

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 360**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/40** (2006.01)

**A01N 43/78** (2006.01)

**A01P 7/00** (2006.01)

**C07D 401/06** (2006.01)

**C07D 417/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2013 PCT/EP2013/056540**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13144213**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2013 E 13712286 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2830421**

54 Título: **Compuestos de piridinilideno tiocarbonilo N-sustituidos y su uso para combatir plagas de animales**

30 Prioridad:

**30.03.2012 US 201261617706 P**

**30.11.2012 US 201261731515 P**

**30.11.2012 EP 12195104**

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

**24.07.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)**

**Carl-Bosch-Strasse 38**

**67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BANDUR, NINA GERTRUD;**

**PAULINI, RALPH;**

**KAISER, FLORIAN;**

**NARINE, ARUN;**

**DICKHAUT, JOACHIM y**

**KÖRBER, KARSTEN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 626 360 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).

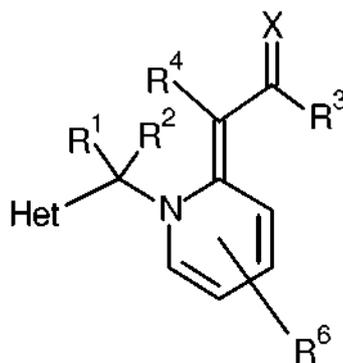
**DESCRIPCIÓN**

Compuestos de piridinilideno tiocarbonilo N-sustituídos y su uso para combatir plagas de animales

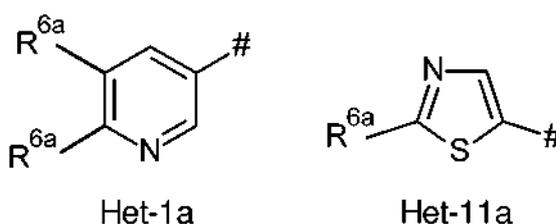
La presente invención se refiere a compuestos de piridinilideno N-sustituídos, a los enantiómeros, diastereómeros, derivados y sales de los mismos y a composiciones que comprenden tales compuestos. La invención también se refiere al uso de los compuestos de piridinilideno N-sustituídos, de sus sales o de las composiciones que los comprenden para combatir plagas de animales. Además, la invención también se refiere a métodos no terapéuticos de aplicar tales compuestos. Las plagas de animales destruyen cultivos en crecimiento y cosechados y atacan viviendas y estructuras comerciales de madera, causando grandes pérdidas económicas al suministro de alimentos y a la propiedad. Aunque se conoce un gran número de agentes plaguicidas, debido a la capacidad de las plagas diana para desarrollar resistencia a dichos agentes, existe la necesidad continuada de nuevos agentes para combatir plagas de animales. En particular, las plagas de animales, tales como insectos y ácaros, son difíciles de controlar de forma eficaz.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar compuestos que tengan buena actividad plaguicida, especialmente frente a insectos y ácaros difíciles de controlar.

Se ha descubierto que estos objetivos se solucionan mediante derivados de piridinilideno N-sustituídos de fórmula general I:



en la que  
Het es Het-1 a o Het-11 a



20

en la que # representa el enlace en la fórmula (I), y en la que

- R<sup>6a</sup> se selecciona entre hidrógeno, halógeno o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- X es S,
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> son ambos hidrógeno;
- R<sup>3</sup> se selecciona entre hidrógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfinilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, halocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, OR<sup>15</sup>, S(O)<sub>n</sub>R<sup>16</sup>, NR<sup>17a</sup>R<sup>17b</sup>, fenilo, opcionalmente sustituido con uno o más, por ejemplo 1, 2 o 3 sustituyentes R<sup>10</sup>, que se seleccionan independientemente entre sí, o un anillo heteroaromático de 5 o 6 miembros que comprende 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados entre oxígeno, nitrógeno y/o azufre, opcionalmente sustituido con uno o más, por ejemplo 1, 2 o 3 sustituyentes R<sup>10</sup>, seleccionados independientemente entre sí, y en la que el átomo o átomos de nitrógeno y/o azufre de anillo heterocíclico pueden estar opcionalmente oxidados.
- R<sup>4</sup> se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-

- C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en la que cada uno de los cuatro últimos radicales mencionados está sin sustituir, parcial o completamente halogenado; y
- R<sup>6</sup> se selecciona entre hidrógeno, halógeno, ciano, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en la que los átomos de carbono de los dos últimos radicales pueden estar parcial o totalmente halogenados;
- 5 R<sup>10</sup> se selecciona cada uno independientemente entre sí entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, azido, nitro, SCN, SF<sub>5</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, en la que los átomos de carbono de los radicales alifáticos y cicloalifáticos mencionados anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más R<sup>15</sup>, que se seleccionan independientemente entre sí, Si(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>R<sup>12</sup>, OR<sup>16</sup>, OS(O)<sub>n</sub>R<sup>16</sup>, -S(O)<sub>n</sub>R<sup>16</sup>, S(O)<sub>n</sub>NR<sup>17a</sup>R<sup>17b</sup>, NR<sup>17a</sup>R<sup>17b</sup>, C(=O)R<sup>15</sup>, C(=S)R<sup>15</sup> C(=O)OR<sup>16</sup>, -C(=NR<sup>17a</sup>)R<sup>15</sup>, C(=O)NR<sup>17a</sup>R<sup>17b</sup> C(=S)NR<sup>17a</sup>R<sup>17b</sup> fenilo, opcionalmente sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un anillo heterocíclico aromático saturado, parcialmente saturado o insaturado de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros que comprende 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados entre oxígeno, nitrógeno y/o azufre, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre sí entre halógeno, ciano, NO<sub>2</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y en la que el átomo o átomos de nitrógeno y/o azufre de anillo heterocíclico pueden estar opcionalmente oxidados; o dos R<sup>10</sup> presentes juntos en un átomo de un heterocíclico parcialmente saturado pueden ser =O, =CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, =S(O)<sub>n</sub>R<sup>16</sup>, =S(O)<sub>n</sub>NR<sup>17a</sup>R<sup>17b</sup>, =NR<sup>17a</sup>, =NOR<sup>16</sup> o =NNR<sup>17a</sup>; o, dos R<sup>10</sup> en átomos de carbono adyacentes pueden ser un puente seleccionado entre CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH=CH-CH=CH, N=CH-CH=CH, CH=N-CH=CH, N=CH-N=CH, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, OCH=CHCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH=CHCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, CH=CHO, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>C(=O)O, C(=O)OCH<sub>2</sub>, O(CH<sub>2</sub>)O, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, SCH=CHCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S, SCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S, CH=CHS, CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>C(=S)S, C(=S)SCH<sub>2</sub>, S(CH<sub>2</sub>)S, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sup>17a</sup>, CH<sub>2</sub>CH=N, CH=CH-NR<sup>17a</sup>, OCH=N, SCH=N y forman junto con los átomos de carbono a los que los dos R<sup>10</sup> están unidos un anillo carbocíclico o heterocíclico parcialmente saturado o insaturado, aromático de 5 miembros o 6 miembros, en la que el anillo puede estar opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes seleccionados entre =O OH, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, halógeno, ciano, halometilo o halometoxi;
- 15 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> (se seleccionan cada uno independientemente entre sí entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> haloalquilo, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, halocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y fenilo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes R<sup>18</sup>; que se seleccionan independientemente entre sí;
- 30 R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> se seleccionan cada uno independientemente entre sí entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo y bencilo;
- 35 R<sup>15</sup> se selecciona cada uno independientemente entre sí entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, OH, SH, SCN, SF<sub>5</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfinito C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, trimetilsililo, trietilsililo, *terc*-butildimetilsililo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en la que los cuatro últimos radicales alifáticos y cicloalifáticos mencionados pueden estar sin sustituir, parcial o totalmente halogenados y/o oxigenados y/o pueden portar 1 o 2 radicales seleccionados entre alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; fenilo, bencilo, piridilo, fenoxi, en la que los cuatro últimos radicales pueden estar sin sustituir, parcial o totalmente halogenados y/o portar 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino o di-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, o dos R<sup>15</sup> presentes en el mismo átomo de carbono pueden ser conjuntamente =O =CH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), =C(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, =N(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o =NO(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);
- 45 R<sup>16</sup> se selecciona cada uno independientemente entre sí entre el grupo que consiste en hidrógeno, ciano, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfinito C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, trimetilsililo, trietilsililo, *terc*-butildimetilsililo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en la que los cuatro últimos radicales mencionados pueden estar sin sustituir, parcial o totalmente halogenados y/o oxigenados y/o pueden portar 1 o 2 radicales seleccionados entre C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcoxi, fenilo, bencilo, piridilo, fenoxi, en la que los cuatro últimos radicales pueden estar sin sustituir, parcial o totalmente halogenados y/o portar 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo;
- 50 R<sup>17a</sup>, R<sup>17b</sup> se seleccionan cada uno independientemente entre sí entre el grupo que consiste en hidrógeno, ciano, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfinito C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, trimetilsililo, trietilsililo, *terc*-butildimetilsililo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en la que los cuatro últimos radicales alifáticos y cicloalifáticos mencionados pueden estar sin sustituir, parcial o totalmente halogenados y/o oxigenados y/o pueden portar 1 o 2 radicales seleccionados entre alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo, bencilo, piridilo, fenoxi, en la que los cuatro últimos radicales mencionados pueden estar sin sustituir, parcial o totalmente halogenados y/o portar 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, o, R<sup>17a</sup> y R<sup>17b</sup> pueden ser conjuntamente una cadena de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> que forma un anillo saturado, parcialmente saturado o insaturado de 3 a 7 junto con el átomo de nitrógeno a los que están unidos R<sup>17a</sup> y R<sup>17b</sup>, en la que la cadena de alquileo puede contener 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre o nitrógeno, y puede estar opcionalmente sustituida con halógeno, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y en la que el átomo o átomos de
- 65

n                    nitrógeno y/o azufre del anillo heterocíclico pueden estar opcionalmente oxidados;  
 es un número entero seleccionado independientemente entre sí entre 0, 1 o 2;

y/o un enantiómero, diastereómero, isómero E/Z o sales de los mismos aceptables desde un punto de vista agrícola y veterinario para controlar y/o combatir plagas de animales.

5    Se han descrito ciertos heterociclos de 5 y 6 miembros sustituidos con heteroarilalquilo y su uso como insecticidas en el documento de Patente DE 3639877.

Se desvelan compuestos de nitrometilpiridinio y su actividad insecticida en el documento de Patente DE 2416350. La preparación de compuestos (N-heterociclicilimino)heterocíclicos como insecticidas se desvela en el documento de Patente WO 9215564.

10   Se han desvelado compuestos sustituidos con benzoílo tales como el compuesto S24795 como interactores del receptor alfa-7 nicotínico en Journal de Neuroscience (2009), 29(35), 10961-10973.

15   Se describen compuestos de piridinilideno carbonilo sustituidos y su química en Journal of the Chemical Society [Sección] 1967, 167(10), 983-988, Journal of the Chemical Society 1965, 3093-3096, Australian Journal of Chemistry 1972, 5(7), 1549-1560 y Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii 1991 (8), 1110-1116. Se describen compuestos de piridina-imina y métodos para producirlos en los documentos de Patente WO2012/029672 y WO/2013/031671.

Los compuestos de piridinilideno N-sustituidos de fórmula I, y sus sales aceptables desde un punto de vista agrícola o veterinario, son altamente activos frente a plagas de animales, es decir, artrópodos y nematodos perjudiciales, especialmente frente a insectos y ácaros difíciles de controlar.

20   Por lo tanto, la presente invención se refiere a compuestos de piridinilideno N-sustituidos de fórmula general I, a sus sales útiles, sus enantiómeros o diastereómeros, aceptables desde un punto de vista agrícola o veterinario.

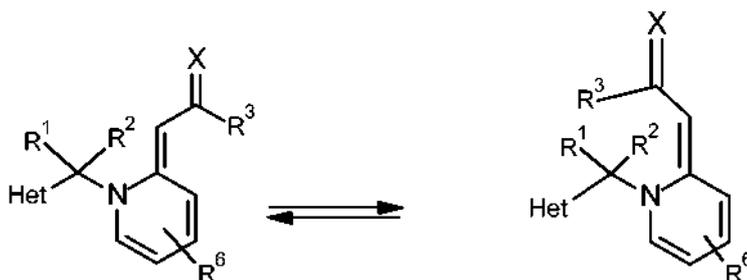
Además, la presente invención se refiere a e incluye las siguientes realizaciones:

- composiciones agrícolas y veterinarias que comprenden una cantidad de al menos un compuesto de fórmula I o un enantiómero, diastereómero o sal del mismo;
- 25   - un compuesto de fórmula I o un enantiómero, diastereómero o sal del mismo para su uso en un método para combatir plagas de animales;
- un método terapéutico para combatir plagas de animales que comprende poner en contacto las plagas de animales, su hábitat, criadero, fuente de alimento, planta, semilla, suelo, área, material o entorno en los que las plagas de animales crecen o pueden crecer, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios que se protegen del ataque o la infestación de animales con una cantidad plaguicidamente eficaz de al menos un compuesto de fórmula I o un enantiómero, diastereómero o sal del mismo;
- 30   - un método para proteger cultivos del ataque o la infestación de plagas de animales, que comprende poner en contacto un cultivo con una cantidad plaguicidamente eficaz de al menos un compuesto de fórmula I o un enantiómero, diastereómero o sal del mismo;
- 35   - un método para la protección del material de propagación de plantas, especialmente semillas, de insectos de suelo y de las raíces y los brotes de los plantones de insectos de suelo y foliares que comprende poner en contacto las semillas antes de la siembra y/o después de la pregerminación con al menos un compuesto de fórmula I, o los enantiómeros, diastereómeros o sales de los mismos;
- semillas y comprenden un compuesto de fórmula I o un enantiómero, diastereómero o sal del mismo;
- 40   - compuestos de fórmula I o los enantiómeros, diastereómeros o sales veterinarias aceptables de los mismos para su uso en un método no terapéutico para combatir parásitos en o sobre animales.
- compuestos de fórmula I como se definen en el presente documento para su uso en el tratamiento, control, prevención o protección de animales no humanos frente a la infestación o infección con parásitos que comprende administrar por vía oral, tópica o parenteral o aplicar a los animales no humanos una cantidad parasiticidamente eficaz de un compuesto de fórmula I o los enantiómeros, diastereómeros o sales veterinarias aceptables de los mismos.
- 45   mismos.

