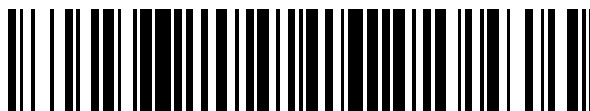


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 155**

51 Int. Cl.:

C07D 213/61 (2006.01)

C07D 405/12 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2010 PCT/EP2010/003395**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2010 WO10145764**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2010 E 10722017 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2443090**

54 Título: **Compuestos de enamino carbonilo sustituidos para combatir plagas**

30 Prioridad:

18.06.2009 EP 09163137

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

24.07.2017

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**JESCHKE, PETER;
SCHENKE, THOMAS;
VELTEN, ROBERT;
LÜMMEN, PETER;
MALSAM, OLGA;
GÖRGENS, ULRICH y
VOERSTE, ARND**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 626 155 T3

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

DESCRIPCIÓN

Compuestos de enaminocarbonilo sustituidos para combatir plagas

La presente invención se refiere a compuestos de enaminocarbonilo sustituidos, a procedimientos para su preparación y a su uso para combatir plagas animales, particularmente aquellas que dañan las plantas, sobre todo artrópodos, particularmente insectos.

Son conocidos compuestos de enaminocarbonilo sustituidos como, por ejemplo, ésteres de γ -aliloxi- β -enamino (véase I. Pevet *et al.*, Synlett. 5, 663-666, 2003) y algunos se utilizan como intermediarios para la síntesis de distintos heterociclos como, por ejemplo, de piridinas 3,4,5-trifuncionalizadas, *N*-metil-dioxindoles, derivados de ácido indol-3-carboxílico o pirroles (véase éster de γ -metoxi- β -enamino-metilo: N. Nishiwaki *et al.*, Synlett. 9, 1437-1439, 2006; E. Comer, W. S. Murphy, ARKIVOC (Gainesville, FL, EE.UU.) 7, 286-296, 2003; M. Kinugawa *et al.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1: Org. and Bio-Organic Chem. 21, 2677-2678, 1995; documento EP 565 050 A1; éster de γ -metoxi- β -enamino-metilo con funcionalidad β -vinilbromuro: R. Grigg, V. Savic Chem. Commun. (Cambridge) 10, 873-874, 2000).

El documento EP-A1-2039678 describe un procedimiento para la preparación de 4-aminobut-2-enolidas en el que se usan como intermediarios compuestos de enaminocarbonilo sustituidos especiales.

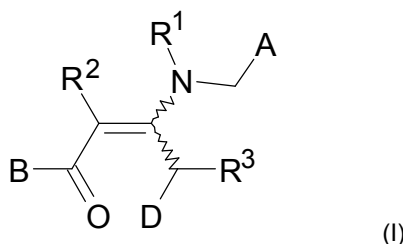
El documento WO2007/115643 describe compuestos de enaminocarbonilo cíclicos que se proponen para combatir plagas.

Los agentes fitoprotectores modernos deben satisfacer muchos requisitos, por ejemplo con referencia al valor, duración y amplitud de su efecto y posible uso. Desempeñan un papel la cuestión de la toxicidad así como la cuestión de la cantidad de aplicación, así como la aprovechabilidad. La búsqueda de nuevos agentes fitoprotectores no puede considerarse por tanto nunca como terminada, y existe una necesidad constante de nuevos compuestos con propiedades mejoradas.

Es objeto de la presente invención proporcionar compuestos que tengan en cuenta los aspectos anteriormente citados.

Se ha encontrado ahora que determinados compuestos de enaminocarbonilo sustituidos, así como sus *N*-óxidos y sales, son particularmente adecuados para combatir plagas animales y por tanto especialmente bien utilizables en el campo agroquímico y en el campo de la salud animal.

Estos compuestos de enaminocarbonilo se caracterizan por la fórmula (I)



en la que

A representa 6-cloro-pirid-3-il, 6-brom-pirid-3-il o 6-cloro-1,4-piridazin-3-il;

B representa OCH₃, OCH₂CH₃, OCH(CH₃)₂;

D representa un resto T-R⁵, en el que

T representa oxígeno y

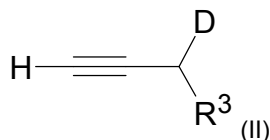
R⁵ representa metilcarbonilo, etilcarbonilo, terc-butilcarbonilo o metoxycarbonilo;

R¹ representa metilo, ciclopropilo o 2,2-difluoro-etilo; y

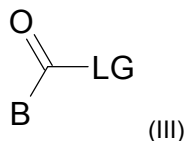
R² y R³ representan en cada caso hidrógeno.

La invención comprende además un procedimiento para la preparación de los compuestos según la invención que comprende las siguientes etapas de reacción

(a) reacción de un compuesto de fórmula (II)



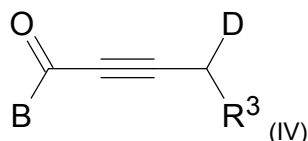
con un compuesto de fórmula (III)



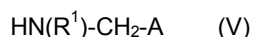
en la que

B, D y R³ tienen los significados aquí citados y LG representa un grupo saliente adecuado (es decir, "Leaving group"), particularmente haloalcoxilo C₁-C₈, (alcanoil C₁-C₈)-oxi, mercapto, (alquil C₁-C₈)-tio, (haloalquil C₁-C₈)-tio o halógeno, preferiblemente LG representa alcoxilo C₁-C₈, particularmente metoxilo, etoxilo o isopropoxilo, preferiblemente en presencia de un coadyuvante básico y un diluyente, para dar un compuesto de fórmula (IV); y

(b) reacción de un compuesto de fórmula (IV)



con un compuesto de fórmula (V)



en la que B, D, A y R^1 y R^3 tienen los significados aquí citados, preferiblemente en presencia de un diluyente.

La invención comprende además un agente para combatir plagas animales, preferiblemente artrópodos, particularmente insectos, que incluye al menos un compuesto según la invención en una cantidad insecticida eficaz.

La invención comprende además el uso de un compuesto según la invención para combatir plagas animales en el campo agroquímico (plagas de plantas) y/o en el campo de la salud animal, así como un procedimiento para combatir plagas animales caracterizado porque se deja actuar un compuesto según la invención o un agente según la invención sobre la plaga y/o su hábitat.

Los compuestos según la invención pueden presentarse, dependiendo del tipo de sustituyentes, como isómeros geométricos y/u ópticos activos o las correspondientes mezclas isoméricas de distinta composición. Estos estereoisómeros son, por ejemplo, enantiómeros, diastereómeros, atropoisómeros o isómeros geométricos. La invención comprende por tanto estereoisómeros puros así como cualquier mezcla de estos isómeros.

En la fórmula general (I) y todas las demás fórmulas de la presente invención, los restos alquilo, alcoxilo, haloalquilo, haloalcoxilo, alquilamino, alquilsulfinilo y alquilsulfonilo, así como los restos insaturados y/o sustituidos en la estructura de carbono correspondientes, pueden ser respectivamente de cadena lineal o ramificada, así como presentarse sustituidos o no sustituidos. Cuando no se indica especialmente, se prefieren en estos restos las estructuras de carbono inferior, por ejemplo, de 1 a 6 átomos de carbono, particularmente de 1 a 4 átomos de carbono o, en grupos insaturados, de 2 a 6 átomos de carbono, particularmente de 2 a 4 átomos de carbono.

Los restos alquilo, también en los significados combinados como alcoilo, haloalquilo y demás, significan, por ejemplo, metilo, etilo, propilo en forma de *n*-propilo o *iso*-propilo, butilo en forma de *n*butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo o 2-butilo, pentilo en forma de *n*-pentilo, *iso*-pentilo y *neo*-pentilo, hexilo como *n*-hexilo, *iso*-hexilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo y 2,3-dimetilbutilo y heptilo como *n*-heptilo, 1-metilhexilo y 1,4-dimetilpentilo.

Quando se indican grupos haloalquilo y restos haloalquilo de haloalcoxilo, haloalquenilo, haloalquinilo, entre otros, se prefieren en estos restos las estructuras de carbono inferiores, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono o de 2 a 6, particularmente de 1 a 4 átomos de carbono, o preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono, así como los correspondientes restos insaturados y/o sustituidos en la estructura de carbono respectivamente de cadena lineal o ramificada, así como sustituidos o no sustituidos. Son ejemplos trifluorometilo, difluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, trifluoroalilo y 1-cloroprop-1-il-3-ilo.

Halógeno significa flúor, cloro, bromo o yodo.

Haloalquilo, haloalquenilo, haloalquinilo, halocicloalquilo, haloalquilsulfonilo y haloalquilcarbonilo significan alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, alquilsulfonilo y alquilcarbonilo sustituidos parcial o totalmente con halógeno, preferiblemente con flúor, cloro o bromo, particularmente con flúor y/o cloro, por ejemplo, monohaloalquilo (= monohaloalquilo), perhaloalquilo, CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_3CF_2 , CH_2FCHCl , CCl_3 , CHCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; haloalcoxilo es, por ejemplo, OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$, OCH_2CF_3 y $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; lo correspondiente es válido para haloalquenilo, haloalquinilo, halocicloalquilo, haloalquilsulfonilo y haloalquilcarbonilo y otros restos sustituidos con halógeno.

En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^3 representa hidrógeno, B isopropoxilo y A 6-cloro-pirid-3-ilo.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^3 representa hidrógeno, B isopropoxilo y A 6-bromo-pirid-3-ilo.

5 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^2 y R^3 representan hidrógeno, B isopropoxilo y A 6-cloro-pirid-3-ilo.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^2 y R^3 representan hidrógeno, B isopropoxilo y A 6-bromo-pirid-3-ilo.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^2 y R^3 representan hidrógeno, B metoxilo y A 6-cloro-pirid-3-ilo.

10 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^2 y R^3 representan hidrógeno, B metoxilo y A 6-bromo-pirid-3-ilo.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^1 representa 2,2-difluoroetilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B isopropoxilo.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^1 representa metilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B isopropoxilo.

15 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^1 representa ciclopropilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B isopropoxilo.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^1 representa 2,2-difluoroetilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B metoxilo.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^1 representa metilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B metoxilo.

20 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^1 representa ciclopropilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B metoxilo.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^1 representa metilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B isopropoxilo.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^1 representa ciclopropilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B isopropoxilo.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^1 representa metilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B metoxilo.

25 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^1 representa ciclopropilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B metoxilo.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^1 representa 2,2-difluoroetilo, R^2 y R^3 hidrógeno y D metilcarbonil-oxi.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^1 representa metilo, R^2 y R^3 hidrógeno y D metilcarbonil-oxi.

30 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), R^1 representa ciclopropilo, R^2 y R^3 hidrógeno y D metilcarbonil-oxi.

Las definiciones de restos o ilustraciones indicadas anteriormente en general o indicadas como preferidas son válidas para los productos finales y para los productos de partida y productos intermedios correspondientes. Estas definiciones de restos pueden combinarse entre sí, es decir, también entre los intervalos preferidos respectivos, de manera discrecional.

35

Se prefieren según la invención los isómeros (*E*) de fórmula (I).

Son sales adecuadas según la invención de los compuestos según la invención, por ejemplo, sales con bases o sales de adición de ácido, todas las sales habituales no tóxicas, preferiblemente sales aceptables agrícola y/o fisiológicamente, por ejemplo, sales con bases o sales de adición de ácido. Se prefieren sales con bases inorgánicas como, por ejemplo, sales de metales alcalinos (por ejemplo, sales de sodio, potasio o cesio), sales de metales alcalinotérreos (por ejemplo, sales de calcio o magnesio), sales de amonio o sales con bases orgánicas, particularmente con aminas orgánicas, como por ejemplo sales de trietilamonio, diciclohexilamonio, *N,N'*-dibenciletilendiamonio, piridinio, picolinio o etanolamonio, sales con ácidos inorgánicos (por ejemplo, clorhidratos, bromhidratos, dihidrosulfatos, trihidrosulfatos o fosfatos), sales con ácidos carboxílicos orgánicos o ácidos sulfónicos orgánicos (por ejemplo, formiatos, acetatos, trifluoroacetatos, maleatos, tartratos, metanosulfonatos, bencenosulfonatos o 4-toluenosulfonatos). De forma conocida, las aminas terciarias como, por ejemplo, muchos de los compuestos según la invención, pueden formar *N*-óxidos, que representan igualmente sales según la invención.

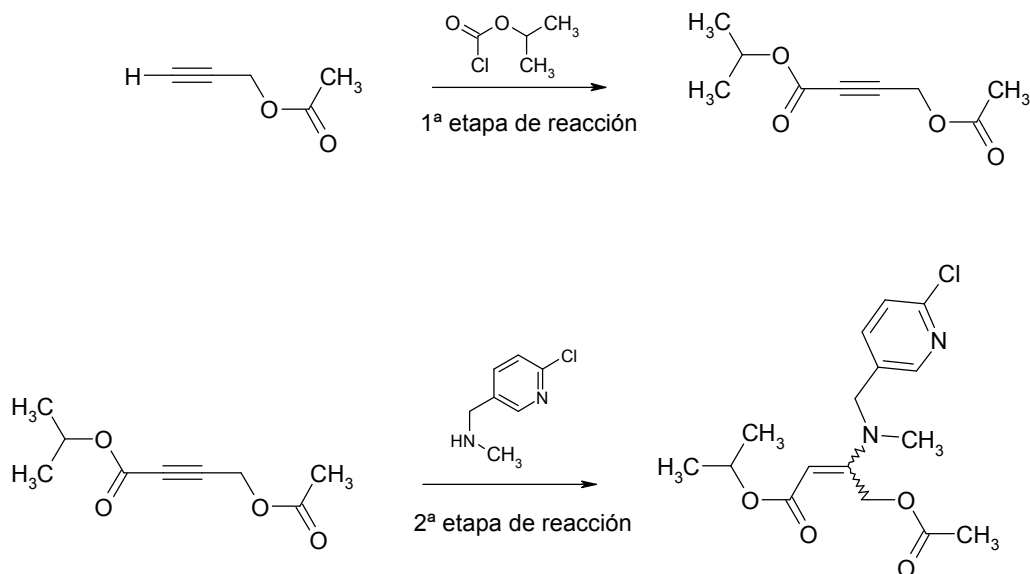
45

A continuación, se describen procedimientos de preparación para los compuestos según la invención, sin que se

entiendan estos como limitantes. Pueden deducirse otros procedimientos para la preparación de los compuestos según la invención de modo análogo.

