba, los compuestos enumerados en las tablas precedentes muestran una buena actividad contra *Myzus persicae* y una compatibilidad con la planta aceptable. Por ejemplo, los compuestos P1.2, P1.3, P1.4, P1.9, P1.10, P1.11, P1.12, P1.13, P1.14, P1.15, P1.17, P2.1, P2.2, P2.5, P2.10, P2.11, P2.12, P2.14, P2.15 y P2.17 muestran una actividad mayor o igual a 80% contra *Myzus persicae* y un daño a las plantas de repollo menor o igual a 10% con una concentración de 200 ppm.

Estos ejemplos ilustran las propiedades herbicidas de los compuestos de fórmula I.

Plantas de prueba:

30 *Lolium perenne* (LOLPE), *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) y *Avena fatua* (AVEFA).

Ejemplo B6: Actividad contra malezas

35 Se sembraron semillas de una variedad de especies de prueba en suelo estándar en macetas. Luego del cultivo durante 8 días en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizaron con una solución acuosa en spray derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en solución de acetona / agua (50:50) que contenía 0,5% Tween 20 (monolaurato de sorbitán polioxi-etileno, CAS RN 9005-64-5).

40 Luego las plantas de prueba se cultivaron en un invernadero en condiciones controladas (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces al día. Después de 13 días se evaluó la prueba (100 = daño total a la planta; 0 = sin daño a la planta).

Tabla B6: Post-aplicación en malezas

Compuesto	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
P2.3 250g/ha	100	100	100	100
P2.1 250g/ha	90	90	100	90
P2.2 250g/ha	70	70	60	50
P1.1 250g/ha	100	100	100	100
P1.2 250g/ha	100	50	100	100
P1.3 250g/ha	60	80	60	80
P1.5 250g/ha	90	100	100	100
P1.7 250g/ha	70	70	80	100
P1.8 250g/ha	40	80	70	80
P2.9 250g/ha	70	60	60	60
P2.8 250g/ha	70	60	60	40
P2.5 250g/ha	100	90	100	100
P2.10 250g/ha	90	80	80	70
P2.11 250g/ha	70	70	60	60
P1.9 250g/ha	90	90	100	90
P1.10 250g/ha	70	80	60	70
P1.11 250g/ha	80	80	60	70

Compuesto	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
P1.12 250g/ha	70	80	50	70
P2.12 250g/ha	80	80	90	80

Ejemplo B7: Actividad contra malezas

Se sembraron semillas de una variedad de especies de prueba en suelo estándar en macetas. Luego del cultivo durante un día en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizaron con una solución acuosa en spray derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en solución de acetona / agua (50:50) que contenía 0,5% Tween 20 (monolaurato de sorbitán polioxietileno, CAS RN 9005-64-5).

Luego las plantas de prueba se cultivaron en un invernadero en condiciones controladas (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces al día. Después de 13 días se evaluó la prueba (100 = daño total a la planta; 0 = sin daño a la planta).

Tabla B7: Pre-aplicación en malezas

Compuesto	LOLPE	ALOMY	ECHCG	AVEFA
P2.3 250g/ha	100	100	100	90
P2.1 250g/ha	100	100	100	90
P2.2 250g/ha	80	80	70	50
P1.1 250g/ha	100	90	20	50
P1.2 250g/ha	90	80	40	80
P1.3 250g/ha	10	0	20	0
P1.5 250g/ha	30	40	20	90
P1.7 250g/ha	0	0	0	0
P1.8 250g/ha	0	0	20	20
P2.9 250g/ha	80	80	40	20
P2.8 250g/ha	60	80	10	10
P2.5 250g/ha	100	100	90	100
P2.10 250g/ha	100	100	100	60
P2.11 250g/ha	80	80	70	50
P1.9 250g/ha	80	70	70	80
P1.10 250g/ha	70	70	60	40
P1.11 250g/ha	90	100	80	70
P1.12 250g/ha	100	90	0	10
P2.12 250g/ha	70	80	60	60

Ejemplo B8: Aplicación con protector (cloquintocet-mexilo)

Se sembraron semillas de trigo de invierno con un tratamiento para semillas de cloquintocet-mexilo aplicado a una tasa de 0,5g/kg de semilla en suelo estándar en macetas. Luego del cultivo durante 8 días en condiciones controladas en un invernadero (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad), las plantas se pulverizaron con una solución acuosa en spray derivada de la formulación del ingrediente activo técnico en solución de acetona / agua (50:50) que contenía 0,5% Tween 20 (polioxietileno sorbitán monolaurato, CAS RN 9005-64-5).