La presente invención se refiere especialmente a materiales de propagación de plantas, en particular, como se ha mencionado anteriormente, a semillas, que comprenden al menos un compuesto de fórmula I y/o una sal del mismo aceptable desde un punto de vista agrícola.

50   La presente invención se refiere a cada estereoisómero posible de los compuestos de fórmula I, es decir, a enantiómeros o diastereómeros individuales, así como a las mezclas de los mismos.

La presente invención también se refiere a los respectivos isómeros E y Z de los compuestos de fórmula general (I):



La presente invención se refiere a cada isómero solo, o a mezclas o combinaciones de los isómeros en cualquier proporción entre sí.

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

10 Las sales de los compuestos de la fórmula I son preferentemente sales aceptables desde un punto de vista agrícola y/o veterinario. Se pueden formar mediante un método habitual, por ejemplo por reacción del compuesto con un ácido del anión en cuestión si el compuesto de fórmula I tiene una funcionalidad básica o por reacción de un compuesto ácido de fórmula I con una base adecuada.

15 Algunas sales útiles, adecuadas desde un punto de vista agrícola o veterinario, son especialmente las sales de los cationes o las sales de adición de ácido de los ácidos cuyos cationes y aniones, respectivamente, no tienen ningún efecto adverso en la acción de los compuestos de acuerdo con la presente invención. Algunos cationes adecuados son, en particular, los iones de los metales alcalinos, preferentemente litio, sodio y potasio, de los metales alcalinotérreos, preferentemente calcio, magnesio y bario, y de los metales de transición, preferentemente manganeso, cobre, cinc y hierro, y también amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y amonio sustituido en el que de uno a cuatro de los átomos de hidrógeno se reemplazan con alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , hidroxialquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,  
20 hidroxialcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , fenilo o bencilo. Algunos ejemplos de iones amonio sustituidos comprenden metilamonio, isopropilamonio, dimetilamonio, diisopropilamonio, trimetilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, 2-hidroxiethylamonio, 2-(2-hidroxiethyl)etilamonio, bis(2-hidroxiethyl)amonio, benciltrimetilamonio y benciltriethylamonio, además de iones fosfonio, iones sulfonio, preferentemente tri(alquil  $\text{C}_1\text{-C}_4$ )sulfonio, e iones sulfoxonio, preferentemente tri(alquil  $\text{C}_1\text{-C}_4$ )sulfoxonio.

25 Algunos aniones de sales de adición de ácido útiles son principalmente cloruro, bromuro, fluoruro, hidrogenosulfato, sulfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato, fosfato, nitrato, hidrogenocarbonato, carbonato, hexafluorosilicato, hexafluorofosfato, benzoato, y los aniones de ácidos alcanóicos  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , preferentemente formiato, acetato, propionato y butirato. Se pueden formar por reacción de los compuestos de fórmulas I con un ácido del correspondiente anión, preferentemente de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o  
30 ácido nítrico.

Los restos orgánicos mencionados en las definiciones anteriores de las variables son - como el término halógeno - términos colectivos para listados individuales de los miembros del grupo individuales. El sufijo  $\text{C}_n\text{-C}_m$  indica en cada caso el número de átomos de carbono posible en el grupo.

Se entenderá que "halógeno" significa flúor, cloro, bromo y yodo.

35 Se entenderá que la expresión "parcial o totalmente halogenado" significa que 1 o más, por ejemplo 1, 2, 3, 4 o 5 o la totalidad de los átomos de hidrógeno de un radical dado se han reemplazado con un átomo de halógeno, en particular con flúor o cloro.

40 La expresión "alquilo  $\text{C}_n\text{-C}_m$ " como se usa en el presente documento (y también en alquilamino  $\text{C}_n\text{-C}_m$ , di-alquilamino  $\text{C}_n\text{-C}_m$ , alquilaminocarbonilo  $\text{C}_n\text{-C}_m$ , di-(alquilamino  $\text{C}_n\text{-C}_m$ )carbonilo, alquiltio  $\text{C}_n\text{-C}_m$ , alquilsulfonio  $\text{C}_n\text{-C}_m$  y alquilsulfonio  $\text{C}_n\text{-C}_m$ ) se refiere a un grupo hidrocarburo saturado ramificado o no ramificado que tiene de n a m, por ejemplo de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo,  
45 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo y decilo y sus isómeros. Alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  significa por ejemplo metilo,

etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo o 1,1-dimetiletilo.

La expresión "haloalquilo C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub>" como se usa en el presente documento (y también en haloalquilsulfenilo C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub> y haloalquilsulfonilo C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub>) se refiere a un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene de n a m átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 10 en particular de 1 a 6 átomos de carbono (como se ha mencionado anteriormente),  
 5 donde algunos o todos los átomos de hidrógeno en estos grupos pueden estar reemplazados con átomos de halógeno como se ha mencionado anteriormente, por ejemplo haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como clorometilo, bromometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-cloroetilo, 1-bromoetilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo y similares. La  
 10 expresión haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> comprende en particular fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, que es sinónimo de metilo o etilo, en el que 1, 2, 3, 4 o 5 átomos de hidrógeno se sustituyen con átomos de flúor, tales como fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo y pentafluoroetilo.

De forma análoga, "alcoxi C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub>" y "alquiltio C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub>" (o alquilsulfenilo C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub>, respectivamente) se refieren a grupos alquilo de cadena lineal o ramificados que tienen de n a m átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 10, en particular de 1 a 6 o de 1 a 4 átomos de carbono (como se ha mencionado anteriormente) unidos a través de conectores de oxígeno o azufre, respectivamente, en cualquier enlace del grupo alquilo. Algunos ejemplos incluyen alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, sec-butoxi, isobutoxi y terc-butoxi, y además alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, y n-butiltio.

Por lo tanto, las expresiones "haloalcoxi C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub>" y "haloalquiltio C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub>" (o haloalquilsulfenilo C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub>, respectivamente) se refieren a grupos alquilo de cadena lineal o ramificados que tienen de n a m átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 10, en particular de 1 a 6 o de 1 a 4 átomos de carbono (como se ha mencionado anteriormente) unidos a través de conectores de oxígeno o azufre, respectivamente, en cualquier enlace del grupo alquilo, donde algunos o todos los átomos de hidrógeno en estos grupos pueden estar reemplazados con átomos de halógeno como se ha mencionado anteriormente, por ejemplo haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, tal como clorometoxi, bromometoxi, diclorometoxi, triclorometoxi, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, clorofluorometoxi, diclorofluorometoxi, clorodifluorometoxi, 1-cloroetoxi, 1-bromoetoxi, 1-fluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2,2-difluoroetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 2-cloro-2-fluoroetoxi, 2-cloro-2,2-difluoroetoxi, 2,2-dicloro-2-fluoroetoxi, 2,2,2-tricloroetoxi y pentafluoroetoxi, y además haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, tal como clorometiltio, bromometiltio, diclorometiltio, triclorometiltio, fluorometiltio, difluorometiltio, trifluorometiltio, clorofluorometiltio, diclorofluorometiltio, clorodifluorometiltio, 1-cloroetiltio, 1-bromoetiltio, 1-fluoroetiltio, 2-fluoroetiltio, 2,2-difluoroetiltio, 2,2,2-trifluoroetiltio, 2-cloro-2-fluoroetiltio, 2-cloro-2,2-difluoroetiltio, 2,2-dicloro-2-fluoroetiltio, 2,2,2-tricloroetiltio y pentafluoroetiltio y similares. De forma análoga, las expresiones fluoroalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> y fluoroalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> se refieren a fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> que está unido al resto de la molécula a través de un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, respectivamente.

La expresión "alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>m</sub>" como se usa en el presente documento se refiere a un grupo hidrocarburo insaturado ramificado o no ramificado de 2 a m, por ejemplo de 2 a 10 o de 2 a 6 átomos de carbono y un doble enlace en cualquier posición, tal como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metil-etenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenilo y 1-etil-2-metil-2-propenilo.

La expresión "alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>m</sub>" como se usa en el presente documento se refiere a un grupo hidrocarburo insaturado ramificado o no ramificado de 2 a m, por ejemplo de 2 a 10 o de 2 a 6 átomos de carbono y que contiene al menos un triple enlace, tal como etinilo, propinilo, 1-butenilo, 2-butenilo, y similares.

La expresión "alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>" como se usa en el presente documento se refiere a alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo como los ejemplos específicos mencionados anteriormente, en el que un átomo de hidrógeno del radical alquilo está reemplazado con un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La expresión "cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>m</sub>" como se usa en el presente documento se refiere a radicales cicloalifáticos saturados monocíclicos de 3 a m miembros, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y ciclodecilo.

El término "arilo" como se usa en el presente documento se refiere a un radical hidrocarburo aromático tal como naftilo o en particular fenilo.

La expresión "anillo carbocíclico de 3 a 6 miembros" como se usa en el presente documento se refiere a anillos de ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano.

- 5 La expresión "anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros que contiene 1, 2 o 3 heteroátomos" o "que contiene grupos de heteroátomo", en el que el grupo o grupos de heteroátomo o heteroátomos se seleccionan entre N, O, S, NO, SO y SO<sub>2</sub> y son miembros del anillo, como se usa en el presente documento se refiere a radicales monocíclicos, siendo los radicales monocíclicos saturados, parcialmente insaturados o aromáticos. El radical heterocíclico puede estar unido al resto de la molécula a través de  
10 un miembro de anillo de carbono o a través de un miembro de anillo de nitrógeno.

Algunos ejemplos de heterociclilo o anillos heterocíclicos saturados de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros incluyen: oxirano, aziridinilo, azetidino, 2 tetrahydrofuranilo, 3-tetrahydrofuranilo, 2 tetrahydrotienilo, 3 tetrahydrotienilo, 2-pirrolidinilo, 3-pirrolidinilo, 3 pirazolidinilo, 4 pirazolidinilo, 5-pirazolidinilo, 2 imidazolidinilo, 4 imidazolidinilo, 2-oxazolidinilo, 4-oxazolidinilo, 5 oxazolidinilo, 3-isoxazolidinilo, 4 isoxazolidinilo, 5 isoxazolidinilo, 2 tiazolidinilo, 4-tiazolidinilo, 5-tiazolidinilo, 3 isotiazolidinilo, 4-isotiazolidinilo, 5 isotiazolidinilo, 1,2,4-oxadiazolidin-3-ilo, 1,2,4 oxadiazolidin 5 ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-3-ilo, 1,2,4 tiadiazolidin-5-ilo, 1,2,4 triazolidin-3-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-2-ilo, 1,3,4 tiadiazolidin-2-ilo, 1,3,4 triazolidin-2-ilo, 2-tetrahidropirano, 4 tetrahidropirano, 1,3-dioxan-5-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, 2-piperidinilo, 3-piperidinilo, 4-piperidinilo, 3-hexahidropiridazinilo, 4 hexahidropiridazinilo, 2-hexahidropirimidinilo, 4-hexahidropirimidinilo, 5 hexahidropirimidinilo, 2-piperazinilo, 1,3,5-hexahidrotiazin-2-ilo y 1,2,4 hexahidrotiazin-3-ilo, 2-morfolinilo, 3-morfolinilo, 2-tiomorfolinilo, 3-tiomorfolinilo, 1-oxotiomorfolin-2-ilo, 1-oxotiomorfolin-3-ilo, 1,1-dioxotiomorfolin-2-ilo, 1,1-dioxotiomorfolin-3-ilo, hexahidroazepin-1-, -2-, -3- o -4-ilo, hexahidrooxepinilo, hexahidro-1,3-diazepinilo, hexahidro-1,4-diazepinilo, hexahidro-1,3-oxazepinilo, hexahidro-1,4-oxazepinilo, hexahidro-1,3-dioxepinilo, hexahidro-1,4-dioxepinilo y similares.