Como se muestra en el esquema de reacción 1, los compuestos según la invención pueden obtenerse utilizando en el procedimiento para la preparación de los compuestos según la invención en la etapa de reacción (a), por ejemplo, acetato de prop-2-in-1-ilo (como compuesto (II)) y éster *iso*-propílico del ácido clorofórmico (como compuesto (III)). El éster *iso*-propílico del ácido 4-acetoxibut-2-in-carboxílico así obtenido (como compuesto (IV)) se hace reaccionar entonces en la etapa de reacción (b), por ejemplo, con *N*-[(6-cloropiridin-3-il)metil]-metan-1-amina (como compuesto (V)).

Esquema de reacción 1



Los compuestos de fórmula (II), en la que los restos D y R³ tienen los significados anteriormente dados, pueden obtenerse comercialmente de modo parcial o sintetizarse según procedimientos conocidos en la bibliografía (véanse, por ejemplo, los compuestos de fórmula (II) en la que D = O-CH(CH₃)₂, R³ = H: T. Takahashi, *et al.*, *Macromolecules* 28, 866-869, 1995; D = O-CO-C(CH₃)₃, R³ = H: P. Prabhakar *et al.*, *Chem. Lett.* 36, 732-733, 2007; D = O-CO-CH₃, R³ = CH₃: K Hiroi, F. Kato *Tetrahedron* 57, 1543-1550, 2001; D = O-CO-CH₃, R³ = C₂H₅: J. Kunes *et al.*, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 66, 1809-1830, 2001; C. Raminelli *et al.*, *Tetrahedron: Asymmetry* 15, 3117-3122, 2004 [como enantiómero (S)]).

Los compuestos de fórmula (III) en la que el resto B tiene el significado anteriormente definido y LG representa, por ejemplo, haloalquilo C₁-C₈, (alcanoil C₁-C₈)-oxi, mercapto, (alquil C₁-C₈)-tio, (haloalquil C₁-C₈)-tio, halógeno, particularmente alcoxilo C₁-C₈ (por ejemplo, metoxilo), pueden obtenerse comercialmente en parte (por ejemplo, ésteres de ácido clorofórmico, cloruros de ácido) o según procedimientos conocidos en la bibliografía.

Los compuestos de fórmula (IV) en la que los restos B, D y R³ tienen los significados anteriormente definidos pueden obtenerse comercialmente en parte o según procedimientos conocidos en la bibliografía (véanse, por ejemplo, compuestos de fórmula (IV) en la que B = OCH₂C₆H₅, D = OH, R³ = H: B. M. C. Clasby *et al.*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 13, 3647-3651, 2007; B = OCH(CH₃)₂, D = O-CO-O-CH₃, R³ = H: R. Tayama, R. Hashimoto *Tetrahedron Lett.* 48, 7950-7952, 2007; B = OCH₃, D = O-CO-O-CH₃, R³ = H: O. David *et al.*, *Heterocycles* 62, 839-846, 2004; B = OCH₃, D = O-CH₂-C≡CH, R³ = H: Y. Yamamoto *Tetrahedron Lett.* 62, 4294-4305, 2006; B = OCH₃, D = O-C(CH₃)₃, R³ = H: A. Covarrubias-Zuniga *et al.*, *Synth. Commun.* 28, 3461-3469, 1998; B = OCH₃, D = O-CO-CH₃, R³ = H: N. Maezaki *et al.*, *Tetrahedron: Asymmetry* 13, 1961-1964, 2002; B = OCH₃, D = tetrahidro-2*H*-piran-2-il-oxi, R³ = H: R. Larock *et al.*, *J. Org. Chem.* 48, 2151-2158, 1983; B = OC₂H₅, D = O-CO-arilo, R³ = H: Ch.-K. Jung *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4118-4119, 2004). Además, se ha dado a conocer la preparación y uso de determinados ésteres del ácido 4-hidroxi-alquín-2-carboxílico O-sustituidos como microbiocidas (véase B = OC₂H₅, D = O-CO-n-C₄H₉, R³ = CH₃: documento DE-OS 4417752 A1).

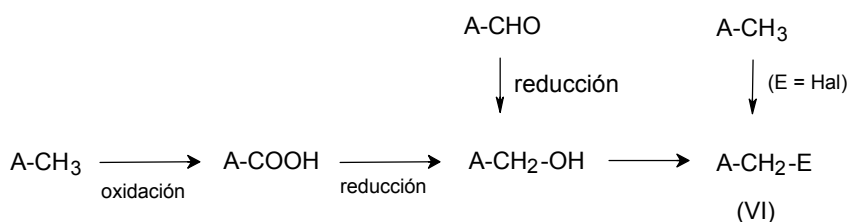
Los compuestos de fórmula (V) en la que los restos A y R¹ son como se definen anteriormente pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (VI) según procedimientos conocidos en la bibliografía (véase *N*-[(6-cloropiridin-3-il)metil]-2,2-difluoroetan-1-amina, *N*-[(6-cloro-5-fluoropiridin-3-il)metil]-2,2-difluoroetan-1-amina: documento WO 2007/115646; documento WO 2008/ 009360; véase el esquema 2 a continuación).

Los compuestos de fórmula (VI) son obtenibles comercialmente en parte, conocidos o pueden prepararse mediante procedimientos conocidos (por ejemplo, 2-cloro-5-clorometil-1,3-tiazol: documentos DE 3 631 538 (1988),

EP 446 913 (1991), EP 780 384 (1997), EP 775 700 (1997), EP 794 180 (1997), WO 9 710 226 (1997); 6-cloro-3-clorometil-piridina: documentos DE 3 630 046 A1 (1988), EP 373 464 A2 (1990), EP 373 464 A2 (1990), EP 393 453 A2 (1990), EP 569 947 A1 (1993); 6-cloro-3-bromometil-piridina: I. Cabanal-Duvillard *et al.*, Heterocycl. Commun. 5, 257-262 (1999); 6-bromo-3-clorometil-piridina, 6-bromo-3-hidroximetil-piridina: patente de EE.UU. 5 420 270 A (1995); 6-fluoro-3-clorometil-piridina: J. A. Pesti *et al.*, J. Org. Chem. 65, 7718-7722 (2000); 6-metil-3-clorometil-piridina: documento EP 302389 A2, E. v der Eycken *et al.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans 2 5, 928-937 (2002); 6-trifluorometil-3-clorometil-piridina: documento WO 2004/082616 A2; 2-cloro-5-clorometil-pirazina: documento JP 05239034 A2).

Se reproducen en el esquema de reacción 2 los modos generales para la preparación de compuestos de fórmula (VI).

Esquema de reacción 2



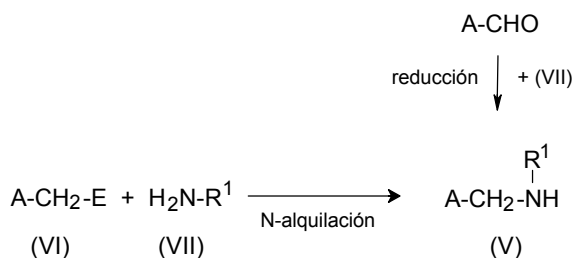
E = Hal, por ejemplo cloro, bromo, yodo, O-tosilo, O-mesilo,

A = como se define anteriormente

El ácido carboxílico heterocíclico (A-COOH) puede transformarse según procedimientos conocidos en la bibliografía en los correspondientes compuestos de hidroximetilo heterocíclicos (A-CH₂-OH), que a continuación se hacen reaccionar según procedimientos conocidos en la bibliografía para dar compuestos de hidroximetilo heterocíclicos activados (A-CH₂-E, E = O-tosilo, O-mesilo) o compuestos de halometilo heterocíclicos (A-CH₂-E, E = Hal). Estos últimos pueden obtenerse también a partir de los correspondientes heterociclos que contienen grupos metilo (A-CH₃) usando agentes de halogenación adecuados conocidos en la bibliografía.

Para la síntesis de compuestos de fórmula (V) es ventajoso hacer reaccionar, por ejemplo, compuestos de fórmula (IV), en la que los restos A y E son como se definen anteriormente, con compuestos de fórmula (VII), en la que el resto R¹ es como se define anteriormente, en presencia de diluyentes y en presencia de coadyuvantes de reacción básicos (véase N-alquilación, esquema de reacción 3).

Esquema de reacción 3



E = Hal, por ejemplo, cloro, bromo, yodo, O-tosilo, O-mesilo,

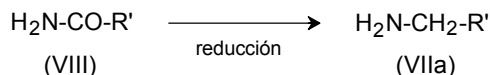
A = como se define anteriormente

Los compuestos amino de fórmula (VII) pueden obtenerse comercialmente en parte (véase, por ejemplo, 2-fluoroetilamina o 2,2-difluoroetilamina) o de modo conocido según la reacción de Leuckart-Wallach (por ejemplo, 2-fluoro-etilamina: patente de EE.UU. 4030994 (1977). Igualmente, pueden obtenerse compuestos de fórmula (VII) en la que R¹ representa alquilo (aminas primarias: véase, por ejemplo, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. XI/1, 4ª ed. 1957, Georg Thieme Verlag Stuttgart, pág. 648; M. L. Moore en "The Leuckart Reaction" en: Organic Reactions, vol. 5, 2ª ed. 1952, Nueva York, John Wiley & Sons, Inc. Londres) (véase, por ejemplo, también, 3-fluoro-n-propilamina: documento US 6252087 B1; clorhidrato de 3,3-difluoro-prop-2-enilamina: documento WO 2001/007414 A1; 3,3-dicloro-prop-2-enilamina: documento DE 2747814); 2-cloro-2-fluoro-ciclo-propilamina, 2,2-

dicloro-ciclopropilamina: K. R. Gassen, B. Baasner, J. Fluorine Chem. 49, 127-139, 1990).

Como alternativa, determinados compuestos amino de fórmula (VIIa), en la que R' representa CH₂-R' (R' = resto que contiene halógeno; halógeno= flúor o cloro), pueden obtenerse también mediante reducción de amidas de ácido carboxílico halogenadas (VIII) en presencia de agentes de reducción adecuados (esquema de reacción 4).

5 Esquema de reacción 4



R' = resto que contiene halógeno

Como agente de reducción es adecuado, por ejemplo, el conocido complejo de borano-dimetilsulfóxido (véase también la preparación de 2-cloro-2-fluoroetan-1-amina a partir de 2-cloro-2-fluoroacetamida obtenible comercialmente).

- 10 Como alternativa, y en determinados casos, es también posible la preparación de compuestos de fórmula (V) a partir de los correspondientes aldehídos (A-CHO) y compuestos de fórmula (VII) mediante aminación reductiva (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. XI/1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, pág. 602). Los aldehídos (A-CHO) son obtenibles comercialmente en parte (véase, por ejemplo, 6-cloro-nicotinaldehído, 6-fluoro-nicotinaldehído, 6-bromo-nicotinaldehído, 2-cloro-1,3-tiazol-5-carbaldehído) o pueden obtenerse según
15 procedimientos conocidos en la bibliografía (véase, por ejemplo, 6-metil-nicotinaldehído: documento EP-A2-104876; 2-cloro-pirazin-5-carboxaldehído: documento DE 3314196 A1).

La etapa de reacción (a) del procedimiento de preparación según la invención se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un coadyuvante de reacción básico y en presencia de diluyentes. Los diluyentes se utilizan en una cantidad tal que la mezcla de reacción permanezca bien agitable durante todo el procedimiento. Son diluyentes
20 adecuados todos los disolventes orgánicos inertes (por ejemplo, hidrocarburos halogenados, particularmente clorohidrocarburos como tetracloroetileno, tetracloroetano, dicloropropano, cloruro de metileno, diclorobutano, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetano, tricloroetileno, pentacloroetano, difluorobenceno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, diclorobenceno, clorotolueno, triclorobenceno; alcoholes como metanol, etanol, isopropanol, butanol); éteres (por ejemplo, etilpropiléter, metil-*terc*-butiléter, *n*-butiléter, anisol, fenetol, ciclohexilmetiléter, dimetiléter, dietiléter, dipropiléter, diisopropiléter, di-*n*-butiléter, diisobutiléter, diisoamiléter, etilenglicoldimetiléter, tetrahidrofurano, dioxano, diclorodietiléter y políéter del óxido de etileno y/u óxido de propileno); aminas (por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, *N*-metilmorfolina, piridina y tetrametilendiamina); nitrohidrocarburos (por ejemplo, nitrometano, nitroetano, nitropropano, nitrobenceno, cloronitrobenceno, o-nitrotolueno); nitrilos (por ejemplo, acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, isobutironitrilo, benzonitrilo, m-clorobenzonitrilo), así como compuestos como dióxido de tetrahidrotiofeno y dimetilsulfóxido,
25 tetrametilsulfóxido, dipropilsulfóxido, bencilmetilsulfóxido, diisobutilsulfóxido, dibutilsulfóxido, diisoamilsulfóxido; sulfonas como dimetilsulfona, dietilsulfona, dipropilsulfona, dibutilsulfona, difenilsulfona, dihexilsulfona, metiletilsulfona, etilpropilsulfona, etilisobutilsulfona y pentametilsulfona; hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos como pentano, hexano, heptano, octano, nonano e hidrocarburos técnicos; por ejemplo, el denominado
30 aguarrás mineral con componentes con puntos de ebullición en el intervalo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 250 °C, cimol, fracciones de gasolina dentro de un intervalo de ebullición de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 190 °C, ciclohexano, metilciclohexano, éter de petróleo, ligroína, octano, benceno, tolueno, clorobenceno, bromobenceno, nitrobenceno, xileno; ésteres (por ejemplo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, así como carbonato de dimetilo, carbonato de dibutilo y carbonato de etileno); amidas (por ejemplo triamida del ácido hexametilfosfórico, formamida, *N*-metil-formamida, *N,N*-dimetil-formamida, *N,N*-dipropil-formamida, *N,N*-dibutil-formamida, *N*-metil-pirrolidona, *N*-metil-caprolactama, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidina, octilpirrolidona, octilcaprolactama, 1,3-dimetil-2-imidazolidindiona, *N*-formil-piperidina, *N,N'*-1,4-diformil-piperazina); cetonas (por ejemplo, acetona, acetofenona, metiletilcetona, metilbutilcetona). Pueden utilizarse también mezclas de los diluyentes anteriormente citados.