Luego las plantas de prueba se cultivaron en un invernadero en condiciones controladas (a 24/16°C, día/noche; 14 horas de luz; 65% de humedad) y se regaron dos veces al día. Después de 13 días se evaluó la prueba (100 = daño total a la planta; 0 = sin daño a la planta).

Tabla B8: Post-aplicación en trigo (TRZAW)

Compuesto	TRZAW
P2.3 62,5g/ha	60
P2.3 62,5g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	0
P2.1 250g/ha	60
P2.1 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	30
P2.2 250g/ha	30
P2.2 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	20

Compuesto	TRZAW
P1.1 250g/ha	70
P1.1 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	50
P1.2 250g/ha	80
P1.2 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	30
P1.3 250g/ha	70
P1.3 250g/ha + 0,5g/kg semillas .cloquintocet-mexilo	20
P1.5 62.5g/ha	80
P1.5 62.5g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	20
P1.7 62.5g/ha	80
P1.7 62.5g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	40
P1.8 250g/ha	60
P1.8 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	20
P2.9 250g/ha	60
P2.9 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	20
P2.8 250g/ha	40
P2.8 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	10
P2.5 250g/ha	80
P2.5 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	10
P2.10 250g/ha	70
P2.10 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	20
P2.11 250g/ha	50
P2.11 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	20
P1.9 250g/ha	80
P1.9 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	60
P1.10 250g/ha	60
P1.10 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	30
P1.11 250g/ha	60
P1.11 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	10
P1.12 250g/ha	60
P1.12 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	30
P2.12 250g/ha	70
P2.12 250g/ha + 0,5g/kg semillas cloquintocet-mexilo	30

Ejemplo biológicos adicionales que ilustran las propiedades plaguicidas/insecticidas de compuestos de fórmula I.

Ejemplo B9: Actividad translaminar contra *Aphis craccivora* (pulgón negro de la alfalfa)

5 Se infestan hojas de frijol común (*Phaseolus vulgaris*) con aproximadamente 20 individuos de distintas edades en el lado inferior de las hojas usando jaulas de clip. Un día después de la infestación se trata el lado superior de las hojas pintando con la solución de prueba. Cinco días después las muestras se evalúan para determinar la mortalidad.

10 En esta prueba, los compuestos enumerados en las tablas precedentes muestran buena actividad. Por ejemplo, los compuestos P1.9, P1.10 y P2.1 muestran una actividad superior al 80% con una concentración de 200 ppm.

Ejemplo B10: Actividad de rociado contra *Myzus persicae* (pulgón verde del melocotonero)

Se tratan plántulas de guisante cultivadas en suelo de campo como aplicación de rociado y se infestan con una población variada de *M. persicae*. Siete días después de la infestación las muestras se evalúan para determinar la mortalidad.

5 En esta prueba, los compuestos enumerados en las tablas precedentes muestran buena actividad. Por ejemplo, los compuestos P1.2, P1.9, P2.1, P2.2 y P2.9 muestran una actividad superior al 80% con una concentración de 25 ppm.

Ejemplo B11: Actividad contra *Nilaparvata lugens* (saltamontes marrón del arroz) (larvicida, alimentación/contacto)

10 Se tratan plántulas de arroz con las soluciones de prueba diluidas en una cámara de pulverización. Después de secar se infestan con 20 ninfas N₃ (2 repeticiones). Seis-doce días después del tratamiento, las muestras se evalúan para determinar la mortalidad, regulación del crecimiento y efectos en la generación F₁.