Algunos ejemplos de heterociclilo o anillos heterocíclicos parcialmente insaturados de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros incluyen: 2,3-dihydrofur-2-ilo, 2,3-dihydrofur-3-ilo, 2,4-dihydrofur-2-ilo, 2,4-dihydrofur-3-ilo, 2,3-dihydrotien-2-ilo, 2,3-dihydrotien-3-ilo, 2,4 dihydrotien-2-ilo, 2,4-dihydrotien-3-ilo, 2-pirrolin-2-ilo, 2-pirrolin-3-ilo, 3 pirrolin-2-ilo, 3-pirrolin-3-ilo, 2-isoxazolin-3-ilo, 3-isoxazolin-3-ilo, 4 isoxazolin 3 ilo, 2-isoxazolin-4-ilo, 3-isoxazolin-4-ilo, 4-isoxazolin-4-ilo, 2 isoxazolin-5-ilo, 3-isoxazolin-5-ilo, 4-isoxazolin-5-ilo, 2-isotiazolin-3-ilo, 3 isotiazolin-3-ilo, 4-isotiazolin-3-ilo, 2-isotiazolin-4-ilo, 3-isotiazolin-4-ilo, 4 isotiazolin-4-ilo, 2-isotiazolin-5-ilo, 3-isotiazolin-5-ilo, 4-isotiazolin-5-ilo, 2,3 dihidropirazol-1-ilo, 2,3-dihidropirazol-2-ilo, 2,3-dihidropirazol-3-ilo, 2,3 dihidropirazol-4-ilo, 2,3-dihidropirazol-5-ilo, 3,4-dihidropirazol-1-ilo, 3,4 dihidropirazol-3-ilo, 3,4-dihidropirazol-4-ilo, 3,4-dihidropirazol-5-ilo, 4,5 dihidropirazol-1-ilo, 4,5-dihidropirazol-3-ilo, 4,5-dihidropirazol-4-ilo, 4,5 dihidropirazol-5-ilo, 2,3-dihidrooxazol-2-ilo, 2,3-dihidrooxazol-3-ilo, 2,3 dihidrooxazol-4-ilo, 2,3-dihydrooxazol-5-ilo, 3,4-dihidrooxazol-2-ilo, 3,4 dihidrooxazol-3-ilo, 3,4-dihidrooxazol-4-ilo, 3,4-dihidrooxazol-5-ilo, 3,4 dihidrooxazol-2-ilo, 3,4-dihidrooxazol-3-ilo, 3,4-dihidrooxazol-4-ilo, 2-, 3-, 4-, 5- o 6-di o tetrahidropiridinilo, 3-di o tetrahidropiridazinilo, 4 di o tetrahidropiridazinilo, 2-di o tetrahidropirimidinilo, 4-di o tetrahidropirimidinilo, 5 di o tetrahidropirimidinilo, di o tetrahidropirazinilo, 1,3,5-di o tetrahidrotiazin-2-ilo, 1,2,4-di o tetrahidrotiazin-3-ilo, 2,3,4,5-tetrahydro[1H]azepin-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- o -7-ilo, 3,4,5,6-tetrahydro[2H]azepin-2-, -3-, -4-, -5-, -6- o -7-ilo, 2,3,4,7 tetrahydro[1H]azepin-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- o -7-ilo, 2,3,6,7 tetrahydro[1H]azepin-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- o -7-ilo, tetrahydrooxepinilo, tal como 2,3,4,5-tetrahydro[1H]oxepin-2-, -3-, -4-, -5-, -6- o -7-ilo, 2,3,4,7 tetrahydro[1H]oxepin-2-, -3-, -4-, -5-, -6- o -7-ilo, 2,3,6,7 tetrahydro[1H]oxepin-2-, -3-, -4-, -5-, -6- o -7-ilo, tetrahydro-1,3-diazepinilo, tetrahydro-1,4-diazepinilo, tetrahydro-1,3-oxazepinilo, tetrahydro-1,4-oxazepinilo, tetrahydro-1,3-dioxepinilo y tetrahydro-1,4-dioxepinilo.

Algunos ejemplos de heterociclilo aromático (hetarilo) o anillos heteroaromáticos de 5 o 6 miembros son: 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazo-lilo, 5-pirazolilo, 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo, 2-tiazolilo, 4 tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-imidazolilo, 4-imidazolilo, 1,3,4-triazol-2-ilo, 2-piridinilo, 3-piridinilo, 4-piridinilo, 3-piridazinilo, 4-piridazinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo y 2-pirazinilo.

Un "alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>m</sub>" es una cadena alifática saturada divalente ramificada o preferentemente no ramificada que tiene de 2 a m, por ejemplo de 2 a 7 átomos de carbono, por ejemplo CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>), CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, y CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

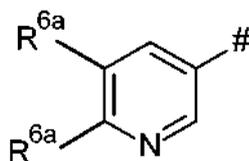
#### Preferencias

En los siguientes párrafos se perfilan realizaciones y compuestos preferentes de la presente invención.

Las observaciones hechas posteriormente en lo que respecta a realizaciones preferentes de las variables de los compuestos de fórmula I, especialmente con respecto a sus sustituyentes X, Het, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>6</sup> son válidas tanto en sí mismas como, en particular, en cada combinación posible entre sí.

Cuando # aparece en una fórmula que muestra una subestructura preferente de un compuesto de la presente invención, representa el enlace de unión al resto de la molécula.

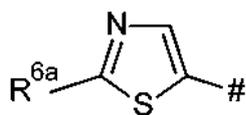
Son especialmente preferentes los compuestos de fórmula (I), en la que Het es Het-1a:



Het-1a

- 5 y en la que # representa el enlace en la fórmula (I), y R<sup>6a</sup> tiene el significado preferente que se define posteriormente de forma adicional.

Son especialmente preferentes los compuestos de fórmula (I), en la que Het es Het-11a:

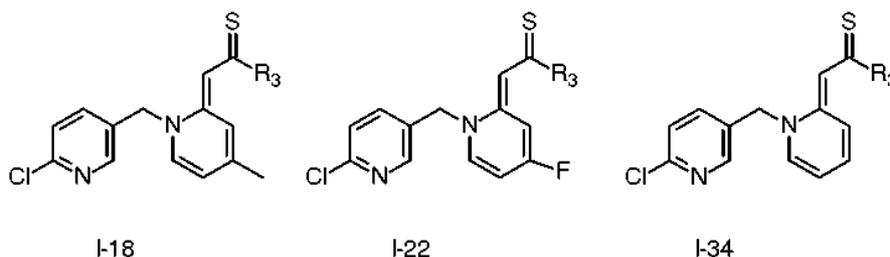
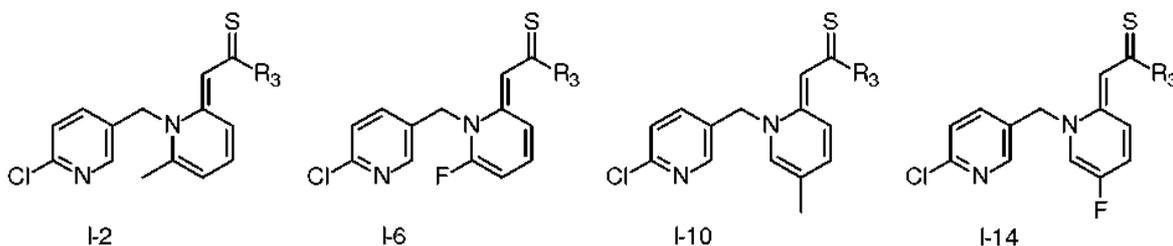


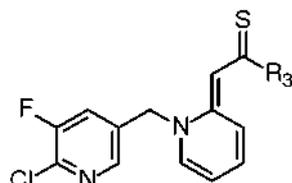
Het-11a

- 10 y en la que # representa el enlace en la fórmula (I), y R<sup>6a</sup> tiene el significado preferente que se define posteriormente de forma adicional.

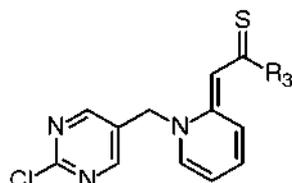
Son ejemplos preferentes los compuestos de la presente invención que son los compuestos de las siguientes fórmulas I-2, I-6, I-10, I-14, I-18, I-22, I-34, I-38, I-42, I-46, I-50, I-54, I-66, I-70, I-74, I-78, I-82, I-86, I-98, I-102, I-106, I-110, I-114 e I-118.

- 15 Son ejemplos especialmente preferentes los compuestos de las siguientes fórmulas I-2, I-6, I-10, I-14, I-18, I-22, I-34, I-38, I-42, I-46, I-50, I-54, I-66, I-70, I-74, I-78, I-82, I-86, I-98, I-102, I-106, I-110, I-114 e I-118, en las que la variable R<sup>3</sup> tiene uno de los significados preferentes dados en la tabla C posterior:

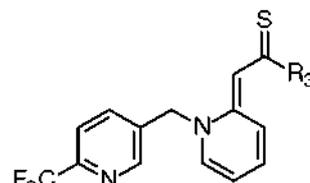




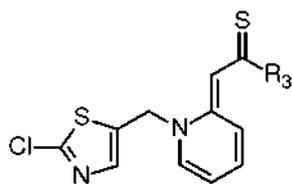
I-38



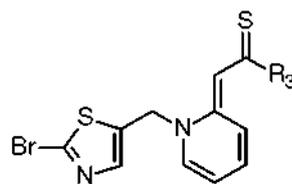
I-42



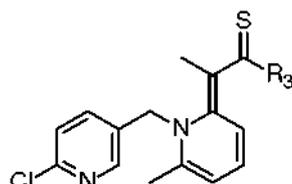
I-46



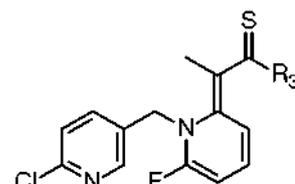
I-50



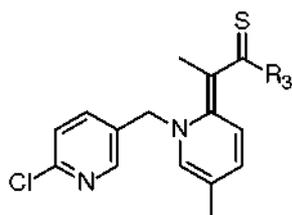
I-54



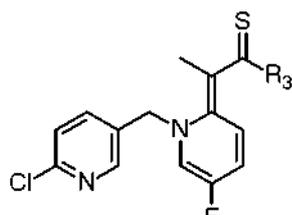
I-66



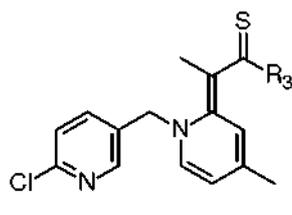
I-70



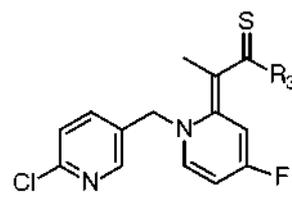
I-74



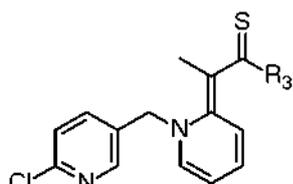
I-78



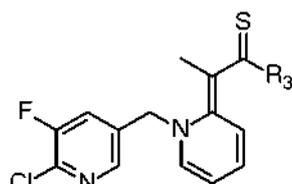
I-82



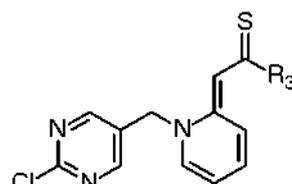
I-86



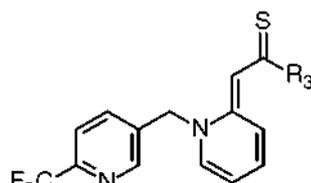
I-98



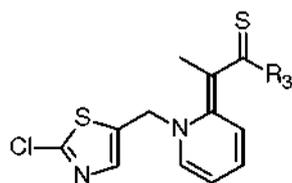
I-102



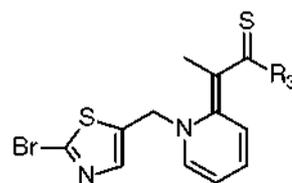
I-106



I-110



I-114



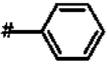
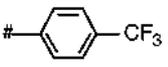
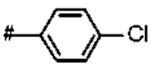
I-118

5 En las fórmulas I-2, I-6, I-10, I-14, I-18, I-22, I-34, I-38, I-42, I-46, I-50, I-54, I-66, I-70, I-74, I-78, I-82, I-86, I-98, I-102, I-106, I-110, I-114 e I-118 mencionadas anteriormente, R<sup>3</sup> tiene uno de los significados preferentes que se dan en la siguiente tabla C:

Tabla C:

Compuesto n.º	R <sup>3</sup>
C.I.1	-H
C.I.2	-CH <sub>3</sub>
C.I.3	-CHF <sub>2</sub>
C.I.4	-CF <sub>3</sub>
C.I.5	-CHCl <sub>2</sub>
C.I.6	-CCl <sub>3</sub>
C.I.7	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
C.I.8	-CH=CH <sub>2</sub>
C.I.22	-CF(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C.I.23	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C.I.24	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
C.I.25	-CH <sub>2</sub> CH=CCl <sub>2</sub>
C.I.26	-CH <sub>2</sub> CH=CF <sub>2</sub>
C.I.27	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C.I.34	
C.I.35	
C.I.36	
C.I.37	
C.I.38	
C.I.39	
C.I.40	

Compuesto n.º	R <sup>3</sup>
C.I.9	-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>
C.I.10	-CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>
C.I.11	-CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>
C.I.12	-C <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>
C.I.13	-CH <sub>2</sub> CCl <sub>3</sub>
C.I.14	-CH <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>
C.I.20	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C.I.21	-CH(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C.I.44	
C.I.45	
C.I.46	
C.I.47	
C.I.48	
C.I.49	
C.I.62	-NH <sub>2</sub>
C.I.63	-NHCH <sub>3</sub>
C.I.64	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C.I.65	-N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C.I.66	-NHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C.I.67	-N(CH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
C.I.68	-OH

Compuesto n.º	R <sup>3</sup>
C.I.41	
C.I.42	
C.I.43	

Compuesto n.º	R <sup>3</sup>
C.I.69	-OCH <sub>3</sub>
C.I.70	-OCF <sub>3</sub>
C.I.71	-OCHF <sub>2</sub>
C.I.72	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
C.I.73	-OCH <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>

Los ejemplos de los compuestos especialmente preferentes de fórmula I se dan a continuación en el presente documento.