- 45 En la etapa de reacción (a), se utilizan como diluyente preferiblemente éteres, particularmente metil-*terc*-butiléter y dipropiléter, tetrahidrofurano y dioxano.

La etapa de reacción (a) se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un coadyuvante de reacción básico (es decir, coadyuvante). Son particularmente adecuados aglutinantes de ácido como aminas, particularmente aminas terciarias, así como compuestos alcalinos y alcalinotérreos. Se mencionan como ejemplos los hidróxidos, hidruros,
50 óxidos, amidas y carbonatos de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio y bario, además otros compuestos básicos como bases de amidina o bases de guanidina como 7-metil-1,5,7-triaza-biciclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD); diazabicyclo[4.3.0]noneno (DBN), diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno (DBU), ciclohexiltetrabutylguanidina (CyTBG), ciclohexiltetrametilguanidina (CyTMG), *N,N,N,N*-tetrametil-1,8-naftalindiamina, pentametilpiperidina, aminas terciarias como trietilamina, trimetilamina, tribencilamina, triisopropilamina, tributilamina, triciclohexilamina, triamilamina, trihexilamina, *N,N*-dimetilaniлина, *N,N*-dimetil-toluidina, *N,N*-dimetil-*p*-aminopiridina, *N*-

- metil-pirrolidina, *N*-metil-piperidina, *N*-metil-imidazol, *N*-metil-pirazol, *N*-metil-morfolina, *N*-metil-hexametilendiamina, piridina, 4-pirrolidinopiridina, 4-dimetilamino-piridina, quinolina, α -picolina, β -picolina, isoquinolina, pirimidina, acridina, *N,N,N',N'*-tetrametilendiamina, *N,N,N',N'*-tetraetilendiamina, quinoxalina, *N*-propil-diisopropilamina, *N*-etil-diisopropilamina, *N,N'*-dimetil-ciclohexilamina, 2,6-lutidina, 2,4-lutidina o trietildiamina. Son coadyuvantes básicos preferidos *bis*-(trimetilsilil)amida de litio o *bis*-(trimetilsilil)amida de potasio.
- Para la ejecución de la etapa de reacción (a), se utilizan por mol de compuesto de fórmula (II) en general 0,5 a 4,0 mol, preferiblemente 0,5 a 4,0 mol, con especial preferencia 0,5 a 1,0 mol de compuesto de fórmula general (III).
- Después de la reacción, se reparte la preparación de reacción total de la etapa de reacción (a) entre agua y un halohidrocarburo adecuado, por ejemplo diclorometano, y se lava con ácido y base diluidos. Los productos precipitados después del procesamiento pueden purificarse mediante recristalización, destilación a vacío o cromatografía en columna (véanse también los ejemplos de preparación).
- La etapa de reacción (b) se lleva a cabo ventajosamente en presencia de diluyentes, pudiendo usarse los diluyentes anteriormente indicados. Preferiblemente, se utilizan éteres como tetrahidrofurano o dioxano.
- En la etapa de reacción (b), se utilizan por mol de compuesto de fórmula general (IV) en general 0,5 a 5,0 mol, preferiblemente 0,5 a 3,0 mol, con especial preferencia 0,5 a 1,5 mol y con muy especial preferencia un pequeño exceso de compuesto amino de fórmula general (V).
- Los diluyentes se utilizan en tal cantidad que la mezcla de reacción permanezca bien agitable durante todo el procedimiento.
- La duración de la reacción del procedimiento o de la etapa de reacción (a) o (b) asciende en general de 10 minutos a 48 horas. Las reacciones se realizan a temperaturas entre -100 °C y +100 °C, preferiblemente entre -80 °C y +80 °C, especialmente de -75 °C hasta la temperatura ambiente.
- Básicamente, puede trabajarse a presión normal. Preferiblemente, se trabaja a presión normal o a presiones de hasta 1500 kPa y eventualmente en atmósfera de gas protector (nitrógeno, helio o argón).
- Después de terminada la reacción, se concentra la preparación de reacción completa. Los productos precipitados después del procesamiento pueden purificarse de modo habitual mediante recristalización, destilación a vacío o cromatografía en columna (véanse también los ejemplos de preparación).
- Por supuesto, pueden separarse los isómeros geométricos (por ejemplo isómeros *E* o *Z*) y/u ópticamente activos o las correspondientes mezclas isoméricas de fórmula (I) según un procedimiento de separación adecuado, por ejemplo, mediante cromatografía en columna eventualmente en fase quiral o mediante procedimiento de extracción (por ejemplo, reparto de Craig).
- La preparación de sales de los compuestos según la invención se realiza según procedimientos estándar. Son sales de adición de ácido representativas, por ejemplo, aquellas que se forman mediante reacción con ácidos inorgánicos como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fosfórico o ácidos carboxílicos orgánicos como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido cítrico, ácido succínico, ácido butírico, ácido láctico, ácido fórmico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido malónico, ácido canfórico, ácido oxálico, ácido ftálico, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido glutárico, ácido esteárico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido tartárico, ácido cinámico, ácido valerianico, ácido pícrico, ácido benzoico o ácidos sulfónicos orgánicos como ácido metanosulfónico y ácido 4-toluenosulfónico.
- Son también representativas sales de los compuestos según la invención que se forman a partir de bases orgánicas como, por ejemplo, piridina o trietilamina, o aquellas que se forman a partir de bases inorgánicas como, por ejemplo, hidruros, hidróxidos o carbonatos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio o bario, cuando los compuestos de fórmula general (I) presentan un elemento estructural adecuado para esta formación de sal.
- Son conocidos procedimientos de síntesis para la representación de *N*-óxidos y aminas terciarias heterocíclicos. Pueden obtenerse con peroxiácidos (por ejemplo, ácido peracético y ácido *meta*-cloro-perbenzoico (MCPBA), peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos de alquilo (por ejemplo, hidroperóxido de *terc*-butilo), perborato de sodio y dioxiranos (por ejemplo, dimetildioxirano). Estos procedimientos se describen, por ejemplo, por T. L. Gilchrist, en Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 7, pág. 748-750, 1992, S. V. Ley, (Ed.), Pergamon Press; M. Tisler, B. Stanovnik, en Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 3, pág. 18-20, 1984, A. J. Boulton, A. McKillop, (Eds.), Pergamon Press; M. R. Grimmett, B. R. T. Keene en Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 43, pág. 149-163, 1988, A. R. Katritzky, (Ed.), Academic Press; M. Tisler, B. Stanovnik, en Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 9, pág. 285-291, 1968, A. R. Katritzky, A. J. Boulton (Eds.), Academic Press; G. W. H. Cheeseman, E. S. G. Werstiuk en Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 22, pág. 390-392, 1978, A. R. Katritzky, A. J. Boulton, (Eds.), Academic Press.
- Los compuestos según la invención son adecuados por su buena fitotolerancia, su favorable toxicidad para mamíferos y buena tolerancia medioambiental para la protección de plantas y órganos de plantas, para aumentar los

rendimientos de cosecha, mejorar la calidad del producto recolectado y para combatir plagas animales, particularmente insectos, arácnidos, helmintos, nematodos y moluscos que se presentan en agricultura, horticultura, cría de animales, silvicultura, jardinería e instalaciones de ocio, en la protección de productos almacenados y materiales, así como en el sector de la higiene. Pueden emplearse preferiblemente como agentes fitoprotectores.

5 Son activos contra especies normales sensibles y resistentes, así como contra todos o algunos estados de desarrollo. Pertenecen a las plagas anteriormente mencionadas:

Del orden de los *Anoplura* (*Phthiraptera*), por ejemplo, *Damalinia* spp., *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Trichodectes* spp..

10 De la clase de los *Arachnida*, por ejemplo, *Acarus siro*, *Aceria sheldoni*, *Aculops* spp., *Aculus* spp., *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eotetranychus* spp., *Epitrimerus pyri*, *Eutetranychus* spp., *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Latrodectus mactans*, *Metatetranychus* spp., *Oligonychus* spp., *Ornithodoros* spp., *Panonychus* spp., *Phyllocoptruta oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Scorpio maurus*, *Stenotarsonemus* spp., *Tarsonemus* spp., *Tetranychus* spp., *Vasates lycopersici*.

15 De la clase de los *Bivalva*, por ejemplo, *Dreissena* spp..

Del orden de los *Chilopoda*, por ejemplo, *Geophilus* spp., *Scutigera* spp..

20 Del orden de los *Coleoptera*, por ejemplo, *Acanthoscelides obtectus*, *Adoretus* spp., *Agelastica alni*, *Agriotes* spp., *Amphimallon solstitialis*, *Anobium punctatum*, *Anoplophora* spp., *Anthonomus* spp., *Anthrenus* spp., *Apogonia* spp., *Atomaria* spp., *Attagenus* spp., *Bruchidius obtectus*, *Bruchus* spp., *Ceuthorrhynchus* spp., *Cleonus mendicus*, *Conoderus* spp., *Cosmopolites* spp., *Costelytra zealandica*, *Curculio* spp., *Cryptorhynchus lapathi*, *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., *Epilachna* spp., *Faustinus cubae*, *Gibbium psyllioides*, *Heteronychus arator*, *Hylamorpha elegans*, *Hylotrupes bajulus*, *Hypera postica*, *Hypothenemus* spp., *Lachnosterna consanguinea*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Lixus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Melolontha*, *Migdolus* spp., *Monochamus* spp., *Naupactus xanthographus*, *Niptus hololeucus*, *Oryctes rhinoceros*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Otiorrhynchus* spp., *Oxycetonia jucunda*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllophaga* spp., *Popillia japonica*, *Premnotrypes* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Ptinus* spp., *Rhizobius ventralis*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus* spp., *Sphenophorus* spp., *Sternechus* spp., *Symphyletes* spp., *Tenebrio molitor*, *Tribolium* spp., *Trogoderma* spp., *Tychius* spp., *Xylotrechus* spp., *Zabrus* spp..

Del orden de los *Collembola*, por ejemplo, *Onychiurus armatus*.

30 Del orden de los *Dermaptera*, por ejemplo, *Forficula auricularia*.

Del orden de los *Diplopoda*, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*.

35 Del orden de los *Diptera*, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomyia* spp., *Cochliomyia* spp., *Cordylobia anthropophaga*, *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus oleae*, *Dermatobia hominis*, *Drosophila* spp., *Fannia* spp., *Gastrophilus* spp., *Hylemyia* spp., *Hyppobosca* spp., *Hypoderma* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Musca* spp., *Nezara* spp., *Oestrus* spp., *Oscinella frit*, *Pegomyia hyoscyami*, *Phorbia* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Tipula paludosa*, *Wohlfahrtia* spp.

De la clase de los *Gastropoda*, por ejemplo, *Arion* spp., *Biomphalaria* spp., *Bulinus* spp., *Deroceas* spp., *Galba* spp., *Lymnaea* spp., *Oncomelania* spp., *Succinea* spp..

40 De la clase de los helmintos, por ejemplo, *Ancylostoma duodenale*, *Ancylostoma ceylanicum*, *Acylostoma braziliensis*, *Ancylostoma* spp., *Ascaris lubricoides*, *Ascaris* spp., *Brugia malayi*, *Brugia timori*, *Bunostomum* spp., *Chabertia* spp., *Clonorchis* spp., *Cooperia* spp., *Dicrocoelium* spp., *Dictyocaulus filaria*, *Diphyllbothrium latum*, *Dracunculus medinensis*, *Echinococcus granulosus*, *Echinococcus multilocularis*, *Enterobius vermicularis*, *Faciola* spp., *Haemonchus* spp., *Heterakis* spp., *Hymenolepis nana*, *Hyostrogylus* spp., *Loa*, *Nematodirus* spp., *Oesophagostomum* spp., *Opisthorchis* spp., *Onchocerca volvulus*, *Ostertagia* spp., *Paragonimus* spp., *Schistosoma* spp., *Strongyloides fuelleborni*, *Strongyloides stercoralis*, *Strongyloides* spp., *Taenia saginata*, *Taenia solium*, *Trichinella spiralis*, *Trichinella nativa*, *Trichinella britovi*, *Trichinella nelsoni*, *Trichinella pseudopsiralis*, *Trichostrongylus* spp., *Trichuris trichuria*, *Wuchereria bancrofti*.

Además, pueden combatirse protozoos como *Eimeria*.

50 Del orden de los *Heteroptera*, por ejemplo, *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Blissus* spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., *Creontiades dilutus*, *Dasynus piperis*, *Dichelops furcatus*, *Diconocoris hewetti*, *Dysdercus* spp., *Euschistus* spp., *Eurygaster* spp., *Heliopeletis* spp., *Horticola nobilellus*, *Leptocoris* spp., *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus* spp., *Macropes excavatus*, *Miridae*, *Nezara* spp., *Oebalus* spp., *Pentomidae*, *Piesma quadrata*, *Piezodorus* spp., *Psallus seriatus*, *Pseudacysta persea*, *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scotinophora* spp., *Stephanitis nashi*, *Tibraca* spp., *Triatoma* spp.