15 En esta prueba, los compuestos enumerados en las tablas precedentes muestran buena actividad. Por ejemplo, los compuestos P1.2, P1.3, P1.9, P1.10, P2.1, P2.2 y P2.9 muestran una actividad superior al 80% con una concentración de 200 ppm.

Ejemplo B12: Actividad contra *Bemisia tabaci* (mosca blanca del tabaco) (larvicida, contacto/alimentación)

20 Se infestan plantas de frijol con 20-30 adultos que fueron removidos después de un período de puesta de huevos de 4 días. Después de otros 7 días, las plantas de frijol con las ninfas nacidas (N-2) se tratan (2 repeticiones) con las soluciones de prueba en una cámara de pulverización. Tres semanas más tarde las muestras se evalúan para determinar el número de adultos emergidos. La eficacia se calculó comparando el número de adultos emergidos en las muestras tratadas y no tratadas.

25 En esta prueba, los compuestos enumerados en las tablas precedentes muestran buena actividad. Por ejemplo, los compuestos P1.2, P1.3, P1.9, P1.10, P2.2, P2.5 y P2.9 muestran una actividad superior al 80% con una concentración de 200 ppm.

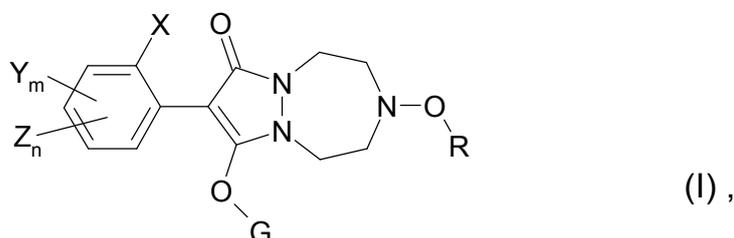
Ejemplo B13: Actividad contra *Aonidiella aurantii* (piojo rojo)

30 Tratamiento de tubérculos de papa mediante inmersión en la solución de prueba. Un día más tarde, los tubérculos se infestan con aproximadamente 50 insectos del primer estadio. Seis-ocho semanas después de la aplicación las muestras son evaluadas para determinar el número de insectos del primer estadio de la siguiente generación (en comparación con las muestras no tratadas).

35 En esta prueba, los compuestos enumerados en las tablas precedentes muestran buena actividad. Por ejemplo, los compuestos P1.2, P1.3, P1.10, P2.5 y P2.9 muestran una actividad superior al 80% con una concentración de 200ppm.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula I



5

en donde

X, Y y Z, independientemente entre sí, son alquilo_{C1-4}, cicloalquilo_{C3-6}, haloalquilo_{C1-4}, alcoxi_{C1-4}, alqueno_{C2-6}, alquino_{C2-6}, halógeno, o fenilo o fenilo sustituido por alquilo_{C1-4}, haloalquilo_{C1-4}, halógeno o ciano;

10 m y n, independientemente entre sí, son 0, 1, 2 o 3 y m+n es 1, 2 o 3;

G es hidrógeno, un metal, amonio, sulfonio o un grupo C(X^a)-R^a, o C(X^b)-X^c-R^b, en donde X^a, X^b, y X^c son oxígeno, y R^a y R^b son alquilo_{C1-4}; y

R es hidrógeno, alquilo_{C1-6}, haloalquilo_{C1-6}, cianoalquilo_{C1-6}, alqueno_{C2-6}, haloalqueno_{C2-6}, alquino_{C3-6}, bencilo, alcoxi_{C1-4}alquilo(C₁₋₄) o alcoxi_{C1-4}alcoxi(C₁₋₄)alquilo(C₁₋₄);

15 o una sal agroquímicamente aceptable o un N-óxido de los mismos.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R es hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, cianometilo, trifluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, alilo, 3,3-dicloroalilo, propargilo, bencilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo o metoxietoximetilo.

20

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, en donde R es metilo, etilo o metoximetilo.

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en donde X es alquilo_{C1-4}, cicloalquilo_{C3-6}, haloalquilo_{C1-4}, alcoxi_{C1-4}, alqueno_{C2-6}, alquino_{C2-6} o halógeno.