5 Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-2), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-6), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-10), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

10 Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-14), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-18), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

15 Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-22), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-34), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-38), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

20 Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-42), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-46), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

25 Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-50), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-54), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-66), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

30 Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-70), en la que R<sup>3</sup> tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-74), en la que  $R^3$  tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-78), en la que  $R^3$  tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

- 5 Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-82), en la que  $R^3$  tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-86), en la que  $R^3$  tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

- 10 Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-98), en la que  $R^3$  tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-102), en la que  $R^3$  tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-106), en la que  $R^3$  tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

- 15 Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-110), en la que  $R^3$  tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

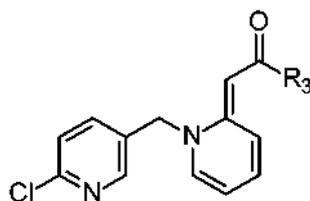
Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-114), en la que  $R^3$  tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

- 20 Los ejemplos de tales compuestos especialmente preferentes son los compuestos C.I.1 a C.I.73 de fórmula (I-118), en la que  $R^3$  tiene el significado dado en cualquiera de las líneas 1 a 73 de la tabla C.

Un isómero preferente de los compuestos de fórmula (I) de la presente invención, especialmente con las variables preferentes indicadas anteriormente, es el isómero E.

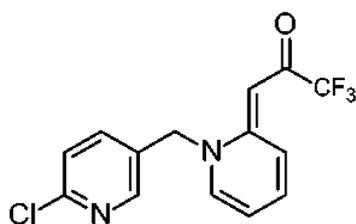
Un isómero preferente de los compuestos de fórmula (I) de la presente invención, especialmente con las variables preferentes indicadas anteriormente, es el isómero Z.

- 25 Por ejemplo, el Compuesto C.I.4 de fórmula I-33

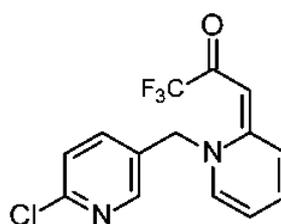


I-33

sería preferente de acuerdo con los siguientes isómeros E/Z:



Isómero E



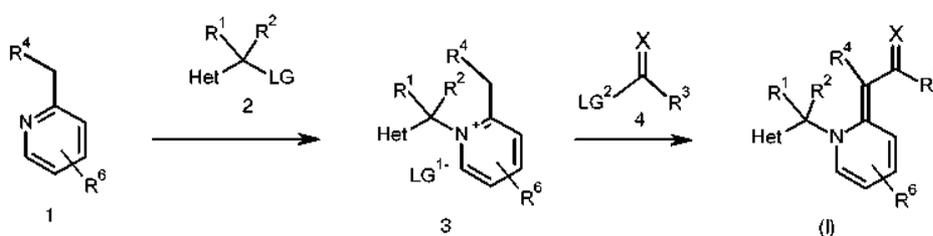
Isómero Z

Además, los significados mencionados para las variables individuales en las tablas y además mostrados anteriormente son por sí mismos, independientemente de la combinación en la que se mencionan, una realización particularmente preferente de los sustituyentes en cuestión.

#### Métodos de preparación

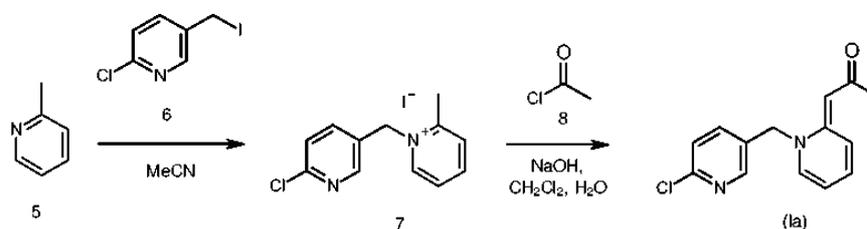
- 5 El compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención se puede preparar, por ejemplo, de acuerdo con los métodos de preparación y los esquemas de preparación que se describen a continuación. Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la presente invención se pueden preparar mediante métodos convencionales de química orgánica, ejemplo, mediante los métodos de preparación y los esquemas de preparación que se describen a continuación. Las definiciones de Het, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>6</sup> de las estructuras moleculares dadas en los esquemas son como se han definido anteriormente. Temperatura ambiente significa un intervalo de temperatura entre aproximadamente 20 y 25 °C.
- 10 Un ejemplo de un método general para la preparación de los compuestos de fórmula (I) se muestra a continuación en el Esquema A. De ese modo, la construcción del elemento de piridinilideno presente en los compuestos de fórmula (I) se puede conseguir, por ejemplo, por alquilación del grupo metilo exocíclico en precursores de piridinio de fórmula 3 con un reactivo de fórmula 4. La transformación se lleva a cabo preferentemente en disolventes polares tales como acetonitrilo, acetona, diclorometano, tetrahidrofurano, N,N-dimetilformamida, un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o agua opcionalmente en presencia de una base tal como un carbonato, base de amina terciaria o un hidruro, hidróxido o alcóxido de metal alcalino a temperaturas que varían entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo del disolvente. Las condiciones representativas de la reacción para la alquilación de los análogos precursores de piridinio a la fórmula 3 se dan en J. Het. Chem. 1995, 32(2), 391-394. La síntesis de los precursores de fórmula 3 se puede conseguir por alquilación del nitrógeno de la piridina en los compuestos de fórmula 1. La transformación se lleva a cabo preferentemente en disolventes polares tales como acetonitrilo, acetona, tetrahidrofurano, N,N-dimetilformamida, un alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o agua o en un disolvente inerte tal como benceno, tolueno o xileno a temperaturas que varían entre la temperatura ambiente y la temperatura de reflujo del disolvente. Algunas condiciones representativas de la reacción para la N-alquilación de piridinas 2-sustituidas se dan en el documento de Patente US2005/009954 y en Tetrahedron 2005, 61(43), 10331-10337. Algunos ejemplos de grupos salientes (LG) adecuados en las fórmulas 2 y 4 incluyen, pero no se limitan a, halógeno, alquil sulfonato y haloalquil sulfonato.
- 25

#### Esquema A:



- 30 Un método de preparación representativo para (1E)-1-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridiliden]propan-2-ona (Ia) que representa una subestructura de los compuestos de fórmula I-33 siendo R<sup>3</sup> CH<sub>3</sub> se muestra en el Esquema B. Una solución de 2-metil-piridina (1 equivalente) y 2-cloro-5-(yodometil)piridina (1 equivalente) que se prepara a partir de 2-cloro-5-(clorometil)piridina de acuerdo con el documento de Patente US2005/0228027 en acetonitrilo se agita a temperatura de reflujo durante 12 h. El disolvente se evapora a presión reducida para dar el compuesto 7. De forma similar al procedimiento que se describe en J. Heterocyclic Chem. 1995, 32, 391-394, el yoduro de piridinio 7 en bruto (1 equivalente) se disuelve en H<sub>2</sub>O y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (mezcla 1:2) y con agitación vigorosa se añade cloruro de acetilo (2 equivalentes). Se añade una solución de NaOH (25 % en H<sub>2</sub>O) durante 5 minutos y se continúa la agitación durante 30 minutos. La mezcla de reacción se extrae tres veces con diclorometano y los extractos orgánicos combinados se secan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- 35

## Esquema B:



Si los compuestos individuales no se pueden preparar a través de las rutas que se han descrito anteriormente, se pueden preparar por derivatización de otros compuestos (I) o mediante modificaciones habituales de las rutas de síntesis descritas. Las mezclas de reacción se procesan de la forma habitual, por ejemplo por mezcla con agua, separación de las fases y, si fuera apropiado, purificación de los productos en bruto por cromatografía, por ejemplo sobre alúmina o gel de sílice. Algunos de los compuestos intermedios y los productos finales se pueden obtener en forma de aceites viscosos incoloros o de color pardo pálido, que se liberan o purifican de componentes volátiles a presión reducida y a temperatura moderadamente elevada. Si los compuestos intermedios y los productos finales se obtienen en forma de sólidos, se pueden purificar por recristalización o digestión.

## 10 Plagas

Los compuestos de fórmula I, y sus sales son adecuados, en particular, para controlar de forma eficaz plagas de artrópodos tales como arácnidos, miriápodos e insectos así como nematodos.

Los compuestos de fórmula I son especialmente adecuados para combatir de forma eficaz las siguientes plagas:

- 15 insectos del orden de los lepidópteros (*Lepidoptera*), por ejemplo *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyrestia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliiothis armigera*, *Heliiothis virescens*, *Heliiothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypera scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpus absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea ptyocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* y *Zeiraphera canadensis*; escarabajos (*Coleoptera*), por ejemplo *Agrius sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Apththona euphoridae*, *Athous haemorrhoidalis*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Cetonia aurata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Ctenicera ssp.*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica semipunctata*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica speciosa*, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hyllobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonijs californicus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Melanotus communis*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllobius piri*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga sp.*, *Phyllopertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Sitona lineatus* y *Sitophilus granaria*;
- 40 moscas, mosquitos (*Diptera*), por ejemplo *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles crucians*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Calliphora vicina*, *Ceratitits capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia homini vorax*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia antropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*, *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Delia antique*, *Delia coarctata*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Dermatobia hominis*, *Fannia canicularis*, *Geomyza Tripunctata*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates spp.*, *Hylemyia platura*, *Hypoderma lineata*, *Leptoconops torrens*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mansonia titillanus*, *Mayetiola*
- 50

*destructor*, *Musca autumnalis*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Opomyza florum*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Phlebotomus argentipes*, *Psorophora columbiae*, *Psila rosae*, *Psorophora discolor*, *Prosimulium mixtum*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, *Sarcophaga spp.*, *Simulium vittatum*, *Stomoxys calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola*, y *Tabanus similis*, *Tipula oleracea*, y *Tipula paludosa*;

5 tisanópteros (*Thysanoptera*), por ejemplo *Dichromothrips corbetti*, *Dichromothrips ssp.*, *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* y *Thrips tabaci*, termitas (*Isoptera*), por ejemplo *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Heterotermes aureus*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes virginicus*, *Reticulitermes lucifugus*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes grassei*,

10 *Termes natalensis*, y *Coptotermes formosanus*; cucarachas (*Blattaria - Blattodea*), por ejemplo *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae*, y *Blatta orientalis*; chinches, áfidos, saltahojas, moscas blancas, cochinillas, cigarras (*Hemiptera*), por ejemplo *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*,

15 *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis*, *Thyanta perditor*, *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraecola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Bemisia argentifolii*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*,

20 *Cerosiphia gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmanniana*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis piri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pirarius*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzus persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribisnigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*,

25 *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalosiphum ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiand*, *Vitus vitifolii*, *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma spp.*, y *Arilus critatus*; hormigas, abejas, avispas, moscas de sierra (*Hymenoptera*), por ejemplo *Athalia rosae*, *Atta cephalotes*, *Atta capiguara*, *Atta cephalotes*, *Atta laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Crematogaster spp.*,

30 *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudinea* *Lasius niger*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xyloni*, *Pogonomyrmex barbatus*, *Pogonomyrmex californicus*, *Pheidole megacephala*, *Dasymutilla occidentalis*, *Bombus spp.*, *Vespula squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsylvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus*, y *Linepithema humile*;

35 grillos, saltamontes, langostas (*Orthoptera*), por ejemplo *Acheta domestica*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*, *Tachycines asynamoros*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonozerus variegatus*, *Hieroglyphus daganensis*,

40 *Kraussaria angulifera*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera*, y *Locustana pardalina*; aracnoides, tales como arácnidos (*Acarina*), por ejemplo de las familias *Argasidae*, *Ixodidae* y *Sarcoptidae*, tales como *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Amblyomma maculatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ixodes scapularis*, *Ixodes holociclus*, *Ixodes pacificus*, *Ornithodoros moubata*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata*, *Ornithonyssus bacoti*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, y *Eriophyidae spp.* tales como *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptera oieivora* y *Eriophyes sheldoni*, *Tarsonemidae spp.* tales como *Phytonemus pallidus* y *Polyphagotarsonemus latus*; *Tenuipalpidae spp.* tales como *Brevipalpus phoenicis*; *Tetranychidae spp.* tales como *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, y *Oligonychus pratensis*; Araneida, por ejemplo *Latrodectus mactans*, y *Loxosceles reclusa*; pulgas (*Siphonaptera*), por ejemplo *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, y *Nosopsyllus fasciatus*,

55 pececillo de plata, termobia de las tahonas (*Thysanura*), por ejemplo *Lepisma saccharina* y *Thermobia domestica*,

ciempiés (*Chilopoda*), por ejemplo *Scutigera coleoptrata*,

milpiés (*Diplopoda*), por ejemplo *Narceus spp.*,

tijeretas (*Dermaptera*), por ejemplo *forficula auricularia*,

piojos (*Phthiraptera*), por ejemplo *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pthirus pubis*,

60 *Haematopinus eurytenuis*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* y *Solenopotes capillatus*. *Collembola* (colémbolos), por ejemplo *Onychiurus ssp.*

También son adecuados para controlar nematodos: nematodos parásitos de plantas tales como nematodos noduladores de la raíz, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, y otras especies de *Meloidogyne*; nematodos formadores de quistes, *Globodera rostochiensis* y otras especies de *Globodera*;

65 *Heterodera avenae*, *Heterodera glaucina*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, y otras especies de *Heterodera*;

nematodos formadores de agallas en las semillas, especies de *Anguina*; nematodos del tallo y de las hojas, especies de *Aphelenchoides*; nematodos de pelos urticantes, *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nematodos del pino, *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de *Bursaphelenchus*; nematodos de anillo, especies de *Criconema*, especies de *Criconemella*, especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconema*;  
 5 nematodos del tallo y del bulbo, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otras especies de *Ditylenchus*; nematodos de aguijón, especies de *Dolichodorus*; nematodos espirales, *Helicocotylenchus multincinctus* y otras especies de *Helicocotylenchus*; nematodos de la vaina y vainoide, especies de *Hemicicliophora* y especies de *Hemicriconemoides*; especies de *Hirshmanniella*; nematodos lanza , especies de *Hoploaimus*; nematodos formadores de nódulos en las raíces falsos, especies de *Nacobbus*; nematodos aguja, *Longidorus elongates* y otras especies de *Longidorus*; nematodos lesionadores, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de *Pratylenchus*; nematodos barrenadores, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nematodos reniformes, *Rotylenchus robustus* y otras especies de *Rotylenchus* ; especies de *Scutellonema*; nematodos deformadores de la raíz, *Trichodorus primitivus* y otras especies de *Trichodorus*, especies de *Paratrichodorus*; nematodos del raquitismo, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tylenchorhynchus*; nematodos de cítricos , especies de *Tylenchulus*; nematodos daga, especies de *Xiphinema*; y otras especies de nematodos parásitos de plantas.