- Del orden de los *Homoptera*, por ejemplo, *Acyrtosiphon* spp., *Aeneolamia* spp., *Agonoscena* spp., *Aleurodes* spp., *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus* spp., *Amrasca* spp., *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., *Aphanostigma piri*, *Aphis* spp., *Arboridia apicalis*, *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., *Atanus* spp., *Aulacorthum solani*, *Bemisia* spp., *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycolus* spp., *Brevicoryne brassicae*, *Calligypona marginata*, *Carneocephala fulgida*,
5 *Ceratovacuna lanigera*, *Cercopidae*, *Ceroplastes* spp., *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis tegalensis*, *Chlorita onukii*, *Chromaphis juglandicola*, *Chrysomphalus ficus*, *Cicadulina mbila*, *Coccomytilus halli*, *Coccus* spp., *Cryptomyzus ribis*, *Dalbulus* spp., *Dialeurodes* spp., *Diaphorina* spp., *Diaspis* spp., *Doralis* spp., *Drosicha* spp., *Dysaphis* spp., *Dysmicoccus* spp., *Empoasca* spp., *Eriosoma* spp., *Erythroneura* spp., *Euscelis bilobatus*, *Geococcus coffeae*, *Homalodisca coagulata*, *Hyalopterus arundinis*, *Icerya* spp., *Idiocerus* spp., *Idioscopus* spp., *Laodelphax striatellus*,
10 *Lecanium* spp., *Lepidosaphes* spp., *Lipaphis erysimi*, *Macrosiphum* spp., *Mahanarva fimbriolata*, *Melanaphis sacchari*, *Metcalfiella* spp., *Metopolophium dirhodum*, *Monellia costalis*, *Monelliopsis pecanis*, *Myzus* spp., *Nasonovia ribisnigri*, *Nephotettix* spp., *Nilaparvata lugens*, *Oncometopia* spp., *Orthezia praelonga*, *Parabemisia myricae*, *Paratrioza* spp., *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp., *Peregrinus maidis*, *Phenacoccus* spp., *Phloeomyzus passerinii*, *Phorodon humuli*, *Phylloxera* spp., *Pinnaspis aspidistrae*, *Planococcus* spp., *Protopulvinaria pyrifomis*,
15 *Pseudaulacaspis pentagona*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp., *Pteromalus* spp., *Pyrilla* spp., *Quadraspidotus* spp., *Quesada gigas*, *Rastrococcus* spp., *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoides titanus*, *Schizaphis graminum*, *Selenaspis articulatus*, *Sogata* spp., *Sogatella furcifera*, *Sogatodes* spp., *Stictocephala festina*, *Tenalaphara malayensis*, *Tinocallis caryaefoliae*, *Tomaspsis* spp., *Toxoptera* spp., *Trialeurodes vaporariorum*, *Triozia* spp., *Typhlocyba* spp., *Unaspis* spp., *Viteus vitifolii*.

- 20 Del orden de los *Hymenoptera*, por ejemplo, *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp..

Del orden de los *Isopoda*, por ejemplo, *Armadillidium vulgare*, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Del orden de los *Isoptera*, por ejemplo, *Reticulitermes* spp., *Odontotermes* spp..

- 25 Del orden de los *Lepidoptera*, por ejemplo, *Acronicta major*, *Aedia leucomelas*, *Agrotis* spp., *Alabama argillacea*, *Anticarsia* spp., *Barathra brassicae*, *Bucculatrix thurberiella*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Carpocapsa pomonella*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo* spp., *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocerus* spp., *Earias insulana*, *Ephesia kuehniella*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Galleria mellonella*, *Helicoverpa* spp., *Heliothis* spp., *Hofmannophila pseudospretella*, *Homona magnanima*, *Hyponomeuta padella*, *Laphygma* spp., *Lithocolletis blancardella*, *Lithophane antennata*, *Loxagrotis albicosta*, *Lymantria* spp.,
30 *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Mocis repanda*, *Mythimna separata*, *Oria* spp., *Oulema oryzae*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris* spp., *Plutella xylostella*, *Prodenia* spp., *Pseudaletia* spp., *Pseudoplusia includens*, *Pyrausta nubilalis*, *Spodoptera* spp., *Thermesia gemmatilis*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia* spp..

- 35 Del orden de los *Orthoptera*, por ejemplo, *Acheta domesticus*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Gryllotalpa* spp., *Leucophaea maderae*, *Locusta* spp., *Melanoplus* spp., *Periplaneta americana*, *Schistocerca gregaria*.

Del orden de los *Siphonaptera*, por ejemplo, *Ceratophyllus* spp., *Xenopsylla cheopis*.

Del orden de los *Symphyla*, por ejemplo, *Scutigera* spp.

- 40 Del orden de los *Thysanoptera*, por ejemplo, *Baliothrips bififormis*, *Enneothrips flavens*, *Frankliniella* spp., *Heliethrips* spp., *Hercinothrips femoralis*, *Kakothrips* spp., *Rhipiphorothrips cruentatus*, *Scirtothrips* spp., *Taeniothrips cardamoni*, *Thrips* spp..

Del orden de los *Thysanura*, por ejemplo, *Lepisma saccharina*.

- 45 Pertenecen a los nematodos parásitos de plantas, por ejemplo, *Anguina* spp., *Aphelenchoides* spp., *Belonoaimus* spp., *Bursaphelenchus* spp., *Ditylenchus dipsaci*, *Globodera* spp., *Helicotylenchus* spp., *Heterodera* spp., *Longidorus* spp., *Meloidogyne* spp., *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Rotylenchus* spp., *Trichodorus* spp.,
Tylenchorhynchus spp., *Tylenchulus* spp., *Tylenchulus semipenetrans*, *Xiphinema* spp..

- 50 Los compuestos según la invención pueden usarse eventualmente a determinadas concentraciones o cantidades de aplicación también como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes para mejorar las propiedades de las plantas, o como microbicidas, por ejemplo como fungicidas, antimicrobianos, bactericidas, viricidas (incluyendo agentes contra viroides) o como agentes contra MLO (organismo similar a micoplasma) y RLO (organismo similar a Rickettsia). Pueden utilizarse eventualmente también como productos intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.

- 55 Los principios activos pueden transferirse a las formulaciones habituales, como soluciones, emulsiones, polvos para pulverización, suspensiones basadas en agua y aceite, polvos, productos para espolvorear, pastas, polvos solubles, gránulos solubles, gránulos dispersados, concentrados de suspensión-emulsión, sustancias naturales impregnadas con principio activo, sustancias sintéticas impregnadas con principio activo, fertilizantes, así como microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

Estas formulaciones se preparan de modo conocido, por ejemplo, mediante mezclado de los principios activos con agentes diluyentes, o sea, disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, eventualmente usando agentes tensioactivos, es decir, agentes emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes espumantes. La preparación de las formulaciones se realiza en instalaciones adecuadas o también antes de o durante la aplicación.

- 5 Como coadyuvantes pueden encontrar uso aquellas sustancias que sean adecuadas para conferir propiedades especiales al agente mismo y/o a preparados derivados del mismo (por ejemplo líquidos de pulverización, desinfectantes de semilla), como determinadas propiedades técnicas y/o también propiedades biológicas especiales. Como coadyuvantes típicos se tienen en cuenta: diluyentes, disolventes y vehículos.

10 Como diluyentes son adecuados, por ejemplo, agua, líquidos químico-orgánicos polares y no polares, por ejemplo, de las clases de hidrocarburos aromáticos y no aromáticos (como parafinas, alquilbencenos, alquilnaftalenos, clorobencenos), de alcoholes y polioles (que pueden estar también eventualmente sustituidos, eterificados y/o esterificados), de cetonas (como acetona, ciclohexanona), ésteres (también grasas y aceites) y (poli)éteres, de aminas sencillas y sustituidas, amidas, lactamas (como *N*-alquilpirrolidonas) y lactonas, de sulfonas y sulfóxidos (como dimetilsulfóxido).

15 En el caso de empleo de agua como agente diluyente, pueden usarse también, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se tienen esencialmente en cuenta: compuestos aromáticos como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes polares fuertes como dimetilsulfóxido, así como agua.

20 Como vehículos sólidos se tienen en cuenta: por ejemplo, sales de amoníaco y polvos de rocas naturales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos de rocas sintéticos como sílice de alta dispersión, óxido y silicatos de aluminio; como vehículos sólidos para gránulos se tienen en cuenta: por ejemplo, rocas naturales rotas y fraccionadas como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, así como gránulos de material orgánico como papel, serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes se tienen en cuenta: agentes emulsionantes no ionogénicos y aniónicos como polioxietileno-éster de ácido graso, polioxietileno-éteres de alcohol graso, por ejemplo, alquilaril-poliglicoléteres, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, así como hidrolizados de proteína; como agentes de dispersión se tienen en cuenta sustancias no iónicas y/o iónicas, por ejemplo, de las clases de aductos de alcohol-POE- y/o POP-éter, ácido- y/o POP-POE-éster, alquil-aril- y/o POP-POE-éter, grasa- y/o POP-POE, derivados de POE- y/o POP-poliol, aductos de POE- y/o POP-sorbitán o -azúcar, sulfatos de alquilo o de arilo, sulfonatos y fosfatos, o los correspondientes aductos de PO-éter. Además, oligómeros o polímeros adecuados, por ejemplo, a partir de monómeros vinílicos, de ácido acrílico, de EO y/o de PO solos o junto con, por ejemplo, (poli)alcoholes o (poli)aminas. Además, pueden usarse lignina y sus derivados de ácido sulfónico, celulosas sencillas y modificadas, ácidos sulfónicos aromáticos y/o alifáticos, así como sus aductos con formaldehído.

35 Pueden usarse en las formulaciones adhesivos como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en forma de polvo, grano o látex, como goma arábica, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos.

Pueden usarse colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica y oligonutrientes como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

45 Pueden ser aditivos adicionales aromatizantes, aceites minerales o vegetales eventualmente modificados, ceras y nutrientes (también oligonutrientes) como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Además, pueden contener estabilizadores como estabilizadores del frío, conservantes, protectores de oxidación, fotoprotectores u otros agentes mejoradores de la estabilidad química y/o física.

Las formulaciones contienen en general entre el 0,01 y el 98 % en peso de principio activo, preferiblemente entre el 0,5 y el 90 %.

50 El principio activo según la invención puede presentarse en sus formulaciones comerciales, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, mezclado con otros principios activos como insecticidas, cebos, esterilizadores, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento, herbicidas, protectores, fertilizantes o semioquímicos.

Son asociados de mezcla especialmente convenientes, por ejemplo, los siguientes:

55

Fungicidas:

- (1) Inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos como, por ejemplo, benalaxilo, benalaxilo-M, bupirimat, clozilacón, dimetirimol, etirimol, furalaxilo, himexazol, metalaxilo, metalaxilo-M, ofurace, oxadixilo y ácido oxolínico.
- 5 (2) Inhibidores de la mitosis y la división celular como, por ejemplo, benomilo, carbendazim, dietofencarb, clorfenazol, dietofencarb, etaboxam, fuberidazol, pencicurón, tiabendazol, tiofanato, tiofanato de metilo y zoxamida.
- 10 (3) Inhibidores de la respiración (inhibidores de la cadena respiratoria) como, por ejemplo, diflumetorim como inhibidor del complejo I de la cadena respiratoria; bixafén, boscalid, carboxina, fenfuram, flutolanilo, fluopiram, furametpir, furmeciclox, isopirazam (mezcla del racemato epimérico *sin* 1RS,4SR,9RS y el racemato epimérico *anti* 1RS,4SR,9SR), isopirazam (racemato epimérico *sin* 1RS,4SR,9RS), isopirazam (enantiómero epimérico *sin* 1R,4S,9R), isopirazam (enantiómero epimérico *sin* 1S,4R,9S), isopirazam (racemato epimérico *anti* 1RS,4SR,9SR), isopirazam (enantiómero epimérico *anti* 1R,4S,9S), isopirazam (enantiómero epimérico *anti* 1S,4R,9R),
- 15 mepronilo, oxicarboxina, penflufén, pentiopirad, sedaxano, tifulzamida como inhibidores del complejo II de la cadena respiratoria; amisulbrom, azoxistrobina, ciazofamida, dimoxistrobina, enestroburina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, cresoxim-metilo, metominostrobina, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, piraoxistrobina, pirametostrobina, piribencarb, trifloxistrobina como inhibidores del complejo II de la cadena respiratoria.
- 20 (4) Desacopladores como, por ejemplo, binapacril, dinocap, fluazinam y meptildinocap.
- (5) Inhibidores de la producción de ATP como, por ejemplo, acetato de fentina, cloruro de fentina, hidróxido de fentina y siltiofam.
- (6) Inhibidores de la biosíntesis de aminoácidos y proteínas como, por ejemplo, andoprim, blasticidina-S, ciprodinilo, casugamicina, clorhidrato de casugamicina hidratado, mepanipirim y pirimetanilo.
- 25 (7) Inhibidores de la transducción de señal como, por ejemplo, fenpiclonilo, fludioxonilo y quinoxifeno.
- (8) Inhibidores de la síntesis de lípidos y membranas como, por ejemplo, bifenilo, clozolinat, edifenfos, etridiazol, yodocarb, iprobenfos, iprodiona, isoprotilano, procimidón, propamocarb, clorhidrato de propamocarb, pirazofos, tolclofos-metilo y vinclozolina.
- 30 (9) Inhibidores de la biosíntesis de ergosterol como, por ejemplo, aldimorf, azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, dodemorf, acetato de dodemorf, epoxiconazol, etaconazol, fenarimol, fenbuconazol, fenhexamida, fenpropidina, fenpropimorf, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imazalilo, sulfato de imazalilo, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, naftifina, nuarimol, oxpoconazol, paclobutrazol, pefurazoato, penconazol, piperalina, procloraz, propiconazol, protioconazol, piributicarb, pirifenox, quinconazol, simeconazol, espiroxamina, tebuconazol, terbinafina, tetraconazol, triadimefón, triadimenol, tridemorf, triflumizol, triforina, triticonazol, uniconazol, viniconazol y voriconazol.
- 35 (10) Inhibidores de la síntesis de la pared celular como, por ejemplo, bentiavalicarb, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, mandipropamida, polioxininas, polioxorim, protiocarb, validamicina A y valefenalato.
- (11) Inhibidores de la síntesis de melanina como, por ejemplo, carpropamida, diclocimet, fenoxanilo, ftalida, piroquilón y triciclazol.
- 40 (12) Inductores de resistencia como, por ejemplo, acibenzolar-S-metilo, probenazol y tiadinilo.
- (13) Compuestos con actividad multisitio como, por ejemplo, mezcla Bordeaux, captafol, captán, clorotalonilo, naftenato de cobre, óxido de cobre, oxiclورو de cobre, preparados de cobre como hidróxido de cobre, sulfato de cobre, diclofluanida, ditianón, dodina y su base libre, ferbam, fluorofolpet, folpet, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de iminoctadina, mancozeb, mancozeb, maneb, metiram, metiram de cinc, oxina de cobre, propamidina, propineb, azufre y preparados de azufre como, por ejemplo, polisulfuro de calcio, tiram, tolilfluanida, zineb y ziram.
- 45 (14) Otros compuestos como, por ejemplo, éster etílico del ácido 2,3-dibutil-6-clorotieno[2,3-d]pirimidin-4(3H)-ona, (2Z)-3-amino-2-ciano-3-fenilprop-2-enoico, N-[2-(1,3-dimetilbutil)fenil]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[4-fluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)fenil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2E)-2-(2-[[6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluoropirimidin-4-il]oxi]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metiletanamida, (2E)-2-[2-[[[(2E,3E)-4-(2,6-diclorofenil)but-3-en-2-iliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-(metoxiimino)-N-metiletanamida, 2-cloro-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)piridin-3-carboxamida, N-(3-etil-3,5,5-trimetilciclohexil)-3-(formilamino)-2-hidroxibenzamida,
- 50