25

5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en donde X es metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, ciclopropilo, trifluorometilo, metoxi, vinilo, etinilo, fluoro, bromo, yodo o cloro.

30

6. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, en donde X es metilo, etilo, metoxi, vinilo, etinilo, bromo o cloro.

7. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde Y y Z, independientemente entre sí, son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopropilo, trifluorometilo, metoxi, vinilo, etinilo, fluoro, bromo, yodo o cloro, fenilo o fenilo halo-sustituido.

35

8. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el fenilo halo-sustituido es 4-clorofenilo o 4-fluorofenilo.

9. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde m+n es 1 o 2.

40

10. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde G es hidrógeno, etoxicarbonilo o pivaloilo.

11. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

45

R es metilo,

X es metilo, etilo, metoxi, vinilo, etinilo, bromo o cloro

Y y Z, independientemente entre sí, son metilo, etilo, metoxi, vinilo, etinilo, bromo, cloro, fenilo, 4-fluorofenilo o 4-clorofenilo,

G es hidrógeno, etoxicarbonilo o pivaloilo, y

50

m+n es 1 o 2.

12. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde

si Y es un sustituyente fenilo en las posiciones 4 o 5 del anillo de fenilo, entonces m es 1, n es 0 y X es metilo o etilo.

55

13. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde

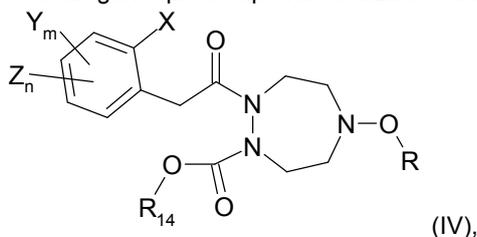
X es metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, ciclopropilo, trifluorometilo, metoxi, vinilo, etinilo, fluoro, bromo, yodo o cloro;

Y y Z, independientemente entre sí, son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopropilo, trifluorometilo, metoxi, vinilo, etinilo, fluoro, bromo, yodo o cloro, fenilo o fenilo halo-sustituido;

5 m y n, independientemente entre sí, son 0, 1 o 2 y m+n es 1 o 2; y

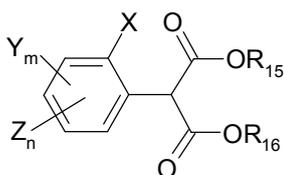
R es hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, cianometilo, trifluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, alilo, 3,3-dicloroalilo, propargilo, bencilo, metoximetilo, etoximetilo, metoxietilo o metoxietoximetilo.

14. Un proceso para la preparación de los compuestos de la fórmula I de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde G es hidrógeno que comprende ciclización del compuesto de fórmula IV

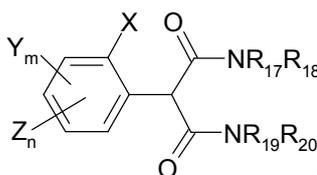


en donde X, Y, Z, m, n y R tienen los significados que se les asignaron en la reivindicación 1, y R₁₄ es alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, alqueniloC₂₋₆, fenilo o bencilo, en condiciones básicas.

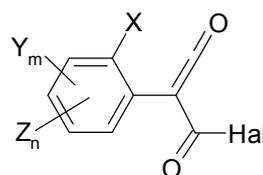
15. Un proceso para la preparación de los compuestos de la fórmula I de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde G es hidrógeno, que comprende condensación de un compuesto de la fórmula XIII-a o la fórmula XIII-b o la fórmula XVII,



(XIII-a)

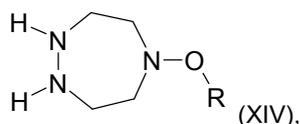


(XIII-b)



(XVII)

en donde X, Y, Z, m y n tienen los significados que se les asignaron en la reivindicación 1, y en donde R₁₅ y R₁₆ independientemente entre sí son alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, alqueniloC₂₋₆, fenilo o bencilo, y en donde R₁₇, R₁₈, R₁₉ y R₂₀ independientemente entre sí son hidrógeno, alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, alqueniloC₂₋₆, fenilo o bencilo, y en donde Hal es un halógeno, con un compuesto de fórmula XIV,



o sales de los mismos, en donde R tiene los significados que se le asignaron en la reivindicación 1, en un disolvente orgánico inerte, opcionalmente en presencia de una base, y opcionalmente bajo una atmósfera inerte.