Los compuestos de la fórmula I y sus sales también son útiles para controlar arácnidos (*Arachnoidea*), tales como ácaros (*Acarina*), por ejemplo de las familias *Argasidae*, *Ixodidae* y *Sarcoptidae*, tales como *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, y *Eriophyidae* spp. tales como *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptrata oleivora* y *Eriophyes sheldoni*, *Tarsonemidae* spp. tales como *Phytonemus pallidus* y *Polyphagotarsonemus latus*; *Tenuipalpidae* spp. tales como *Brevipalpus phoenicis*; *Tetranychidae* spp. tales como *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanza wai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, y *oligonychus pratensis*.

Los compuestos de la fórmula I son particularmente útiles para controlar insectos, preferentemente insectos chupadores o perforadores tales como los insectos de los géneros *Thysanoptera*, *Diptera* y *Hemiptera*, en particular las siguientes especies:

30 *Thysanoptera* : *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* y *Thrips tabaci*,  
*Diptera*, por ejemplo *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles crucians*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Calliphora vicina*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia hominivorax*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia antropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*, *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Delia antique*, *Delia coarctata*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Dermatobia hominis*, *Fannia canicularis*, *Geomyza Tripunctata*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates* spp., *Hylemyia platura*, *Hypoderma lineata*, *Leptoconops torrens*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mansonia titillanus*, *Mayetiola destructor*, *Musca autumnalis*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Opomyza florum*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Phlebotomus argentipes*, *Psorophora columbiana*, *Psila rosae*, *Psorophora discolor*, *Prosimulium mixtum*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, *Sarcophaga* spp., *Simulium vittatum*, *Stomoxys calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola*, y *Tabanus similis*, *Tipula oleracea*, y *Tipula paludosa*;  
*Hemiptera*, en particular áfidos: *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosiphia gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmanniana*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis piri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphum rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pirarius*,  
 55 *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasono via ribisnigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalosiphum ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion a venae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiand*, y *Viteus vitifolii*.

60 Los compuestos de la fórmula I son particularmente útiles para controlar insectos de los órdenes *Hemiptera* y *Thysanoptera*.

## Formulaciones

Para su uso en un método de acuerdo con la presente invención, los compuestos I se pueden convertir en las formulaciones habituales, por ejemplo soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos finos, polvos, pastas, gránulos y soluciones pulverizables directamente. La forma de uso depende del fin y el método de aplicación particulares. Las formulaciones y los métodos de aplicación se seleccionan para asegurar en cada caso una distribución fina y uniforme del compuesto de fórmula I de acuerdo con la presente invención.

Las formulaciones se preparan de una forma conocida (véase, por ejemplo, para una revisión, los documentos de Patente US 3.060.084, EP-A 707 445 (para concentrados líquidos), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, 4 de diciembre de 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4ª Ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1963, páginas 8-57 y siguientes, los documentos de Patente WO 91/13546, US 4.172.714, US 4.144.050, US 3.920.442, US 5.180.587, US 5.232.701, US 5.208.030, GB 2.095.558, US 3.299.566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1961, Hance *et al.*, Weed Control Handbook, 8ª Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 y Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Alemania), 2001, 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8), por ejemplo por extensión del compuesto activo con auxiliares adecuados para la formulación de compuestos agroquímicos, tales como disolventes y/o vehículos, si se desea emulgentes, tensioactivos y dispersantes, conservantes, agentes antiespumantes, agentes anticongelantes, para formulación de tratamiento de semilla también opcionalmente colorantes y/o aglutinantes y/o agentes gelificantes. Disolventes/vehículos, que son adecuados, son por ejemplo:

- disolventes tales como agua, disolventes aromáticos (por ejemplo productos Solvesso, xileno y similares), parafinas (por ejemplo fracciones minerales), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol, pentanol, alcohol bencílico), cetonas (por ejemplo ciclohexanona, gamma-butirolactona), pirrolidonas (N-metil-pirrolidona (NMP), N-octilpirrolidona NOP), acetatos (diacetato de glicol), lactatos de alquilo, lactonas tales como g-butirolactona, glicoles, dimetilamidas de ácidos grasos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos, triglicéridos, aceites de origen vegetal o animal y aceites modificados tales como aceites de plantas alquilados. En principio, también se pueden usar mezclas de disolventes.
- vehículos tales como minerales naturales molidos y minerales sintéticos molidos, tales como geles de sílice, ácido silícico finamente dividido, silicatos, talco, caolín, Attaclay, caliza, cal, creta, bolo, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molidos, fertilizantes, tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos de origen vegetal, tales como harina de cereal, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de nuez, polvos de celulosa y otros vehículos sólidos.

Algunos emulgentes adecuados son emulgentes no iónicos y aniónicos (por ejemplo polioxietileno alcohol graso éteres, alquilsulfonatos y arilsulfonatos).

Algunos ejemplos de dispersantes son licores de desecho de sulfito de lignina y metilcelulosa.

Algunos tensioactivos adecuados son sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo y amonio de ácido lignosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido dibutilnaftalenosulfónico, alquilarilsulfonatos, sulfatos de alquilo, alquilsulfonatos, sulfatos de alcoholes grasos, ácido graso y alcohol graso sulfatado glicol éteres, además condensados de derivados de naftaleno sulfonado y naftaleno con formaldehído, condensados de naftaleno o de ácido naftalenosulfónico con fenol y formaldehído, polioxietileno octilfenil éter, isoocitilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, alquilfenil poliglicol éteres, tributilfenil poliglicol éter, triestearilfenil poliglicol éter, alquilaril poliéter alcoholes, condensados de alcohol y alcohol graso/óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietileno alquil éteres, polioxipropileno etoxilado, acetal de alcohol laurílico poliglicol éter, ésteres de sorbitol.

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

Algunos agentes antiespumantes adecuados son por ejemplo agentes antiespumantes basados en silicio o estearato de magnesio.

Algunos conservantes adecuados son por ejemplo diclorofeno y alcohol bencílico hemiformal.

Algunos espesantes adecuados son compuestos que confieren un comportamiento de flujo pseudoplástico a la formulación, es decir alta viscosidad en reposo y baja viscosidad en estado agitado. En este contexto se puede hacer mención, por ejemplo, de espesantes comerciales basados en polisacáridos, tales como Xanthan Gum® (Kelzan® de Kelco), Rhodopol®23 (Rhone Poulenc) o Veegum® (de R.T. Vanderbilt), o filosilicatos orgánicos, tales como Attaclay® (de Engelhardt). Algunos agentes antiespumantes adecuados para las dispersiones de acuerdo con la invención son, por ejemplo, emulsiones de silicona (tales como, por ejemplo, Silikon® SRE, Wacker o Rhodorsil®

de Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos de organofluor y las mezclas de los mismos. Se pueden añadir biocidas para estabilizar las composiciones de acuerdo con la invención frente al ataque de microorganismos. Algunos biocidas adecuados se basan, por ejemplo, en isotiazolonas tales como los compuestos comercializados con los nombres comerciales Proxel<sup>®</sup> de Avecia (o Arch) o Acticide<sup>®</sup> RS de Thor Chemie y Kathon<sup>®</sup> MK de Rohm & Haas. Algunos agentes anticongelantes adecuados son polioles orgánicas, por ejemplo etilenglicol, propilenglicol o glicerol. Estos se emplean habitualmente en cantidades de no más de un 10 % en peso, basado en el peso total de la composición del compuesto activo. Si fuera apropiado, las composiciones del compuesto activo de acuerdo con la invención pueden comprender de un 1 a un 5 % en peso de tampón, basado en el peso total de la formulación preparada, para regular el pH, dependiendo la cantidad y el tipo del tampón usado de las propiedades químicas del compuesto activo o los compuestos activos. Algunos ejemplos de tampones son sales de metal alcalino de ácidos inorgánicos u orgánicos débiles, tales como, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido borónico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y ácido succínico.

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

Se pueden preparar polvos, materiales para esparcimiento y polvos por mezcla o molienda simultánea de las sustancias activas con un vehículo sólido.

Se pueden preparar gránulos, por ejemplo gránulos revestidos, gránulos impregnados y gránulos homogéneos, poniendo en contacto los ingredientes activos con vehículos sólidos. Algunos ejemplos de vehículos sólidos son tierras minerales tales como geles de sílice, silicatos, talco, caolín, Attaclay, caliza, cal, creta, bolo, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molidos, fertilizantes, tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos de origen vegetal, tales como harina de cereal, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de nuez, polvos de celulosa y otros vehículos sólidos.

En general, las formulaciones comprenden de un 0,01 a un 95 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 90 % en peso, del ingrediente activo. Los ingredientes activos se emplean con una pureza de un 90 % a un 100 %, preferentemente de un 95 % a un 100 % (de acuerdo con el espectro de RMN).

Con fines de tratamiento de semillas, las formulaciones respectivas se pueden diluir 2-10 veces que conduce a concentraciones en las preparaciones listas para su uso de un 0,01 a un 60 % en peso de compuesto activo en peso, preferentemente de un 0,1 a un 40 % en peso.

El compuesto de fórmula I se puede usar como tal, en forma de sus formulaciones o las formas de uso preparadas a partir del mismo, por ejemplo en forma de soluciones pulverizables directamente, polvos, suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones de aceite, pastas, productos para espolvorear, materiales para esparcimiento, o gránulos, por medio de pulverización, atomización, espolvoreado, esparcimiento o vertido. Las formas de uso dependen completamente de los fines destinados; se destinan para asegurar en cada caso la distribución más fina posible de los compuestos activos de acuerdo con la invención.

Los siguientes son ejemplos de formulaciones:

1. Productos para dilución con agua. Con fines de tratamiento de semillas, tales productos se pueden aplicar a la semilla diluidos o sin diluir.

A) Concentrados solubles en agua (SL, LS)

Se disuelven 10 partes en peso del compuesto activo en 90 partes en peso de agua o un disolvente soluble en agua. Como alternativa, se añaden humectantes u otros auxiliares. El compuesto activo se disuelve hasta dilución con agua, mediante lo cual se obtiene una formulación con un 10 % (p/p) de compuesto activo.

B) Concentrados dispersables (DC)

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

C) Concentrados emulsionables (EC)

Se disuelven 15 partes en peso de los compuestos activos en 7 partes en peso de xileno con adición de dodecibencenosulfonato de calcio y etoxilato de aceite de ricino (en cada caso 5 partes en peso). La dilución con agua da una emulsión, mediante lo cual se obtiene una formulación con un 15 % (p/p) de compuestos activos.

D) Emulsiones (EW, EO, ES)

Se disuelven 25 partes en peso del compuesto activo en 35 partes en peso de xileno con adición de dodecilbencenosulfonato de calcio y etoxilato de aceite de ricino (en cada caso 5 partes en peso). Esta mezcla se introduce en 30 partes en peso de agua por medio de una máquina de emulsión (por ejemplo, Ultraturrax) y se prepara una emulsión homogénea. La dilución con agua da una emulsión, mediante lo cual se obtiene una formulación con un 25 % (p/p) de compuesto activo.

E) Suspensiones (SC, OD, FS)

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

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

Se muelen finamente 50 partes en peso del compuesto activo con adición de 50 partes en peso de dispersantes y humectantes y se preparan en forma de gránulos dispersables en agua o solubles en agua por medio de aparatos técnicos (por ejemplo extrusión, torre de pulverización, lecho fluido). La dilución con agua da una dispersión o solución estable del compuesto activo, mediante lo cual se obtiene una formulación con un 50 % (p/p) de compuesto activo .

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

Se muelen 75 partes en peso del compuesto activo en un molino de rotor-estator con adición de 25 partes en peso de dispersantes, humectantes y gel de sílice. La dilución con agua da una dispersión o solución estable del compuesto activo, mediante lo cual se obtiene una formulación con un 75 % (p/p) de compuesto activo.

H) Formulación en gel (GF)

En un molino de bolas en agitación, se mezclan 20 partes en peso del compuesto activo con adición de 10 partes en peso de dispersantes, 1 parte en peso de un agente gelificante humectantes y 70 partes en peso de agua o de un disolvente orgánico para dar una suspensión fina del compuesto activo. La dilución con agua da una suspensión estable del compuesto activo, mediante lo cual se obtiene una formulación con un 20 % (p/p) de compuesto activo.