5-metoxi-2-metil-4-(2-[[[(1E)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden]amino]oxi]metil]-fenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona, (2E)-2-(metoxiimino)-N-metil-2-(2-[[[(1E)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden]amino]oxi]metil]fenil)etanamida, (2E)-2-(metoxiimino)-N-metil-2-{2-[(E)-{(1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi)imino]metil]fenil}etanamida, (2E)-2-{2-[[[(1E)-1-(3-[(E)-1-fluoro-2-feniletenil]oxi]fenil)etiliden]amino]oxi]metil]fenil}-2-(metoxiimino)-N-metiletanamida, 1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)cicloheptanol, éster metílico del ácido 1-(2,2-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxílico, N-etil-N-metil-N'-(2-metil-5-(trifluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil]imidoformamida, N'-(5-(difluorometil)-2-metil-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, 1H-imidazol-1-carbotioato de O-[1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropilo], N-[2-(4-{[3-(4-clorofenil)prop-2-in-1-il]oxi}-3-metoxifenil)etil]-N²-(metilsulfonil)valinamida, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, propamocarb-fosetilo, 1H-imidazol-1-carboxilato de 1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropilo, 1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-4H-cromen-4-ona, 2-fenilfenol y sus sales, 3-(difluorometil)-1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida, 3,4,5-tricloropiridin-2,6-dicarbonitrilo, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, 3-cloro-5-(4-clorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-6-metilpiridazina, 4-(4-clorofenil)-5-(2,6-difluorofenil)-3,6-dimetilpiridazina, 8-hidroxi-quinolina, sulfato de 8-hidroxiquinolina, tebufloquina, 5-metil-6-octil-3,7-dihidro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, 5-etil-6-octil-3,7-dihidro[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, ametoctradina, bentiazol, betoxazina, capsimicina, carvón, quinometionato, cloroneb, cufraneb, ciflufenamida, cimoxanilo, cipsulfamida, dazomet, debacarb, diclorofeno, diclomezina, diclorán, difenzoquat, metilsulfato de difenzoquat, difenilamina, ecomat, ferimzón, flumetover, fluopicolida, fluoromida, flusulfamida, flutianil, fosetilo-aluminio, fosetilo-calcio, fosetilo-sodio, hexaclorobenceno, irumamicina, isotianil, metasulfocarb, éster metílico del ácido (2E)-2-{2-[[[ciclopropil-[(4-metoxifenil)imino]metil]tio]metil]fenil}-3-metoxiacrílico, isotiocianato de metilo, metrafenona, (5-cloro-2-metoxi-4-metilpiridin-3-il)-(2,3,4-trimetoxi-6-metilfenil)metanona, mildiomicina, tolinafenid, N-(4-clorobencil)-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-ilo)fenil]propanamida, N-[(4-clorofenil)(ciano)metil]-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-ilo)fenil]propanamida, N-[(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil]-2,4-dicloropiridin-3-carboxamida, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloropiridin-3-carboxamida, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2-fluoro-4-yodopiridin-3-carboxamida, N-[(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino]-[6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]-2-fenilacetamida, N-[(E)-[(ciclopropilmetoxi)imino]-[6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]-2-fenilacetamida, natamicina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitroal-isopropil, octilina, oxamocarb, oxifentiina, pentaclorofenol y sus sales, ácido fenazin-1-carboxílico, fenotrina, ácido fosfórico y sus sales, fosetilato de propamocarb, propanosina de sodio, proquinazid, pirrolnitrina, quintozeno, 5-amino-2-(1-metiletil)-4-(2-metilfenil)-3-oxo-2,3-dihidro-1H-pirazol-1-carbotioato de S-prop-2-en-1-ilo, tecloftalam, tecnazeno, triazóxido, triclamida, 5-cloro-N'-fenil-N'-prop-2-in-1-iltiofen-2-sulfonohidrazida, zarilamida, N-metil-2-(1-[[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil]piperidin-4-il)-N-[[1(R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il]-1,3-tiazol-4-carboxamida, N-metil-2-(1-[[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil]piperidin-4-il)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)-1,3-tiazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[4-fluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)fenil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida y {6-[[[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)(fenil)metiliden]amino]oxi]metil]piridin-2-il}carbamato de pentilo.

Bactericidas:

Bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, casugamicina, octilina, ácido furanocarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomina, tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

Insecticidas/acaricidas/nematicidas:

Los principios activos citados en esta descripción con su "nombre común" son conocidos, por ejemplo, por "The Pesticide Manual" 14ª Ed., British Crop Protection Council 2006, y la página web <http://www.alanwood.net/pesticides>.

(1) Inhibidores de acetilcolinesterasa (AChE) como, por ejemplo, carbamatos, por ejemplo, alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarilo, carbofurano, carbosulfano, etiofencarb, fenobucarb, formetanato, furatiocarb, isoprocarb, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, triazamato, trimeticarb, XMC y xilicarb; u

organofosfatos, por ejemplo, acefato, azametifos, azinfos (-metilo, -etilo), cadusafos, cloretoxifos, clorfenvinfos, clormefos, clorpirifos (-metilo), cumafos, cianofos, demetón-S-metilo, diazinón, diclorvos/DDVP, dicrotofos, dimetoato, dimetilvinfos, disulfotón, EPN, etión, etoprofos, famfur, fenamifos, fenitrotión, fentiión, fostiazato, heptenofos, isofenfos, O-(metoxiaminotio-fosforil)salicilato de isopropilo, isoxatión, malatión, mecarbam, metamidofos, metidatión, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemetón-metilo, paratión (-metilo), fentoato, forato, fosadona, fosmet, fosfamidón, foxim, pirimifos (-metilo), profenofos, propetamfos, protiofos, piraclofos, piridafentiión, quinalfos, sulfotep, tebupirimfos, temefos, terbufos, tetraclorvinfos, tiometón, triazofos, triazamato, triclorfón y vamidotión.

(2) Antagonistas de canal de calcio controlado por GABA como, por ejemplo, organocloruros, por ejemplo, clordano y endosulfán (alfa); o fiproles (fenilpirazoles), por ejemplo, etiprol, fipronilo, pirafluprol y piriprol.

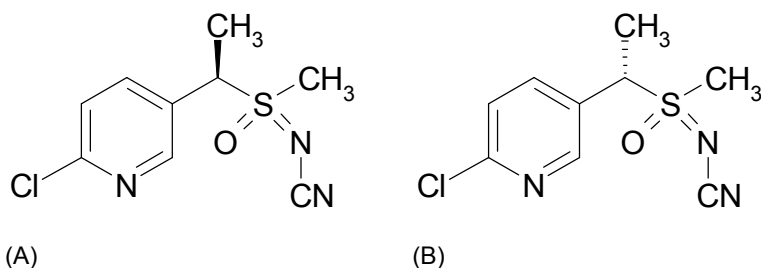
(3) Moduladores de canal de sodio/bloqueantes de canal de sodio dependientes de la tensión como, por ejemplo, piretroides, por ejemplo, acrinatrina, aletrina (d-cis-trans, d-trans), bifentrina, bioaletrina, bioaletrina-S-

- ciclopentenilo, bioresmetrina, cicloprotrina, ciflutrina (beta), cihalotrina (gamma, lambda), cipermetrina (alfa-, beta-, teta-, zeta-), cifenotrina [isómero (1*R*)-trans], deltametrina, dimeflutrina, empentrina [isómeros (EZ)-(1*R*)], esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, fluvalinato (tau), halfenprox, imiprotrina, metoflutrina, permetrina, fenotrina [isómero (1*R*)-trans], praletrina, proflutrina, piretrina (piretro), resmetrina, RU 15525, silafluofeno, teflutrina, tetrametrina [isómero (1*R*)], tralometrina, transflutrina y ZXI 8901; o DDT; o metoxicloro.
- (4) Agonistas de receptor de acetilcolina nicotínrgico como, por ejemplo, neonicotinoides, por ejemplo, acetamiprid, clotianidina, dinotefurán, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid, tiametoxam, AKD-1022, imidacloprid; o nicotina.
- (5) Moduladores de receptor de acetilcolina alostérico (agonistas) como, por ejemplo, espinosinas, por ejemplo, espinetoram y espinosad.
- (6) Activadores de canal de cloruro como, por ejemplo, avermectina/milbemicina, por ejemplo, abamectina, benzoato de emamectina, lepimectina y milbemectina.
- (7) Análogos de hormona juvenil, por ejemplo, hidropreno, cinopreno, metopreno; o fenoxicarb; piriproxifeno.
- (8) Principios activos con mecanismos de acción desconocidos o no específicos como, por ejemplo, agentes de fumigación, por ejemplo, bromuro de metilo y otros halogenuros de alquilo; o cloropirina; fluoruro de sulfurilo; bórax; tartrato de potasio y antimonio.
- (9) Inhibidores selectivos de la alimentación, por ejemplo, pimetrozina o flonicamida.
- (10) Inhibidores del crecimiento de ácaros, por ejemplo, clofentezina, diflovidazina, hexitiazox, etoxazol.
- (11) Desestabilizadores microbianos de la membrana intestinal de insectos como, por ejemplo, *Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* subsp. *tenebrionis*, y proteínas de plantas BT, por ejemplo, Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1Fa, Cry2Ab, mCry3A, Cry3Ab, Cry3Bb, Cry34/35Ab1.
- (12) Inhibidores de la fosforilación oxidativa, desestabilizadores de ATP como, por ejemplo, diafenthiuron o compuestos organocínicos, por ejemplo, azociclotina, cihexatina, óxido de fenbutatina o propargita; tetradión.
- (13) Desacopladores de la fosforilación oxidativa mediante la interrupción del gradiente de protón H como, por ejemplo, clorfenapir y DNOC.
- (14) Antagonistas de receptor de acetilcolina nicotínrgico como, por ejemplo, bensultap, cartap (clorhidrato), tiocilam y tiosultap (de sodio).
- (15) Inhibidores de la biosíntesis de quitina de tipo 0 como, por ejemplo, benzoilureas, por ejemplo, bistriflurón, clorfluazurón, diflubenzurón, flucicloxurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumurón, teflubenzurón y triflumurón.
- (16) Inhibidores de la biosíntesis de quitina de tipo 1 como, por ejemplo, buprofezina.
- (17) Principios activos alteradores de la muda como, por ejemplo, ciromazina.
- (18) Agonistas/desestabilizadores de ecdisona como, por ejemplo, diacilhidrazinas, por ejemplo, cromafenoizida, halofenoizida, metoxifenoizida y tebufenoizida.
- (19) Agonistas octopaminérgicos como, por ejemplo, amitraz.
- (20) Inhibidores del transporte de electrones de la parte III/inhibidores del transporte de electrones de la parte II como, por ejemplo, hidrametilnona; acequinocilo; fluacripirim; o ciflumetofeno y cienopirafeno.
- (21) Inhibidores del transporte de electrones como, por ejemplo, inhibidores del transporte de electrones de la parte I, del grupo de acaricidas METI, por ejemplo, fenazaquina, fenpiroximato, pirimidifén, piridabén, tebufenpirad, tolfenpirad o rotenona (Derris).
- (22) Bloqueantes de canal de sodio dependientes de la tensión, por ejemplo, indoxacarb; metaflumizona.
- (23) Inhibidores de la acetil-CoA-carboxilasa como, por ejemplo, derivados de ácido tetrónico, por ejemplo, espiroclorfen y espiromesifeno; o derivados de ácido tetrámico, por ejemplo, espirotetramato.
- (24) Inhibidores del transporte de electrones de la parte IV como, por ejemplo, fosfinas, por ejemplo, fosfuro de aluminio, fosfuro de calcio, fosfina, fosfuro de cinc o cianuro.
- (25) Efectores del receptor de rianodina como, por ejemplo, diamidas, por ejemplo, clorantraniliprol (rinaxipir),

ciantraniliprol (ciazipir) y flubendiamida.

Otros principios activos con mecanismos de acción desconocidos como, por ejemplo, azadiractina, amidoflumet, benzoximato, bifenazato, quinometionato, criolita, dicofol, flufenimer, piridailo y pirifluquinazona; o los siguientes compuestos activos conocidos:

- 5 4-[[[(6-bromopirid-3-il)metil]-(2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115644), 4-
 10 {[(6-fluoropirid-3-il)metil]-(2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115644), 4-
 {[(2-cloro-1,3-tiazol-5-il)metil]-(2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115644), 4-
 {[(6-cloropirid-3-il)metil]-(2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115644), 4-[[[(6-
 cloro-5-fluoropirid-3-il)metil]-(2,2-difluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115644), 4-[[[(6-
 15 cloro-5-fluoropirid-3-il)metil]-(ciclopropil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115643), 4-[[[(5,6-
 dicloropirid-3-il)metil]-(2-fluoroetil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115646), 4-[[[(6-cloro-
 5-fluoropirid-3-il)metil]-(ciclopropil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento WO 2007/115643), 4-[[[(6-cloropirid-
 3-il)metil]-(ciclopropil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento EP-A-0 539 588), 4-[[[(6-cloropirid-
 3-il)metil]-(metil)amino]furan-2(5H)-ona (conocida por el documento EP-A-0 539 588), [(6-cloropiridin-3-
 il)metil]-(metil)oxido- λ^4 -sulfanilidencianamida (conocida por el documento WO 2007/149134), [1-(6-cloropiridin-3-
 il)etil]-(metil)oxido- λ^4 -sulfanilidencianamida (conocida por el documento WO 2007/149134) y sus diastereómeros (A) y
 (B)



- (igualmente conocidos por el documento WO 2007/149134), [(6-trifluorometilpiridin-3-il)metil]-(metil)oxido- λ^4 -
 sulfanilidencianamida (conocida por el documento WO 2007/095229), sulfoxaflor (igualmente conocido por el
 20 documento WO 2007/149134), 11-(4-cloro-2,6-dimetilfenil)-12-hidroxi-1,4-dioxo-9-azadiespiro[4.2.4.2]tetradec-11-en-
 10-ona (conocida por el documento WO 2006/089633), 3-(4'-fluoro-2,4-dimetilbifenil-3-il)-4-hidroxi-8-oxa-1-
 azaespiro[4.5]dec-3-en-2-ona (conocida por el documento WO 2008/067911) y 1-{2,4-dimetil-5-[(2,2,2-
 trifluoroetil)sulfonil]fenil}-3-(trifluorometil)-1H-1,2,4-triazol (conocido por el documento WO 1999/55668).