16. Una composición plaguicida o herbicida que comprende una cantidad plaguicida o herbicidamente efectiva de al menos un compuesto de fórmula I de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

17. Una composición de acuerdo con la reivindicación 16 que, además de comprender el compuesto de fórmula I, comprende adyuvantes de la formulación.

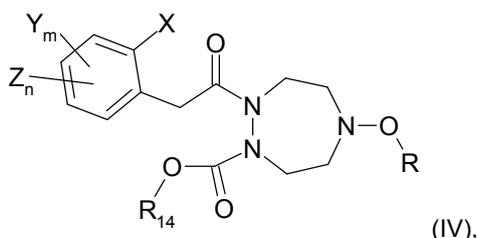
18. Una composición de acuerdo con la reivindicación 16 que, además de comprender el compuesto de fórmula I, comprende al menos un insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida adicional.

19. Una composición de acuerdo con la reivindicación 16 que, además de comprender el compuesto de fórmula I, comprende al menos un fungicida, herbicida, protector o regulador del crecimiento vegetal adicional o mezclas de estos.

20. Un método para combatir y controlar plagas que comprende aplicar una cantidad plaguicidamente efectiva de un compuesto de fórmula I de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, o de una composición que comprende dicho compuesto, a una plaga, a un locus de una plaga o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga en donde dicho método no es para el tratamiento del cuerpo humano o animal.

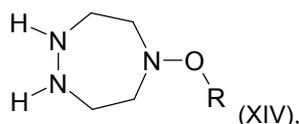
5 21. Un método para controlar pastos y malezas en cultivos de plantas útiles que comprende aplicar una cantidad herbicidamente efectiva de un compuesto de fórmula I de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, o de una composición que comprende dicho compuesto, a las plantas o al locus de las mismas.

10 22. Un compuesto de la fórmula IV



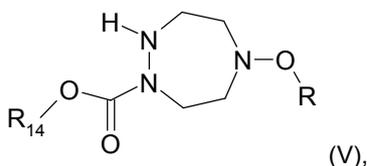
15 o una sal del mismo, en donde X, Y, Z, m, n y R tienen los significados que se les asignaron de acuerdo con la reivindicación 1 o 13, y R₁₄ es alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, alquenoC₂₋₆, fenilo o bencilo.

22. Un compuesto de la fórmula XIV



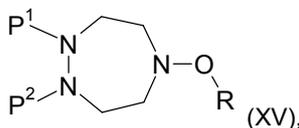
20 o una sal del mismo, en donde R tiene los significados que se le asignaron de acuerdo con la reivindicación 1 o 13.

24. Un compuesto de la fórmula V



25 o una sal del mismo, en donde R tiene los significados que se le asignaron de acuerdo con la reivindicación 1 o 13, y R₁₄ es alquiloC₁₋₆, haloalquiloC₁₋₆, alquenoC₂₋₆, fenilo o bencilo.

30 25. Un compuesto de la fórmula XV



35 o una sal del mismo, en donde R tiene los significados que se le asignaron de acuerdo con la reivindicación 1 o 13, y en donde P¹ y P² independientemente entre sí son formilo, alquilC₁₋₆carbonilo, cicloalquilC₁₋₆carbonilo, haloalquilC₁₋₆carbonilo, alquenoC₂₋₆carbonilo, alquenoC₂₋₆oxicarbonilo, alcoxiC₁₋₆carbonilo, haloalcoxiC₁₋₆carbonilo, arilcarbonilo opcionalmente sustituido, ariloxicarbonilo opcionalmente sustituido, aril(C₁₋₆)alcoxicarbonilo opcionalmente sustituido, carbamoilo o un grupo protector amino removible.