2. Productos que se aplican sin diluir para aplicaciones foliares. Con fines de tratamiento de semillas, tales productos se pueden aplicar a la semilla diluidos o sin diluir.

I) Polvos espolvoreables (DP, DS)

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

J) Gránulos (GR, FG, GG, MG)

Se muelen finamente 0,5 partes en peso del compuesto activo y se asocian con 95,5 partes en peso de vehículos, mediante lo cual se obtiene una formulación con un 0,5 % (p/p) de compuesto activo. Los métodos actuales son extrusión, secado por pulverización o lecho fluido. Esto da gránulos para aplicarse sin diluir para uso foliar.

K) Soluciones ULV (UL) se disuelven 10 partes en peso del compuesto activo en 90 partes en peso de un disolvente orgánico, por ejemplo xileno. Esto da un producto que tiene un 10 % (p/p) de compuesto activo, que se aplica sin diluir para uso foliar.

Se pueden preparar formas de uso acuosas a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humedecibles (polvos pulverizables, dispersiones de aceite) por adición de agua. Para preparar emulsiones, pastas o dispersiones de aceite, las sustancias, como tales o disueltas en un aceite o disolvente, se pueden homogeneizar en agua por medio de un humectante, adhesivo, dispersante o emulgente. Alternativamente, es posible preparar concentrados compuestos por la sustancia activa, humectante, adhesivo, dispersante o emulgente y, si fuera apropiado, disolvente o aceite, y tales concentrados son adecuados para dilución con agua.

Las concentraciones de ingrediente activo en los productos listos para uso pueden variar dentro de intervalos relativamente amplios. En general, son de un 0,0001 a un 10 %, preferentemente de un 0,01 a un 1 %. Los ingredientes activos también se pueden usar con éxito en el proceso de volumen ultrabajo (ULV), siendo posible aplicar formulaciones que comprenden más de un 95 % en peso de ingrediente activo, o incluso aplicar el ingrediente activo sin aditivos.

En el método de la presente invención, los compuestos I se pueden aplicar con otros ingredientes activos, por ejemplo con otros plaguicidas, insecticidas, herbicidas, fertilizantes tales como nitrato de amonio, urea, potasa, y superfosfato, fitotóxicos y reguladores del crecimiento de la planta, protectores y nematocidas. Estos ingredientes adicionales se pueden usar secuencialmente o en combinación con las composiciones descritas anteriormente, si fuera apropiado también añadidos solo inmediatamente antes de su uso (mezcla en tanque). Por ejemplo, la planta o plantas se pueden pulverizar con una composición de la presente invención antes o después de tratarse con otros ingredientes activos.

La siguiente lista M de plaguicidas, categorizada y clasificada de acuerdo con el Comité de Acción de Resistencia

Insecticida (IRAC), junto con la cual se pueden usar los compuestos de acuerdo con la invención y con los que se podrían producir efectos sinérgicos potenciales, se pretende que ilustre las posibles combinaciones, pero no que imponga ninguna limitación:

M.1 Inhibidores de acetilcolina esterasa (AChE) de la clase de

5 M.1A carbamatos, por ejemplo aldicarb, alanicarb, bendiocarb, benfuracarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarilo, carbofurano, carbosulfan, etiofencarb, fenobucarb, formetanate, furatiocarb, isoprocarb, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamil, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, trimetacarb, XMC, xililcarb y riazamato; o de la clase de M.1 B organofosfatos, por ejemplo acefato, azametifós, azinfós-etilo, azinfós-metilo, cadusafós, cloretoxifós, clorfenvinfós, clormefós, clorpirifós, clorpirifós-metilo, cumafós, cianofós, demetón-S-metilo, diazinón, diclorvós/ DDVP, dicrotofós, dimetoato, dimetilvinfós, disulfotón, EPN, etián, etoprofós, famfur, fenamifós, fenitrotión, fentián, fostiazato, heptenofós, imiciafós, isofenfós, salicilato de isopropil O-(metoxiaminotiofosforilo), isoxatián, malatián, mecarbam, metamidofós, metidatián, mevinfós, monocrotofós, naled, ometoato, oxidemetón-metilo, paratián, paratián-metilo, fentoato, forateo, fosalona, fosmet, fosfamidón, foxim, pirimifós-metilo, profenofós, propetamfós, protiofós, piraclófós, piridafentián, quinalfós, sulfotep, tebupirimfós, temefós, terbufós, tetraclorvinfós, tiometón, triazofós, triclorfón y vamidotión;

15 M.2. antagonistas de los canales de cloro abiertos por GABA tales como:

M.2A compuestos organoclorados de ciclodieno, tales como, por ejemplo endosulfán o clordano; o

M.2B fiproles (fenilpirazoles), tales como, por ejemplo etiprol, fipronil, flufiprol, pirafluprol y piriprol;

M.3 Moduladores de los canales de sodio de la clase de

20 M.3A piretroides, por ejemplo acrinatrina, aletrina, d-cis-trans aletrina, d-trans aletrina, bifentrina, bioaletrina, bioaletrina S-ciclopentenilo, bioresmetrina, cicloprotrina, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, gamma-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, theta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, cifenotrina, deltametrina, empentrina, esfvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, tau-fluvalinato, halfenprox, imiprotrina, meperflutrina, metoflutrina, permetrina, fenotrina, praletrina, proflutrina, piretrina (piretro), resmetrina, silafluofén, teflutrina, tetrametilflutrina, tetrametrina, tralometrina y transflutrina; o

M.3B moduladores de los canales de sodio tales como DDT o metoxiclor;

M.4 Agonistas del receptor nicotínico de la acetilcolina (nAChR) de la clase de

30 M.4A neonicotinoides, por ejemplo acetamiprid, clotianidin, dinotefurano, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid y tiametoxam; o

M.4B nicotina.

M.5 Activadores del receptor alostérico nicotínico de la acetilcolina de la clase de las espinosinas, por ejemplo espinosad o espinetoram;

35 M.6 Activadores de los canales de cloro de la clase de las avermectinas y milbemicinas, por ejemplo abamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, lepimectina o milbemectina;

M.7 Miméticos de la hormona juvenil, tales como

M.7A análogos de la hormona juvenil tales como hidropreno, kinopreno y metopreno; o otros tales como

M.7B fenoxicarb o

M.7C piriproxifén;

40 M.8 diversos inhibidores no específicos (múltiples sitios), por ejemplo

M.8A haluros de alquilo tales como bromuro de metilo y otros haluros de alquilo, o

M.8B cloropicrina, o M.8C fluoruro de sulfurilo, o M.8D bórax, o M.8E ártaro emético;

M.9 Bloqueadores selectivos de la alimentación del orden de los homópteros, por ejemplo

M.9B pimetrozina, o M.9C flonicamid;

45 M.10 Inhibidores del crecimiento de ácaros, por ejemplo

M.10A clofentezina, hexitiazox y diflovidazina, o M.10B etoxazol;

M.11 Disruptores microbianos de las membranas digestivas de insectos, por ejemplo *bacillus thuringiensis* o *bacillus sphaericus* y las proteínas insecticidas que producen tal como *bacillus thuringiensis subsp. israelensis*, *bacillus sphaericus*, *bacillus thuringiensis subsp. aizawai*, *bacillus thuringiensis subsp. kurstaki* y *bacillus thuringiensis subsp. tenebrionis*, o las proteínas de cultivo Bt: Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1Fa, Cry2Ab, mCry3A, Cry3Ab, Cry3Bb y Cry34/35Ab1;

50 M.12 Inhibidores de la ATP sintasa mitocondrial, por ejemplo

M.12A diafentiurón, o

M.12B acaricidas orgánicos de estaño tales como azociclotín, cihexatin o óxido de fenbutatín, o M.12C propargita, o M.12D tetradifón;

55 M.13 Desacopladores de la fosforilación oxidativa mediante la interrupción del gradiente de protones, por ejemplo clorfenapir, DNOC o sulfluramid;

M.14 Bloqueadores del canal del receptor nicotínico de la acetilcolina (nAChR), por ejemplo análogos de nereistoxina como bensultap, clorhidrato de cartap, tiociclám o tiosultap de sodio;

60 M.15 Inhibidores de la biosíntesis de quitina de tipo 0, tal como benzoilureas, tales como, por ejemplo bistriflurón, clorfluazurón, diflubenzurón, fluciclozurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumurón, teflubenzurón o triflumuron;

M.16 Inhibidores de la biosíntesis de quitina de tipo 1, tales como, por ejemplo buprofezín;

- M.17 Disruptores de la muda, dípteros, tales como, por ejemplo ciromazina;  
M.18 Agonistas del receptor de ecdisona tales como diacilhidrazinas, por ejemplo metoxifenoza, tebufenoza, halofenoza, fufenozida o cromafenoza;  
M.19 Agonistas del receptor de octopamina, tales como, por ejemplo amitraz;  
5 M.20 Inhibidores del transporte de electrones del complejo mitocondrial III, por ejemplo  
M.20A hidrametilnon, o M.20B acequinocil, o M.20C fluacripirim;  
M.21 Inhibidores del transporte de electrones del complejo mitocondrial I, por ejemplo  
M.21A acaricidas e insecticidas METI tales como fenazaquin, fenpiroximato, pirimidifén, piridabén,  
tebufenpirad o tolfenpirad, o M.21 B rotenona;  
10 M.22 Bloqueadores del canal de sodio dependientes de voltaje, por ejemplo  
M.22A indoxacarb, o M.22B metaflumizona;  
M.23 Inhibidores de la acetil CoA carboxilasa, tal como derivados del ácido Tetrónico y Tetrámico, por  
ejemplo espirodiclofén, espiromesifén o espirotetramat;  
M.24 Inhibidores del transporte de electrones del complejo mitocondrial IV, por ejemplo  
15 M.24A fosfina tal como fosforo de aluminio, fosforo de calcio, fosfina o fosforo de zinc, o M.24B cianuro.  
M.25 Inhibidores del transporte de electrones del complejo mitocondrial II, tales como derivados de beta-  
cetonitrilo, por ejemplo cianopirafén o ciflumetofén;  
M.28 Moduladores del receptor de la rianodina de la clase de las diamidas, tales como  
por ejemplo flubendiamida, clorantraniliprol (rynaxypr®), ciantraniliprol (cyazypr®), o los compuestos de  
20 ftalamida  
M.28.1: (R)-3-cloro-N1-{2-metil-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluorometil)etil]fenil}-N2-(1-metil-2-metil-  
sulfoniletil)ftalamida y  
M.28.2: (S)-3-cloro-N1-{2-metil-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluorometil)etil]fenil}-N2-(1-metil-2-metil-  
sulfoniletil)ftalamida, o el compuesto  
25 M.28.3: 3-bromo-N-{2-bromo-4-cloro-6-[(1-ciclopropiletil)carbamoil]fenil}-1-(3-clorpiridin-2-il)-1H-pirazol-5-  
carboxamida (nombre ISO propuesto: ciclaniliprol), o el compuesto  
M.28.4: 2-[3,5-dibromo-2-({[3-bromo-1-(3-clorpiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)benzoil]-1,2-  
dimetilhidrazinacarboxilato de metilo; o un compuesto seleccionado de M.28,5a) a M.28,5h):  
  
M.28.5 a) N-[4,6-dicloro-2-[(dietil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-  
30 (trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;  
M.28.5 b) N-[4-cloro-2-[(dietil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-6-metil-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-  
(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;  
M.28.5 c) N-[4-cloro-2-[(di-2-propil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-6-metil-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-  
(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;  
35 M.28.5 d) N-[4,6-dicloro-2-[(di-2-propil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-  
(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;  
M.28.5 e) N-[4,6-dicloro-2-[(dietil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-  
(difluorometil)pirazol-3-carboxamida;  
M.28.5 f) N-[4,6-dibromo-2-[(di-2-propil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-  
40 (trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;  
M.28.5 g) N-[4-cloro-2-[(di-2-propil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-6-ciano-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-  
(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;  
M.28.5 h) N-[4,6-dibromo-2-[(dietil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-  
(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;  
  
45 M.UN Compuestos activos insecticidas de modo de acción desconocido o incierto, tales como, por  
ejemplo azadiractin, amidoflumet, benzoximato, bifenazato, bromopropilato, quinometionat, criolita,  
dicofol, flufenerim, flometoquin, fluensulfona, flupiradifurona, butóxido de piperonilo, piridalilo,  
pirifluquinazon, sulfoxaflor, o el compuesto  
M. UN.1: 4-[5-(3,5-Dicloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-3-il]-2-metil-N-[(2,2,2-tri-fluoro-  
50 etilcarbamoil)-metil]-benzamida, o el compuesto  
M. UN.2: ácido ciclopropanoacético, éster de 1,1'-[(3S,4R,4aR,6S,6aS,12R,12aS,12bS)-4-[(2-  
ciclopropilacetil)oxi]metil]-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-decahidro-12-hidroxi-4,6a,12b-trimetil-11-oxo-9-  
(3-piridinil)-2H,11H-nafto[2,1-b]pirano[3,4-e]piran-3,6-diilo], o el compuesto  
M. UN.3: 11-(4-cloro-2,6-dimetilfenil)-12-hidroxi-1,4-dioxa-9-azadispiro[4,2,4,2]-tetradec-11-en-10-ona,  
55 o el compuesto  
M. UN.4: 3-(4'-fluoro-2,4-dimetilbifenil-3-il)-4-hidroxi-8-oxa-1-azaespiro[4,5]dec-3-en-2-ona, o el  
compuesto  
M. UN.5: 1-[2-fluoro-4-metil-5-[(2,2,2-trifluoroetil)sulfinil]fenil]-3-(trifluorometil)-1H-1,2,4-triazol-5-amina,  
o activos basados en *bacillus firmus* (Votivo, I-1582).
- 60 Se pueden encontrar los compuestos disponibles en el mercado del grupo M enumerado anteriormente en The  
Pesticide Manual, 15ª Edición, C. D. S. Tomlin, British Crop Protección Council (2011) entre otras publicaciones.  
El derivado de quinolina, flometoquina se muestra en el documento de Patente WO2006/013896. Los compuestos

de aminofuranona, flupiradifurona se conocen del documento de Patente WO 2007/115644. El compuesto de sulfoximina, sulfoxaflor se conoce del documento de Patente WO2007/149134. El compuesto de isoxazolina M. UN.1 se ha descrito en el documento de Patente WO2005/085216. El derivado de piriropeno M. UN.2 se ha descrito en el documento de Patente WO 2006/129714. El derivado de cetoenol cíclico sustituido con espirocetal M. UN.3 se conoce del documento de Patente WO2006/089633 y el derivado de cetoenol espirocíclico sustituido con bifenilo M. UN.4 del documento de Patente WO2008/067911. Los sulfuros de triazolifenilo tales como M. UN.5 se han descrito en el documento de Patente WO2006/043635 y agentes de control biológico basados en *bacillus firmus* en el documento de Patente WO2009/124707.