- Los principios activos según la invención pueden presentarse además en el uso como insecticidas en sus
 25 formulaciones comerciales, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones,
 mezclados con sinergizadores. Los sinergizadores son compuestos mediante los que se controla el efecto de los
 principios activos, sin que el sinergizador añadido deba ser activo eficaz por sí mismo.

- Los principios activos según la invención pueden presentarse además en el uso como insecticidas en sus
 30 formulaciones comerciales, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, en
 mezclas con sustancias inhibidoras que reducen la degradación del principio activo después de la aplicación en el
 entorno de las plantas, sobre la superficie de las partes de la planta o en los tejidos de la planta.

El contenido de principio activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales
 puede variar en amplios intervalos. La concentración de principio activo de las formas de aplicación puede
 encontrarse del 0,00000001 al 95 % en peso de principio activo, preferiblemente entre el 0,00001 y el 1 % en peso.

- 35 La aplicación se efectúa en una manera habitual adaptada a la forma de aplicación.

- Según la invención, pueden tratarse todas las plantas y partes de planta. Por plantas se entiende, a este respecto,
 todas las plantas y poblaciones de plantas como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo
 (incluyendo plantas de cultivo de aparición natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse
 mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de
 40 ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo las
 variedades de plantas protegibles por el derecho de protección de especies o las variedades de plantas no
 protegibles. Por partes de planta debe entenderse todas las partes y órganos de planta aéreos y subterráneos, como
 brote, hoja, flor y raíz, indicándose por ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos frutales, frutos y
 semillas, así como raíces, tubérculos y rizomas. Pertenecen también a las partes de planta productos de cosecha,
 45 así como material de propagación vegetativa y generativa, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas, acodos y
 semillas.

El tratamiento según la invención de plantas y partes de planta con los principios activos se realiza directamente o
 mediante acción sobre su entorno, hábitat o espacio de almacenamiento según procedimientos de tratamiento
 habituales, por ejemplo, mediante inmersión, atomización, vaporización, nebulización, dispersión, extensión,

inyección, y en material de propagación, particularmente en semillas, además mediante camisas de una o varias capas.

5 El tratamiento según la invención de plantas y partes de planta con las combinaciones de principios activos se realiza directamente o mediante acción sobre su entorno, hábitat o espacio de almacenamiento según procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, atomización, vaporización, nebulización, dispersión, extensión, inyección, y en material de propagación, particularmente en semillas, además mediante camisas de una o varias capas.

10 Las mezclas según la invención son particularmente adecuadas para el tratamiento de semilla. Preferiblemente, han de nombrarse a este respecto las combinaciones según la invención citadas anteriormente como preferidas o especialmente preferidas. Así, una gran parte de los daños causados por las plagas sobre plantas de cultivo aparece ya por la infestación de la semilla durante el almacenamiento y después de la colocación de la semilla en el suelo, así como durante e inmediatamente después de la germinación de la planta. Esta fase es especialmente crítica, ya que las raíces y brotes de la planta en crecimiento son especialmente sensibles e incluso un pequeño daño puede conducir a la muerte de toda la planta. Existe por tanto un interés particularmente grande en proteger a la semilla y a la planta en germinación mediante el uso de agentes adecuados.

15 La lucha contra las plagas mediante el tratamiento de semilla de plantas es conocida desde hace tiempo y es objeto de mejoras continuas. Sin embargo, en el tratamiento de semilla surgen una serie de problemas que no siempre pueden solucionarse satisfactoriamente. Así, es deseable desarrollar procedimientos para la protección de la semilla y de las plantas en germinación que hagan superflua la aplicación adicional de agentes fitoprotectores después de la siembra o después de la emergencia de plantas. Además, es deseable optimizar la cantidad de principio activo utilizado a este respecto para proteger lo mejor posible a la semilla y a la planta en germinación frente a la infestación por plagas, pero sin dañar la planta misma por el principio activo utilizado. Particularmente, los procedimientos para el tratamiento de la semilla deberían incluir también las propiedades fungicidas intrínsecas de plantas transgénicas para conseguir una protección óptima de la semilla y la planta en germinación con una aplicación mínima de agentes fitoprotectores.

20 La presente invención se refiere por tanto particularmente también a un procedimiento para proteger a la semilla y a las plantas en germinación de la infestación por plagas tratando la semilla con un agente según la invención. La invención se refiere igualmente al uso de agentes según la invención para el tratamiento de semilla para la protección de la semilla y de las plantas en germinación generadas por ellas frente a plagas. Además, la invención se refiere a semillas que se han tratado para la protección frente a plagas con un agente según la invención.

Una de las ventajas de la presente invención es que, debido a las propiedades sistémicas especiales del agente según la invención, el tratamiento de la semilla con estos agentes no protege solo a la semilla misma, sino también a las plantas procedentes de la misma después de la emergencia frente a plagas. De este modo, se suprime el tratamiento inmediato del cultivo en el momento de la siembra o poco después.

35 Otra ventaja consiste en la elevación sinérgica de la actividad insecticida de los agentes según la invención frente a los principios activos insecticidas individuales, que supera la actividad esperada de ambos principios activos empleados individualmente. Es también ventajosa la elevación sinérgica de la actividad fungicida de los agentes según la invención frente al principio activo fungicida individual, que supera la actividad esperada del principio activo empleado individualmente. Así, se posibilita una optimización de la cantidad de los principios activos utilizado.

40 Se considera igualmente ventajoso que las mezclas según la invención puedan utilizarse particularmente también en semillas transgénicas, siendo capaces las plantas procedentes de esta semilla de expresión de una proteína dirigida contra plagas. Mediante el tratamiento de dicha semilla con los agentes según la invención, pueden controlarse determinadas plagas ya mediante la expresión de la proteína, por ejemplo insecticida, y adicionalmente se protege frente a daños mediante el agente según la invención.

45 Los agentes según la invención son adecuados para la protección de semilla de cualquier variedad de planta, como ya se ha citado anteriormente, que se utilice en agricultura, invernaderos, en silvicultura u horticultura. Particularmente, se trata a este respecto de semilla de maíz, cacahuete, canola, colza, amapola, soja, algodón, remolacha (por ejemplo, remolacha azucarera y remolacha forrajera), arroz, mijo, trigo, cebada, avena, centeno, girasol, tabaco, patatas u hortalizas (por ejemplo, tomates, especies de *Brassica*). Los agentes según la invención son igualmente adecuados para el tratamiento de semilla de plantas frutales y hortalizas como se han citado ya anteriormente. Recibe especial importancia el tratamiento de semilla de maíz, soja, algodón, trigo y canola o colza

50 Como ya se ha mencionado anteriormente, recibe una importancia especial también el tratamiento de semilla transgénica con un agente según la invención. A este respecto, se trata de semilla de plantas que contienen generalmente al menos un gen heterólogo que controla la expresión de un polipéptido con propiedades particularmente insecticidas. Los genes heterólogos en semilla transgénica pueden proceder a este respecto de microorganismos como *Bacillus*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*, *Clavibacter*, *Glomus* o *Gliocladium*. La presente invención es especialmente adecuada para el tratamiento de semilla transgénica que contiene al menos un gen heterólogo que procede de *Bacillus sp.*, y cuyo producto génico muestra actividad contra

taladro del maíz y/o taladro de raíz de maíz. Con especial preferencia, se trata a este respecto de un gen heterólogo que procede de *Bacillus thuringiensis*.

En el marco de la presente invención, se aplica el agente según la invención solo o en una formulación adecuada sobre la semilla. Preferiblemente, se trata la semilla en un estado en el que sea tan estable que no se produzcan daños con el tratamiento. En general, el tratamiento de la semilla puede realizarse en cualquier momento entre la cosecha y la siembra. Habitualmente, se usa semilla que se ha separado de la planta y liberado de mazorcas, cáscaras, tallos, cubiertas, lana o cuerpo frutal.

En general, debe tenerse en cuenta en el tratamiento de la semilla que la cantidad de agente y/u otros aditivos según la invención aplicados sobre la semilla se seleccione de modo que no perjudique la germinación de la semilla o no dañe las plantas procedentes de la misma. Esto ha de tenerse en cuenta ante todo en principios activos que pueden mostrar efectos fitotóxicos a determinadas cantidades de aplicación.

Como ya se ha mencionado anteriormente, pueden tratarse según la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferida, se tratan especies de plantas y variedades de plantas de origen silvestre u obtenidas mediante procedimientos de cultivo biológico convencional, como cruzamiento o fusión de protoplastos, así como sus partes. En una forma de realización preferida adicional, se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas que se han obtenido mediante procedimientos de ingeniería genética eventualmente en combinación con procedimientos convencionales (organismos modificados genéticamente) y sus partes. Los términos "partes" o "partes de plantas" o "partes de planta" se han ilustrado anteriormente.

De forma especialmente preferida, se tratan plantas según la invención de las variedades de plantas respectivamente comerciales o que se encuentran en uso. Por variedades de planta se entiende plantas con nuevas propiedades ("rasgos") que se cultivan tanto mediante cultivo convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Estas pueden ser variedades, biotipos y genotipos.

Según la especie de planta o variedad de planta, su hábitat y condiciones de crecimiento (suelo, clima, periodo vegetativo, alimentación), pueden aparecer también efectos superaditivos ("sinérgicos") mediante el tratamiento según la invención. Así, son posibles, por ejemplo, cantidades de aplicación reducidas y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un reforzamiento del efecto de las sustancias y agentes utilizables según la invención, mejor crecimiento de plantas, tolerancia elevada frente a altas o bajas temperaturas, tolerancia elevada frente a la sequía o frente al contenido de sales del agua o el suelo, rendimiento de floración elevado, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha, que superan los efectos que realmente se esperan.

Pertenecen a las plantas o variedades de plantas transgénicas preferidas según la invención para tratar (obtenidas por ingeniería genética) todas las plantas que mediante la modificación por ingeniería genética han recibido material genético que confiere a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas ("rasgos"). Son ejemplos de dichas propiedades mejor crecimiento de planta, tolerancia elevada frente a temperaturas altas o bajas, tolerancia aumentada frente a la sequía o frente al contenido de sales de agua o suelo, rendimiento de floración elevado, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha. Son ejemplos adicionales y especialmente destacados de dichas propiedades una defensa elevada de las plantas frente a plagas animales y microbianas, como frente a insectos, ácaros, hongos, bacterias y/o virus fitopatógenos, así como una tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas, se mencionan las plantas de cultivo importantes como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, remolacha azucarera, tomates, guisantes y otras especies de hortalizas, algodón, tabaco, colza, así como plantas frutales (con los frutos manzanas, peras, frutos cítricos y uvas), siendo especialmente destacadas maíz, soja, patata, algodón, tabaco y colza. Como propiedades ("rasgos"), se destacan especialmente la defensa elevada de las plantas frente a insectos, artrópodos, nematodos y caracoles mediante toxinas generadas en las plantas, particularmente aquellas que se producen en las plantas mediante el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo, mediante los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF, así como sus combinaciones) (en adelante, "plantas Bt"). Como propiedades ("rasgos"), se destacan también especialmente la defensa elevada de las plantas frente a hongos, bacterias y virus mediante resistencia sistémica adquirida (SAR), sistemina, fitoalexinas, desencadenantes, así como genes de resistencia y las correspondientes proteínas y toxinas expresadas. Como propiedades ("rasgos"), se destacan también especialmente la tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo, imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo, gen "PAT"). Los genes que confieren las propiedades respectivamente deseadas ("rasgos") pueden aparecer también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt", se citan variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata, que se comercializan con las denominaciones comerciales YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo, maíz), StarLink® (por ejemplo, maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas, se citan variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan con las denominaciones comerciales Roundup Ready® (tolerancia frente a glifosato, por ejemplo, maíz, algodón, soja), Liberty Link®

(tolerancia frente a fosfotricina, por ejemplo, colza), IMI® (tolerancia frente a imidazolinonas) y STS® (tolerancia frente a sulfonilureas, por ejemplo, maíz). Como plantas resistentes a herbicidas (cultivadas convencionalmente con tolerancia a herbicidas), se mencionan también las variedades comercializadas con la referencia Clearfield® (por ejemplo, maíz). Por supuesto, estas indicaciones son válidas también para las especies de plantas desarrolladas en el futuro o presentes en el mercado futuro con estas u otras propiedades genéticas desarrolladas en el futuro (“rasgos”).

Las plantas indicadas pueden tratarse de forma especialmente ventajosa según la invención con los compuestos de fórmula general I o las mezclas de principios activos según la invención. Los intervalos preferidos indicados anteriormente en los principios activos o mezclas son también válidos para el tratamiento de estas plantas. Se destaca especialmente el tratamiento de plantas con los compuestos o mezclas indicados especialmente en el presente texto.