Las ftalamidas M.28.1 y M.28.2 se conocen ambas del documento de Patente WO2007/101540. La antranilamida M.28.3 se ha descrito en el documento de Patente WO2005/077934. El compuesto de hidrazida M.28.4 se ha descrito en el documento de Patente WO2007/043677. Las antranilamidas M.28.5 a) a M.28.5 h) se pueden preparar como se describe en los documentos de Patente WO 2007/006670, PCT/EP2012/065650 y PCT/EP2012/065651.

En otra realización de la invención, los compuestos de fórmula (I), o sus estereoisómeros, sales, tautómeros y N-óxidos, también se quedan aplicar con fungicidas como compuesto II.

La siguiente lista F de sustancias activas, junto con la que se pueden usar los compuestos de acuerdo con la invención, pretende ilustrar las posibles combinaciones pero no las limita:

F.I) Inhibidores de la respiración

F.I-1) Inhibidores del complejo III en el sitio Qo:

estrobilurinas: azoxistrobina, cumetoxistrobina, cumoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobrina, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, pirametostrobrina, piraioxistrobina, piribencarb, triclopircarb/clorodincarb, trifloxistrobina, éster de metilo del ácido 2-[2-(2,5-dimetil-fenoximetil)-fenil]-3-metoxi-acrílico y 2-(2-(3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-alilidenaminoximetil)-fenil)-2-metoxiimino-N metilacetamida;  
oxazolidinonas e imidazolinonas: famoxadona, fenamidona;

F.I-2) Inhibidores del complejo II (por ejemplo, carboxamidas):

carboxanilidas: benodanil, benzovindiflupir, bixafen, boscalid, carboxín, fenfuram, fenhexamid, fluopiram, flutolanil, furametpir, isopirazam, isotianil, mepronil, oxicarboxín, penflufén, pentiopirad, sedaxano, teclotalam, tifluzamida, tiadinil, 2-amino-4 metil-tiazol-5-carboxanilida, N-(3',4',5' trifluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (fluxapiraxad), N-(4'-trifluorometiltiobifenil-2-il)-3 difluorometil-1-metil-1H pirazol-4-carboxamida, N-(2-(1,3,3-trimetil-butyl)-fenil)-1,3-dimetil-5 fluoro-1H-pirazol-4 carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 3-(trifluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 1,3-dimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 3-(trifluorometil)-1,5-dimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1,5-dimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 1,3,5-trimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 3-(trifluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 1,3-dimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 3-(trifluorometil)-1,5-dimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1,5-dimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 1,3,5-trimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida;

F.I-3) Inhibidores del complejo III en el sitio Qi: ciazofamid, amisulbrom, 2-metilpropanoato de [(3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[(3-acetoxi-4-metoxi-piridina-2-carbonil)amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-ilo], 2-metilpropanoato de [(3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[(3-acetoximatoxi)-4-metoxi-piridina-2-carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-ilo], 2-metilpropanoato de [(3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[(3-isobutoxicarbonilo)-4-metoxi-piridina-2-carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-ilo], 2-metilpropanoato de [(3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[(3-(1,3-benzodioxol-5-ilmetoxi)-4-metoxi-piridina-2-carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-ilo], 2-metilpropanoato de 3S,6S,7R,8R-3-[[3-hidroxi-4-metoxi-2-piridinil)carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-ilo;

F.I-4) Otros inhibidores de la respiración (complejo I, desacopladores) diflumetorim; (5,8-difluoroquinazolin-4-il)-{2-[2-fluoro-4-(4-trifluorometilpiridin-2-iloxi)-fenil]-etil}-amina; tecnazén; ametoctradín; siltiofam; derivados de nitrofenilo: binapacril, dinobutón, dinocap, fluazinam, ferimzona, nitrtalisopropilo, e incluyendo compuestos organometálicos: sales de fentín, tales como fentín-acetato, cloruro de fentín o hidróxido de fentín;

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

F.II-1) inhibidores de la C14 demetilasa (fungicidas DMI, por ejemplo triazoles, imidazoles)

triazoles: azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimenol, triadimenol, triticonazol, uniconazol, 1-[*rel*-(2S,3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-oxiranilmetil]-5-tiocianato-1H-[1,2,4]triazol, 2-[*rel*-(2S,3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-oxiranilmetil]-2H-[1,2,4]triazol-3-tiol;

- imidazoles: imazalil, pefurazoato, oxpoconazol, procloraz, triflumizol;  
 pirimidinas, piridinas y piperazinas: fenarimol, nuarimol, pirifenox, triforina, 1-[rel-(2S;3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-oxiranilmetil]-5-tiocianato-1H-[1,2,4]triazol, 2-[rel-(2S;3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-oxiranilmetil]-2H-[1,2,4]triazol-3-tiol; F.II-2) inhibidores de la delta14-reductasa (aminas, por ejemplo morfollinas, piperidinas)
- 5 morfollinas: aldimorf, dodemorf, dodemorf-acetato, fenpropimorf, tridemorf; piperidinas: fenpropidín, piperalín; espirocetalaminas: espiroxamina;  
 F.II-3) Inhibidores de 3-ceto reductasa: hidroxianilidas: fenhexamid;  
 F.III) Inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos
- 10 F.III-1) Síntesis de ARN, ADN  
 fenilamidas o acil aminoácido fungicidas: benalaxil, benalaxil-M, kiralaxil, metalaxil, metalaxil-M (mefenoxam), ofurace, oxadixil;  
 isoxazoles e isotiazolonas: hymexazol, octilina;  
 F.III-2) Inhibidores de la ADN topisomerasa: ácido oxolinic;  
 15 F.III-3) Metabolismo de nucleótidos (por ejemplo, adenosina-desaminasa), hidroxil (2-amino)-pirimidinas: bupirimato;  
 F.IV) Inhibidores de la división celular y/o citoesqueleto  
 F.IV-1) Inhibidores de tubulina: benzoimidazoles y tiofanatos: benomil, carbendazim, fuberidazol, tiabendazol, tiofanato-metilo;
- 20 triazolopirimidinas: 5-cloro-7 (4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5 a]pirimidina;  
 F.IV-2) Otros inhibidores de la división celular  
 benzamidas y fenil acetamidas: dietofencarb, etaboxam, pencicurón, fluopicolida, zoxamida;  
 F.IV-3) Inhibidores de actina: benzofenonas: metrafenona; pirofenona;  
 F.V) Inhibidores de la síntesis de aminoácidos y proteínas
- 25 F.V-1) Inhibidores de la síntesis de metionina (anilino-pirimidinas) anilino-pirimidinas: ciprodinil, mepanipirim, nitrapirín, pirimetanil;  
 F.V-2) inhibidores de la síntesis de proteínas (anilino-pirimidinas)  
 antibióticos: blastidina-S, kasugamicin, clorhidrato-hidrato de kasugamicina, mildiomicina, estreptomycin, oxitetraciclina, polioxina, validamicina A;
- 30 F.VI) Inhibidores de la transducción de señales  
 F.VI-1) Inhibidores de MAP / Histidina quinasa (por ejemplo, anilino-pirimidinas) dicarboximidas: fluoroimid, iprodiona, procimidona, vinclozolin; fenilpirroles: fenciclonil, fludioxonil;  
 F.VI-2) Inhibidores de la proteína G: quinolinas: quinoxifén;  
 F.VII) Inhibidores de la síntesis de lípidos y membranas
- 35 F.VII-1) Inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos  
 compuestos organofosforados: edifenfós, iprobenfós, pirazofós; ditiolanos: isoprotilano;  
 F.VII-2) Peroxidación de lípidos: hidrocarburos aromáticos: diclorán, quintozeno, tecnazeno, tolclofós-metilo, bifenil, cloroneb, etridiazol;  
 F.VII-3) Amidas de ácido carboxílico (fungicidas CAA fungicidas)
- 40 amidas de ácido cinámico o mandélico: dimetomorf, flumorf, mandiproamid, pirimorf; carbamatos de valinamida: bentiavalicarb, iprovalicarb, piribencarb, valifenalato y éster de 4-fluorofenilo del ácido N-(1-(1-(4-ciano-fenil)etanosulfonil)-but-2-il)carbámico;  
 F.VII-4) Compuestos que afectan a la permeabilidad y los ácidos grasos de la membrana celular: 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona,  
 45 carbamatos: propamocarb, propamocarb-clorhidrato,  
 F.VII-5) Inhibidores de la amida de ácido graso hidrolasa: 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona;  
 F.VIII) Inhibidores con acción en múltiples sitios
- 50 F.VIII-1) Sustancias activas inorgánicas: mezcla de Burdeos, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre básico, azufre;  
 F.VIII-2) Tio y ditiocarbamatos: ferbam, mancozeb, maneb, metam, metasulfocarb, metiram, propineb, tiram, zineb, ziram;  
 F.VIII-3) Compuestos organoclorados (por ejemplo, ftalimidas, sulfamidas, cloronitrilos): anilazina, clorotalonil, captafol, captán, folpet, diclofluanid, diclorofén, flusulfamida, hexaclorobenceno, pentaclorfenol y sus sales,  
 55 ftalida, tolilfluanid, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metil-bencenosulfonamida;  
 F.VIII-4) Guanidinas y otros: guanidina, dodina, base libre de dodina, guazatina, guazatina-acetato, iminoctadina, iminoctadina-triacetato, iminoctadina-tris(albésilato), 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraona;  
 F.VIII-5) Antraquinonas: ditianón;
- 60 F.IX) Inhibidores de la síntesis de la pared celular  
 F.IX-1) Inhibidores de la síntesis de glucano: validamicina, polioxina B;  
 F.IX-2) Inhibidores de la síntesis de melanina: piroquilón, triciclazol, carpropamida, diciclotmet, fenoxanil;  
 F.X) Inductores de defensa en las plantas  
 F.X-1) Ruta del ácido salicílico: acibenzolar-S-metilo;
- 65 F.X-2) Otros: probenazol, isotianil, tiadinil, prohexadiona-calcio; fosfonatos: fosetil, fosetil-aluminio, ácido fosforoso y sus sales;

F.XI) Modo de acción desconocido: bronopol, quinometionat, ciflufenamid, cimoxanil, dazomet, debacarb, diclomezina, difenzoquat, difenzoquat-metilsulfato, difenilamin, fempirazamin, flumetover, flusulfamida, flutianil, metasulfocarb, nitrapirín, nitrotal-isopropilo, oxatiapirolín, oxin-cobre, proquinazid, tebufloquín, tecloftalam, triazóxido, 2-butoxi-6-yodo-3-propilcromen-4-ona, N-(ciclopropilmetoxiimino-(6-difluoro-metoxi-2,3-difluoro-fenil)-metil)-2-fenil acetamida, N'-(4-(4-cloro-3-trifluorometil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N metil formamidina, N' (4-(4-fluoro-3-trifluorometil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, N'-(2-metil-5-trifluorometil-4-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, N'-(5-difluorometil-2 metil-4-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, metil-(1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-1-il)-amida del ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometil-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-tiazol-4-carboxílico, metil-(R)-1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-1-il-amida del ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometil-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-tiazol-4-carboxílico, éster de 6-terc-butil-8-fluoro-2,3-dimetil-quinolin-4-ilo del ácido metoxi-acético y N-metil-2-{1-[5-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-N-[(1R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il]-4-tiazolcarboxamida, 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3 il]-piridina, pirisoxazol, éster de S-alilo del ácido 5-amino-2-isopropil-3-oxo-4-orto-tolil-2,3-dihidropirazol-1 carbotiólico, amida del ácido N-(6-metoxi-piridin-3-il) ciclopropanocarboxílico, 5-cloro-1 (4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-2-metil-1H-benzimidazol, 2-(4-cloro-fenil)-N-[4-(3,4-dimetoxi-fenil)-isoxazol-5-il]-2-prop-2-iniloxi-acetamida;