Los principios activos según la invención no solo funcionan contra plagas de plantas, de la higiene y de productos almacenados, sino también en el sector de medicina veterinaria contra parásitos animales (ecto- y endoparásitos) como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, ácaros chupadores, moscas (picadoras y chupadoras), larvas de moscas parásitas, piojos, malófagos de piel, malófagos de pluma y pulgas. Pertenecen a estos parásitos:

Del orden de los *Anoplurida*, por ejemplo, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*, *Pediculus spp.*, *Phtirus spp.*, *Solenopotes spp.*

Del orden de los *Mallophagida* y los subórdenes *Amblycerina* así como *Ischnocerina*, por ejemplo, *Trimenopon spp.*, *Menopon spp.*, *Trinoton spp.*, *Bovicola spp.*, *Werneckiella spp.*, *Lepikentron spp.*, *Damalina spp.*, *Trichodectes spp.*, *Felicola spp.*

Del orden de los *Diptera* y los subórdenes *Nematocera* así como *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.*, *Chrysomyia spp.*, *Wohlfahrtia spp.*, *Sarcophaga spp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Gasterophilus spp.*, *Hippobosca spp.*, *Lipoptena spp.*, *Melophagus spp.*

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

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

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

De la subclase de los *Acari (Acarina)* y los órdenes de los *Metastigmata* así como *Mesostigmata*, 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.*, *Varroa spp.*

Del orden de los *Actiniedida (Prostigmata)* y *Acaridida (Astigmata)*, por ejemplo, *Acarapis spp.*, *Cheyletiella spp.*, *Ornithocheyletia spp.*, *Myobia spp.*, *Psorergates spp.*, *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.*, *Laminosioptes spp.*

Los principios activos de fórmula (I) según la invención son también adecuados para combatir artrópodos que atacan a animales útiles agrícolas como, por ejemplo, vacas, ovejas, cabras, caballos, cerdos, asnos, camellos, búfalos, conejos, gallinas, pavos, patos, gansos, abejas, otras mascotas como, por ejemplo, perros, gatos, aves domésticas, peces de acuario, así como los denominados animales de ensayo como, por ejemplo, hámsteres, conejillos de indias, ratas y ratones. Mediante la lucha contra estos artrópodos, deben disminuirse las muertes y las reducciones de rendimiento (de carne, leche, lana, pieles, huevos, miel, etc.), de modo que mediante el uso de los principios activos según la invención es posible una cría de animales más económica y sencilla.

La aplicación de los principios activos según la invención se efectúa de modo conocido en el sector veterinario mediante administración enteral en forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, pociones, brebajes, gránulos, pastas, bolos, procedimiento con la alimentación, supositorios, mediante administración parenteral como, por ejemplo, mediante inyecciones (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal, entre otras), implantes, mediante administración nasal, mediante aplicación dérmica en forma, por ejemplo, de inmersión o baño (empapado), pulverización (pulverizador), vertido (vertido dorsal y en la cruz), lavado, empolvado, así como con ayuda de cuerpos de molde que contienen principios activos como collares, marcas en la oreja, marcas en el rabo, brazaletes, ronzales, dispositivos de marcaje, etc.

En la aplicación para ganado, aves, mascotas, etc., pueden usarse los principios activos de fórmula (I) como

formulaciones (por ejemplo, polvos, emulsiones, agentes fluidos) que contienen los principios activos en una cantidad del 1 al 80 % en peso, directamente o después de dilución de 100 a 10.000 veces o se aplican como baño químico.

Además, se ha encontrado que los compuestos según la invención muestran un alto efecto insecticida frente a insectos que destruyen materiales técnicos.

Por ejemplo y preferiblemente, sin embargo sin limitación, se citan los siguientes insectos:

10 Escarabajos como *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.*, *Tryptodendron spec.*, *Apathe monachus*, *Bostrychus capucinus*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.*, *Dinoderus minutus*;

himenópteros como *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*;

15 termitas como *Kaloterms flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*;

lepismas como *Lepisma saccharina*.

Por materiales técnicos se entienden en el presente contexto materiales no vivos como, por ejemplo, plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, productos del procesamiento de la madera y pinturas.

20 Los agentes preparados para aplicación pueden contener eventualmente insecticidas adicionales y eventualmente uno o más fungicidas.

Con respecto a los asociados de mezcla adicionales posibles, se remite a los insecticidas y fungicidas anteriormente citados.

25 Al mismo tiempo, los principios activos según la invención pueden utilizarse para la protección de la incrustación en objetos, particularmente en cascos de barcos, cedazos, redes, construcciones, muelles e instalaciones de señalización que están relacionados con agua de mar o salobre.

Además, los compuestos según la invención pueden utilizarse solos o en combinaciones con otros principios activos como agentes antiincrustación.

30 Los principios activos son adecuados también para combatir plagas animales en la protección doméstica, de higiene y almacenamiento, particularmente de insectos, arácnidos y ácaros, que aparecen en espacios cerrados como, por ejemplo, viviendas, fábricas, oficinas, cubículos de vehículos, entre otros. Pueden usarse para combatir estas plagas solos o en combinación con otros principios activos y coadyuvantes en productos insecticidas domésticos. Son eficaces frente a especies sensibles y resistentes, así como frente a todos los estados de desarrollo. Pertenecen a estas plagas:

Del orden de los *Scorpionidea*, por ejemplo, *Buthus occitanus*.

35 Del orden de los *Acarina*, por ejemplo, *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia ssp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.

Del orden de los *Araneae*, por ejemplo, *Aviculariidae*, *Araneidae*.

40 Del orden de los *Opiliones*, por ejemplo, *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

Del orden de los *Isopoda*, por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Del orden de los *Diplopoda*, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus spp.*.

Del orden de los *Chilopoda*, por ejemplo, *Geophilus spp.*.

Del orden de los *Zygentoma*, por ejemplo, *Ctenolepisma spp.*, *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

45 Del orden de los *Blattaria*, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora spp.*, *Parcoblatta spp.*, *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

Del orden de los *Saltatoria*, por ejemplo, *Acheta domesticus*.

Del orden de los *Dermaptera*, por ejemplo, *Forficula auricularia*.

Del orden de los *Isoptera*, por ejemplo, *Kaloterms spp.*, *Reticuliterms spp.*

Del orden de los *Psocoptera*, por ejemplo, *Lepinatus spp.*, *Liposcelis spp.*

5 Del orden de los *Coleoptera*, por ejemplo, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Dermestes spp.*, *Latheticus oryzae*, *Necrobia spp.*, *Ptinus spp.*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

10 Del orden de los *Diptera*, por ejemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila spp.*, *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus spp.*, *Sarcophaga carnaria*, *Simulium spp.*, *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

Del orden de los *Lepidoptera*, por ejemplo, *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

Del orden de los *Siphonaptera*, por ejemplo, *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

15 Del orden de los *Hymenoptera*, por ejemplo, *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula spp.*, *Tetramorium caespitum*.

Del orden de los *Anoplura*, por ejemplo, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pemphigus spp.*, *Phylloera vastatrix*, *Phthirus pubis*.

20 Del orden de los *Heteroptera*, por ejemplo, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

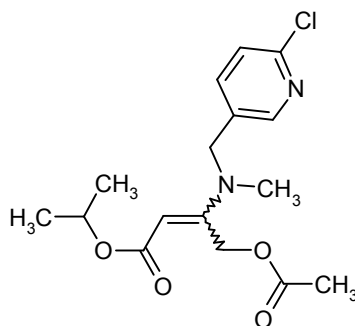
La aplicación en el campo de los insecticidas domésticos se realiza solo o en combinación con otros principios activos adecuados como ésteres de ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, neonicotinoides, reguladores del crecimiento o principios activos de otras clases de insecticidas conocidas.

25 La aplicación se realiza en aerosoles, pulverizadores sin presión, por ejemplo, pulverizadores de bombeo y atomización, nebulizadores automáticos, nebulizadores, espumas, geles, productos de vaporización con placas vaporizadores de celulosa o plástico, vaporizadores de líquido, vaporizadores de gel y membrana, vaporizadores accionados con propulsores, sistemas de vaporización sin energía o pasivos, papeles antipolillas, saquitos antipolillas y geles antipolillas, en forma de gránulos o polvos, en cebos dispersados o trampas con cebo.

Ejemplos de preparación:

30 **Ejemplo 1**

Éster isopropílico del ácido 4-acetoxi-3-[(6-cloro-pirid-3-ilmetil)amino]-but-2-en-carboxílico



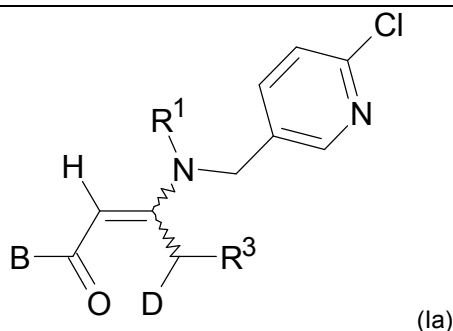
35 Se disponen 124 mg (0,672 mmol) de éster isopropílico del ácido 4-acetoxibut-2-en-carboxílico en 5 ml de tetrahidrofurano (THF) anhidro y se añaden gota a gota 116 mg (0,739 mmol) de 1-(6-cloropiridin-3-il)-N-metilmetanamina, disuelta en 1 ml de THF anhidra, a temperatura ambiente. Se agita la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 16 h y se concentra a vacío. A continuación, se recoge el residuo con tolueno y se lava consecutivamente con ácido sulfúrico acuoso diluido y solución de hidrogenocarbonato de sodio. Después de secar sobre sulfato de magnesio y concentrar la fase orgánica a vacío, se obtienen 120 mg (50 % del teórico) de éster isopropílico del ácido 4-acetoxi-3-[(4-clorobencil)(metil)amino]but-2-en-carboxílico.

40 RMN-¹H (CD₃CN, δ, ppm) = 8,21 (m, 1H), 7,56 (m, 1H), 7,36 (m, 1H), 5,45 (s, 2H), 4,91 (sept., 1H), 4,70 (s, 1H), 4,46 (s, 2H), 2,86 (s, 3H), 1,92 (s, 3H), 1,17 (d, 6H).

En la siguiente tabla 1, se indican otros compuestos de fórmula general (I).

Tabla 1

Compuestos de fórmula (Ia) en la que A representa 6-cloro-pirid-3-ilo



y no siendo de acuerdo con la invención los compuestos n.º 2-11 y 14-18.

N.º de ej.	B	R ¹	R ³	D	Datos físicos: RMN- ¹ H, δ [ppm] ^a
2	OCH ₃	H	CH ₃	O-CO-O-CH ₃	8,18 (m, 1H), 7,53 (m, 1H), 7,35 (m, 1H), 7,18 (dd, 1H), 4,67 (d, 1H), 4,67 (s, 1H), 4,42 (d, 1H), 3,66 (s, 3H), 3,57 (s, 3H), 2,82 (s, 3H), 1,57 (d, 3H)
3	OCH ₃	H	CH ₃	O-CO-CH ₃	8,19 (m, 1H), 7,53 (m, 1H), 7,36 (m, 1H), 7,28 (dd, 1H), 4,73 (d, 1H), 4,63 (s, 1H), 4,46 (d, 1H), 3,56 (s, 3H), 2,84 (s, 3H), 1,80 (s, 3H), 1,51 (d, 3H)
4	OCH ₃	H	H	O-CH ₂ -C≡CH	8,21 (m, 1H), 7,57 (m, 1H), 7,34 (m, 1H), 4,96 (s, 2H), 4,70 (s, 1H), 4,53 (s, 2H), 4,20 (d, 2H), 3,56 (s, 3H), 2,86 (s, 3H), 2,65 (t, 1H)
5	OCH ₃	H	H	O-CH(CH ₃) ₂	8,20 (m, 1H), 7,55 (m, 1H), 7,36 (m, 1H), 5,45 (s, 2H), 4,75 (s, 1H), 4,48 (s, 2H), 3,55 (s, 3H), 2,88 (s, 3H), 2,46 (sept., 1H), 1,07 (d, 6H)
6	OCH ₃	H	H	O-Cipr	8,21 (m, 1H), 7,56 (m, 1H), 7,36 (m, 1H), 5,47 (s, 2H), 4,76 (s, 1H), 4,48 (s, 2H), 3,56 (s, 3H), 2,88 (s, 3H), 1,47 (m, 1H), 0,81 (m, 4H)
7	OC ₂ H ₅	H	H	O-CO-CH ₃	8,21 (m, 1H), 7,56 (m, 1H), 7,36 (m, 1H), 5,46 (s, 2H), 4,74 (s, 1H), 4,47 (s, 2H), 4,03 (c, 2H), 2,87 (s, 3H), 2,01 (s, 3H), 1,18 (t, 3H)
8	OCH(CH ₃) ₂	H	H	O-CO-CH ₃	8,03 (m, 1H), 7,38 (m, 1H), 7,18 (m, 1H), 5,27 (s, 2H), 4,59 (s, 1H), 4,29 (s, 2H), 3,61 (d, 2H), 2,69 (s, 3H), 1,68 (m, 1H), 0,72 (d, 6H)
9	OCH ₃	H	H	O-CO-C(CH ₃) ₃	8,20 (m, 1H), 7,55 (m, 1H), 7,35 (m, 1H), 5,43 (s, 2H), 4,75 (s, 1H), 4,49 (s, 2H), 3,55 (s, 3H), 2,89 (s, 3H), 1,13 (s, 9H)
10	OCH ₃	H	H	O-CO-CH ₃	8,20 (m, 1H), 7,56 (m, 1H), 7,35 (m, 1H), 5,53 (s, 2H), 4,76 (s, 1H), 4,48 (s, 2H), 3,71 (s, 3H), 3,56 (s, 3H), 2,87 (s, 3H)
11	OCH ₃	C ₂ H ₅	H	O-CO-CH ₃	8,21 (m, 1H), 7,57 (m, 1H), 7,35 (m, 1H), 5,43 (s, 2H), 4,71 (s, 1H), 4,46 (s, 2H), 3,53 (s, 3H), 3,32 (q, 2H), 1,95 (s, 3H), 1,13 (t, 3H)
12	OCH ₃	Cipr	H	O-CO-CH ₃	8,22 (m, 1H), 7,58 (m, 1H), 7,21 (m, 1H), 5,41 (s, 2H), 5,14 (s, 1H), 4,50 (s, 2H), 3,57 (s, 3H), 2,47 (m, 1H), 2,01 (s, 3H), 0,81 (m, 2H), 0,66 (m, 2H)

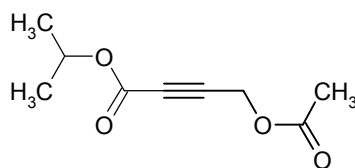
(continuación)

N.º de ej.	B	R ¹	R ³	D	Datos físicos: RMN- ¹ H, δ [ppm] ^a
13	OCH ₃	CH ₃	H	O-CO-C ₂ H ₅	8,05 (m, 1H), 7,41 (m, 1H), 7,20 (m, 1H), 5,32 (s, 2H), 4,60 (s, 1H), 4,32 (s, 3H), 3,40 (s, 3H), 2,72 (s, 3H), 2,07 (q, 2H), 0,87 (t, 3H)
14	OCH ₃	CH ₃	H	O-CH ₃	8,20 (m, 1H), 7,57 (m, 1H), 7,38 (m, 1H), 5,46 (s, 2H), 4,74 (s, 1H), 4,49 (s, 2H), 3,55 (s, 3H), 2,87 (s, 3H), 1,91 (s, 3H)
15	OCH ₃	CH ₃	H	O-THP	8,22 (m, 1H), 7,57 (m, 1H), 7,33 (m, 1H), 5,00 (dd, 2H), 4,67 (m, 2H), 4,55 (s, 2H), 3,76 (m, 1H), 3,55 (s, 3H), 3,46 (m, 1H), 2,86 (s, 3H), 1,65-1,35 (m, 6H)
16	OCH ₃	CH ₃	H	O-CH ₂ -DMP	8,14 (m, 1H), 7,49 (m, 1H), 7,25 (m, 1H), 7,11 (m, 1H), 6,46 (m, 1H), 6,43 (M, 1H), 4,92 (s, 2H), 4,67 (s, 1H), 4,49 (s, 2H), 4,47 (s, 2H), 3,77 (s, 3H), 3,72 (s, 3H), 3,55 (s, 3H), 2,82 (s, 3H)
17	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	O-CO-OCH ₃	8,17 (m, 1H), 7,51 (m, 1H), 7,35 (m, 1H), 7,03 (m, 1H), 4,71 (s, 1H), 4,58 (dd, 2H), 3,66 (s, 3H), 3,57 (s, 3H), 2,82 (s, 3H), 1,8m (m, 1H), 1,01 (t, 3H)
18	OCH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	O-CO-CH ₃	8,16 (m, 1H), 7,51 (m, 1H), 7,36 (m, 1H), 7,15 (m, 1H), 4,67 (s, 1H), 4,59 (dd, 2H), 3,56 (s, 3H), 2,83 (s, 3H), 1,82 (m, 4H), 0,98 (t, 3H)
19*	OCH ₃	CH ₂ CHF ₂	H	O-CO-CH ₃	8,21 (m, 1H), 7,57 (dd, 1H), 7,38 (d, 1H), 6,07 (tm, 1H), 5,44 (s, 2H), 4,81 (s, 1H), 4,59 (s, 2H), 3,76 (tm, 2H), 3,53 (s, 3H), 2,01 (s, 3H)

*isómero (E); purificación mediante HPLC preparativa (columna RP18; fase móvil: gradiente de acetonitrilo/agua); ^aCD₃CN; Cipr = ciclopropilo, THP = tetrahidropiran-2-ilo, DMP = 2,4-dimetoxi-fenilo.

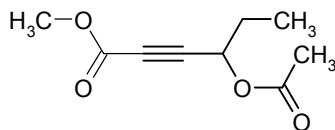
Preparación de compuestos de partida**Compuestos de fórmula (IV)**

- 5 **IV-1 Éster isopropílico del ácido 4-acetoxibut-2-incarboxílico** (véase también la síntesis análoga de R. Tayama, R. Hashimoto *Tetrahedron Lett.* 48, 7950-7952, 2007)



- 10 Se disuelven 2,45 g (25 mmol) de acetato de prop-2-in-1-ilo en 250 ml de tetrahidrofurano (THF) anhidro y se añaden gota a gota a -75°C 27,5 ml (27,5 mmol) de una disolución de bis(trimetilsilil)amido de lidio 1 M en THF. Después de 30 min de agitación a -75 °C, se añaden gota a gota lentamente a -75 °C 3,68 g (30 mmol) de éster isopropílico del ácido clorofórmico. Después de 30 min de agitación a -75 °C, se calienta la mezcla de reacción durante 1 h a temperatura ambiente. Se reparte entre agua y diclorometano, se lava la fase orgánica consecutivamente con ácido sulfúrico acuoso diluido y solución de hidrogenocarbonato de sodio. Después de secar sobre sulfato de magnesio y concentrar la fase orgánica a vacío, se destila el residuo. Se obtienen 160 mg (3,5 % del teórico) de éster isopropílico del ácido 4-acetoxi-but-2-incarboxílico.
- 15

RMN-¹H (CD₃CN, δ, ppm) = 4,88 (sept., 1H), 4,61 (s, 2H), 1,91 (s, 3H), 1,10 (d, 6H).

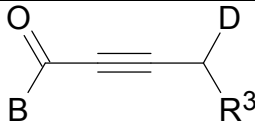
IV-2**Éster metílico del ácido 4-acetoxihex-2-in-carboxílico**

- 5 Se disuelven 355 mg (2,5 mmol) de éster metílico del ácido 4-hidroxihex-2-incarboxílico (véase J. Kunes *et al.*, Coll. Czech. Chem. Comm. 66, 1809-1830, 2001) y 243 µl (3 mmol) de piridina en 25 ml de diclorometano y se mezclan a 0 °C lentamente con 196 µl (3 mmol) de cloruro de acetilo. Después de 16 h a temperatura ambiente, se lava consecutivamente con ácido sulfúrico acuoso diluido y solución de hidrogenocarbonato de sodio. El secado sobre sulfato de magnesio y concentración de la fase orgánica proporcionan 410 mg (89 % del teórico) de éster metílico del ácido 4-acetoxihex-2-in-carboxílico.
- 10 RMN-¹H (CD₃CN, δ, ppm) = 5,27 (t, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,75 (s, 3H), 1,88 (m, 2H), 1,01 (t, 3H).

En la siguiente tabla 2, se indican otros compuestos de fórmula general (IV).

Tabla 2

Compuestos de fórmula

 (IV)				
Nº de ej.	B	R ³	D	Datos físicos: RMN- ¹ H, δ [ppm] ^a / conocido en la bibliografía
IV-3	OCH ₃	H	O-CO-CH(CH ₃) ₂	4,64 (s, 2H), 3,59 (s, 3H), 2,44 (sept., 1H), 0,99 (d, 6H)
IV-4	OCH ₃	H	O-CO-Cipr	4,64 (s, 2H), 3,58 (s, 3H), 1,48 (m, 1H), 0,78 (m, 4H)
IV-5	OCH ₂ CH ₃	H	O-CO-CH ₃	4,78 (s, 2H), 4,22 (s, 2H), 2,06 (s, 3H), 1,27 (t, 3H)
IV-6	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	O-CH ₃	4,62 (s, 2H), 3,79 (d, 2H), 1,88 (s, 3H), 1,76 (m, 1H), 0,78 (d, 6H)
IV-7	OCH ₃	H	O-CO-CH ₂ CH ₃	4,64 (s, 2H), 3,59 (s, 3H), 2,21 (c, 2H), 0,95 (t, 3H)
IV-8	OCH ₃	H	O-CH ₂ -DMP	7,22 (m, 1H), 6,53 (m, 2H), 4,50 (s, 2H), 4,27 (s, 2H), 3,81 (s, 3H), 3,78 (s, 3H), 3,74 (s, 3H)
IV-9	OCH ₃	CH ₂ CH ₃	O-CH ₂ -DMP	5,27 (t, 1H), 3,77 (s, 3H), 3,75 (s, 3H), 1,88 (m, 2H), 1,01 (t, 3H)
^a CD ₃ CN; Cipr = ciclopropilo; DMP = 2,4-dimetoxifenilo				

15

Compuestos de fórmula (V)**V-1****N-[(6-cloropiridin-3-il)metil]-2,2-difluoroetan-1-amina**

- 20 Se agitan 41,57 g (256,6 mmol) de 2-cloro-5-clorometilpiridina, 20,80 g (256,6 mmol) de 2,2-difluoroetan-1-amina y 35,8 ml (256,6 mmol) de trietilamina en 500 ml de acetonitrilo durante 21 horas a 45 °C. Después de concentrar la mezcla de reacción a vacío, se recoge con ácido clorhídrico acuoso 1 N y se lava con acetato de etilo. Se ajusta a alcalinidad la fase acuosa con solución de hidróxido de sodio acuoso 2,5 N y se extrae varias veces con acetato de etilo. La concentración de la fase orgánica a vacío proporciona 28,6 g (53 % del teórico) de N-[(6-cloropiridin-3-il)metil]-2,2-difluoroetan-1-amina.

RMN-¹H (CD₃CN, δ, ppm) = 2,93 (td, 2 H), 3,80 (s, 2 H), 5,85 (tt, 1 H), 7,33 (d, 1H), 7,71 (dd, 1H), 8,30 (d, 1H).

De modo análogo, puede representarse:

V-2

***N*–[(6-cloropiridin-3-il)metil]-3-fluoropropan-1-amina**

5 CLEM (*m/z*, %) = 203 (MH⁺, 100).

V-3

***N*–[(6-cloropiridin-3-il)metil]-2-cloro-2-fluoroetan-1-amina**

CLEM (*m/z*, %) = 223 (MH⁺, 100).

Ejemplos biológicos

10 **Ejemplo A: ensayo de *Lucilia cuprina* (LUCICU)**

Disolvente: dimetilsulfóxido

Para la preparación de un preparado de principio activo, se mezclan 10 mg de principio activo con 0,5 ml de dimetilformamida y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada. Se llenan los recipientes, que contienen carne de caballo que se ha tratado con el preparado de principio activo de la concentración deseada, con larvas de *Lucilia cuprina*.

Después de 2 días, se determina la mortalidad en %. A este respecto, 100 % significa que todas las larvas habían muerto; 0 % significa que ninguna larva había muerto.

En este ensayo, los siguientes compuestos muestran un efecto del 100 % a una cantidad de aplicación de 100 ppm:

Nº de ej. 6, 10, 14

20 **Ejemplo B: Ensayo de *Myzus* (tratamiento por pulverización MYZUPE)**

Disolvente: 78 partes en peso de acetona y 1,5 partes en peso de dimetilformamida
Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de un preparado de principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante a la concentración deseada.

Se pulverizan trozos de hoja de col china (*Brassica pekinensis*), que se han infestado con todos los estadios de pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), con un preparado de principio activo de la concentración deseada.

Después del tiempo dado, se determina el efecto en %. A este respecto, 100 % significa que todos los pulgones habían muerto; 0 % que ningún pulgón había muerto.

30 Después de 5 días y una cantidad de aplicación de 500 g/ha, los siguientes compuestos muestran el efecto dado:

El compuesto 1 muestra un efecto del 80 %; los compuestos 8 y 14 muestran un efecto del 90 % a una cantidad de aplicación de 500 g/ha; los compuestos 2, 3, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12 y 13 muestran un efecto del 100 %.

Después de 6 días y a una cantidad de aplicación de 500 g/ha, el compuesto 19 muestra un efecto del 100 %.

Ejemplo C: Ensayo de *Meloidogyne incognita* (MELGIN)

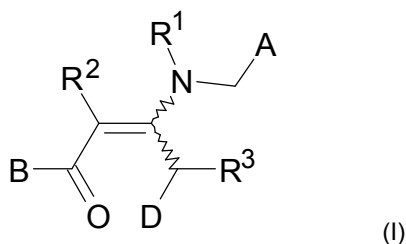
35 Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona y 1,5 partes en peso de dimetilformamida
Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la preparación de un preparado de principio activo, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con las cantidades dadas de disolvente y emulsionante y se diluye el concentrado con agua a la concentración deseada. Se llenan los recipientes con arena, solución de principio activo, suspensión de huevos-larvas de *Meloidogyne incognita* y semillas de lechuga. Las semillas de lechuga germinan y se desarrollan las plántulas. En las raíces se desarrollan agallas. Después de 14 días, se determina el efecto nematocida por la formación de agallas en %. A este respecto, 100 % significa que no se encontraron agallas; 0 % significa que el número de agallas en las plantas tratadas corresponde a los controles no tratados.

En este ensayo, el compuesto 10 muestra un efecto del 90 % a una cantidad de aplicación de 20 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de enamino-carbonilo de fórmula (I)

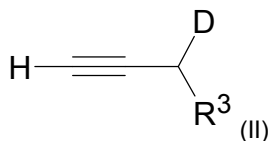


en la que

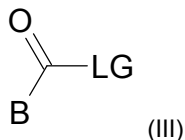
- 5 A representa 6-cloro-pirid-3-il, 6-brom-pirid-3-il o 6-cloro-1,4-piridazin-3-il;
 B representa OCH₃, OCH₂CH₃, OCH(CH₃)₂;
 D representa un resto T-R⁵, en el que
 T representa oxígeno y
 R⁵ representa metilcarbonilo, etilcarbonilo, *terc*-butilcarbonilo o metoxycarbonilo;
 10 R¹ representa metilo, ciclopropilo o 2,2-difluoro-etilo; y
 R² y R³ representan en cada caso hidrógeno.

2. Procedimiento para la preparación de los compuestos según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas de reacción

(a) reacción de un compuesto de fórmula (II)



con un compuesto de fórmula (III)

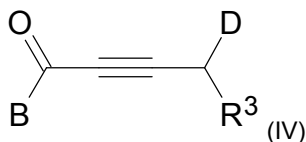


en las que

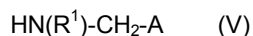
- 20 B, D y R³ son como se definen en la reivindicación 1; y
 LG representa haloalcoxilo C₁-C₈, (alcanoil C₁-C₈)-oxi, mercapto, (alquil C₁-C₈)-tio, (haloalquil C₁-C₈)-tio o halógeno,

dado el caso en presencia de un diluyente y dado el caso en presencia de un coadyuvante básico para dar un compuesto de fórmula (IV); y

(b) reacción del compuesto de fórmula (IV)



con un compuesto de fórmula (V)



en la que B, D, A y R¹ y R³ son como se definen en la reivindicación 1, dado el caso en presencia de un diluyente.

- 30 3. Agente para combatir plagas animales que comprende al menos un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.

4. Procedimiento para combatir plagas de plantas, **caracterizado porque** se deja actuar un compuesto según la reivindicación 1 o un agente según la reivindicación 3 sobre las plagas de plantas y/o su hábitat.