F.XI) Reguladores del crecimiento: ácido abscísico, amido-clor, ancimidol, 6-bencilaminopurina, brasinolida, butralín, clormecuat (cloruro de clormecuat), cloruro de colina, ciclanilida, daminozida, dicegulac, dimetipín, 2,6-dimetilpuridina, etefón, flumetralín, flurprimidol, flutiacet, forclorfenurón, ácido giberélico, inabenfida, ácido indol-3-acético, hidrazida maleica, mefluidida, mepicuat (cloruro de mepicuat), ácido naftalenoacético, N 6-benciladenina, paclobutrazol, prohexadiona (prohexadiona-calcio), prohidrojasmon, tidiazurón, triapentenol, fosforotriato de tributilo, ácido 2,3,5 tri yodobenzoico, trinexapac-etilo y uniconazol;

F.XII) Agentes de control biológico  
*Ampelomyces quisqualis* (por ejemplo, AQ 10<sup>®</sup> de Intrachem Bio GmbH & Co. KG, Alemania), *Aspergillus flavus* (por ejemplo, AFLAGUARD<sup>®</sup> de Syngenta, CH), *Aureobasidium pullulans* (por ejemplo, BOTECTOR<sup>®</sup> de bio-ferm GmbH, Alemania), *Bacillus pumilus* (por ejemplo, n.º registro NRRL B-30087 en SONATA<sup>®</sup> y BALLAD<sup>®</sup> Plus de AgraQuest Inc., USA), *Bacillus subtilis* (por ejemplo, aislado NRRL-Nr. B-21661 en RHAPSODY<sup>®</sup>, SERENADE<sup>®</sup> MAX y SERENADE<sup>®</sup> ASO de AgraQuest Inc., USA), *Bacillus subtilis* var. *amiloliquefaciens* FZB24 (por ejemplo, TAEGRO<sup>®</sup> de Novozyme Biologicals, Inc., USA), *Candida oleophila* I-82 (por ejemplo, ASPIRE<sup>®</sup> de Ecogen Inc., USA), *Candida saitoana* (por ejemplo, BIOCURE<sup>®</sup> (en mezcla con lisozima) y BIOCOAT<sup>®</sup> de Micro Flo Company, USA (BASF SE) y Arysta), quitosano (por ejemplo, ARMOUR-ZEN de BotriZen Ltd., NZ), *Clonostachys rosea* f. *catenulata*, también denominado *Gliocladium catenulatum* (por ejemplo, aislado J1446: PRESTOP<sup>®</sup> de Verdera, Finlandia), *Coniothyrium minitans* (por ejemplo, CONTANS<sup>®</sup> de Prophya, Alemania), *Cryphonectria parasitica* (por ejemplo, *Endotia parasitica* from CNICM, Francia), *Cryptococcus albidus* (por ejemplo YIELD PLUS<sup>®</sup> de Anchor Bio-Technologies, Sudáfrica), *Fusarium oxysporum* (por ejemplo, BIOFOX<sup>®</sup> de S.I.A.P.A., Italia, FUSACLEAN<sup>®</sup> de Natural Plant Protection, Francia), *Metschnikowia fructicola* (por ejemplo, SHEMER<sup>®</sup> de Agrogreen, Israel), *Microdochium dimerum* (por ejemplo, ANTIBOT<sup>®</sup> de Agrauxine, Francia), *Phlebiopsis gigantea* (por ejemplo, ROT-SOP<sup>®</sup> de Verdera, Finlandia), *Pseudozyma flocculosa* (por ejemplo, SPORODEX<sup>®</sup> de Plant Products Co. Ltd., Canadá), *Pythium oligandrum* DV74 (por ejemplo, POLYVERSUM<sup>®</sup> de Remeslo SSRO, Biopreparaty, República Checa), *Reynoutria sachlinensis* (por ejemplo, REGALIA<sup>®</sup> de Marrone BioInnovations, USA), *Talaromyces flavus* V117b (por ejemplo, PROTUS<sup>®</sup> de Prophya, Alemania), *Trichoderma asperellum* SKT-1 (por ejemplo, ECO-HOPE<sup>®</sup> de Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., Japón), *T. atroviride* LC52 (por ejemplo, SENTINEL<sup>®</sup> de Agrimm Technologies Ltd, NZ), *T. harzianum* T-22 (por ejemplo, PLANT-SHIELD<sup>®</sup> de Firma BioWorks Inc., USA), *T. harzianum* TH 35 (por ejemplo, ROOT PRO<sup>®</sup> de Mycontrol Ltd., Israel), *T. harzianum* T-39 (por ejemplo, TRICHODEX<sup>®</sup> y TRICHODERMA 2000<sup>®</sup> de Mycontrol Ltd., Israel y Makhteshim Ltd., Israel), *T. harzianum* y *T. viride* (por ejemplo, TRICHOPEL de Agrimm Technologies Ltd, NZ), *T. harzianum* ICC012 y *T. viride* ICC080 (por ejemplo, REMEDIER<sup>®</sup> WP de Isagro Ricerca, Italia), *T. polysporum* y *T. harzianum* (por ejemplo, BINAB<sup>®</sup> de BINAB Bio-Innovation AB, Suecia), *T. stromaticum* (por ejemplo, TRICOVAB<sup>®</sup> de C.E.P.L.A.C., Brasil), *T. virens* GL-21 (por ejemplo, SOILGARD<sup>®</sup> de Certis LLC, USA), *T. viride* (por ejemplo, TRIECO<sup>®</sup> de Ecosense Labs. (India) Pvt. Ltd., Indien, BIO-CURE<sup>®</sup> F de T. Stanes & Co. Ltd., Indien), *T. viride* TV1 (por ejemplo, *T. viride* TV1 de Agribiotec srl, Italia), *Ulocladium oudemansii* HRU3 (por ejemplo, BOTRY-ZEN<sup>®</sup> de Botry-Zen Ltd, NZ).

Los compuestos II disponibles en el mercado del grupo F enumerado anteriormente se pueden encontrar en The Pesticide Manual, 15ª edición, C. D. S. Tomlin, British Crop Protection Council (2011) entre otras publicaciones. Se conoce sub preparación y su actividad frente a hongos perjudiciales (véase: <http://www.alanwood.net/pesticides/>); estas sustancias están disponibles en el mercado. También se conocen los compuestos descritos mediante su nomenclatura IUPAC, su preparación y su actividad fungicida (véanse, Can. J. Plant Sci. 48(6), 587-94, 1968; y los documentos de Patente EP A 141 317; EP-A 152 031; EP-A 226 917; EP A 243 970; EP A 256 503; EP-A 428 941; EP-A 532 022; EP-A 1 028 125; EP-A 1 035 122; EP A 1 201 648; EP A 1 122 244, JP 2002316902; DE 19650197; DE 10021412; DE 102005009458; US 3.296.272; US 3.325.503; WO 98/46608; WO 99/14187; WO 99/24413; WO 99/27783; WO 00/29404; WO 00/46148; WO 00/65913; WO 01/54501; WO 01/56358; WO 02/22583; WO 02/40431; WO 03/10149; WO 03/11853; WO 03/14103; WO 03/16286; WO 03/53145; WO 03/61388; WO 03/66609; WO 03/74491; WO 04/49804; WO 04/83193; WO 05/120234; WO 05/123689; WO 05/123690; WO 05/63721; WO 05/87772; WO 05/87773; WO 06/15866; WO 06/87325; WO 06/87343; WO 07/82098; WO 07/90624, WO 11/028657).

Aplicaciones

Las plagas de animales, es decir los insectos, arácnidos y nematodos, la planta, el suelo o el agua en el que crece la planta se pueden poner en contacto con los presentes compuestos de fórmula I o una composición o composiciones que los contienen mediante cualquier método de aplicación conocido en la técnica. Como tal, "poner en contacto" incluye tanto contacto directo (aplicar los compuestos/composiciones directamente sobre la plaga de animales o la planta - por lo general a las hojas, tallos y raíces de la planta) como contacto indirecto (aplicar los compuestos/composiciones en el lugar de la plaga de animales o la planta).

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

Los compuestos de la presente invención y las composiciones que los comprenden son particularmente importantes en el control de una multitud de insectos en diversas plantas cultivadas, tales como cereales, cultivos de raíz, cultivos oleaginosos, vegetales, especias, plantas ornamentales, por ejemplo semillas de trigo durum y de otras variedades de trigo, cebada, avena, centeno, maíz (maíz de mazorca y maíz de azúcar/dulce y de campo), soja, cultivos oleaginosos, crucíferas, algodón, girasoles, plátanos, arroz, colza oleaginosa, colza de rábano, remolacha de azúcar, remolacha forrajera, berenjenas, patatas, césped, pastos, turbas, pastos de forraje, tomates, puerros, calabacines/calabazas, repollo, lechuga *iceberg*, pimienta, pepinos, melones, especies de Brassica, melones, judías, guisantes, ajo, cebollas, zanahorias, plantas tuberosas tales como patatas, azúcar de caña, tabaco, uvas, petunias, geranio/pelargonios, margaritas y claveles.

Los compuestos de la presente invención se emplean como tales en forma de composiciones por tratamiento de los insectos o las plantas, los materiales de propagación de plantas, tales como semillas, el suelo, las superficies, los materiales o las salas que se protegen del ataque insecticida con una cantidad insecticidamente eficaz de los compuestos activos. La aplicación se puede realizar tanto antes como después de la infección de las plantas, los materiales de propagación de plantas, tales como semillas, el suelo, las superficies, los materiales o las salas por parte de los insectos.

La presente invención también incluye un método terapéutico para combatir plagas de animales que comprende poner en contacto las plagas de animales, su hábitat, criadero, fuente de alimento, plantas cultivadas, semilla, suelo, área, material o entorno en el que las plagas de animales crecen o pueden crecer, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios que se protegen del ataque o infestación de los animales con una cantidad plaguicidamente eficaz de una mezcla de al menos un compuesto activo I.

Además, las plagas de animales se pueden controlar poniendo en contacto la plaga diana, su fuente de alimento, hábitat, criadero o su lugar con una cantidad plaguicidamente eficaz de compuestos de fórmula I. Como tal, la aplicación se puede realizar antes o después de la infección del lugar, plantas en crecimiento, o plantas cosechadas por parte de la plaga.

Los compuestos de la invención también se pueden aplicar de forma preventiva a lugares en los que se espera la aparición de las plagas.

Los compuestos de fórmula I también se pueden usar para proteger plantas en crecimiento del ataque o la infestación de plagas poniendo en contacto la planta con una cantidad plaguicidamente eficaz de los compuestos de fórmula I. Como tal, "poner en contacto" incluye tanto contacto directo (aplicando los compuestos/composiciones directamente sobre la plaga y/o planta - por lo general en las hojas, tallos o raíces de la planta) como contacto indirecto (aplicando los compuestos/composiciones en los lugares de la plaga y/o planta).

"Sitio" significa un hábitat, criadero, planta, semilla, suelo, área, material o entorno en el que una plaga o parásito crece o puede crecer.

La expresión "material de propagación de plantas" se entiende que indica todas las partes generativas de la planta tales como semillas y material vegetativo de plantas tales como esquejes y tubérculos (por ejemplo, patatas), que se pueden usar para la multiplicación de la planta. Esto incluye semillas, raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas, tallos, brotes y otras partes de las plantas. También se pueden incluir plantones y plantas jóvenes, que se trasplantan después de la germinación y después de la aparición en el suelo. Estos materiales de propagación de plantas se pueden tratar profilácticamente con un compuesto de protección de plantas en o antes de la plantación o el trasplante.

Se ha de entender que la expresión "plantas cultivadas" incluye plantas que se han modificado por cruzamiento, mutagénesis o ingeniería genética. Las plantas modificadas genéticamente son plantas cuyo material genético se ha

modificado de ese modo mediante el uso de técnicas de ADN recombinante que en circunstancias naturales no se pueden obtener fácilmente por cruzamiento, mutaciones o recombinación natural. Por lo general, se han integrado uno o más genes en el material genético de la planta modificada genéticamente con el fin de mejorar ciertas propiedades de la planta. Tales modificaciones genéticas también incluyen, pero no se limitan a, modificación post-transicional dirigida de proteínas (oligo o polipéptidos) por ejemplo por glicosilación o adiciones de polímero tales como restos prenilados, acetilados o farnesilados o restos de PEG (por ejemplo, como se desvela en Biotechnol Prog. Julio-agosto de 2001;17(4):720-8., Protein Eng Des Sel. Enero de 2004;17(1):57-66, Nat Protoc. 2007;2(5):1225-35., Curr Opin Chem Biol. Octubre de 2006;10(5):487-91. Epub 28 de agosto de 2006, Bio-materials. Marzo de 2001;22(5):405-17, Bioconjug Chem. Enero-febrero de 2005;16(1):113-21).

10 Se ha de entender que la expresión "plantas cultivadas" también incluye plantas que se han vuelto tolerantes a las aplicaciones de clases específicas de herbicidas, tales como inhibidores de hidroxifenilpiruvato dioxigenasa (HPPD); inhibidores de acetolactato sintasa (ALS), tales como sulfonil ureas (véanse, por ejemplo, los documentos de Patente US 6.222.100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/02526, WO 98/02527,

15 WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073) o imidazolinonas (véanse, por ejemplo, los documentos de Patente US 6.222.100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/02526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073); inhibidores de enolpiruvilshikimato-3-fosfato sintasa (EPSPS), tales como glifosato (véase, por ejemplo, el documento de Patente WO 92/00377); inhibidores de glutamina sintetasa (GS), tales como glufosinato (véanse, por ejemplo, los documentos de Patente EP-A-0242236, EP-A-242246) o herbicidas de oxinilo (véase, por ejemplo, el documento de Patente US 5.559.024) como resultado de métodos convencionales de cruzamiento o ingeniería genética. Varias plantas cultivadas se han vuelto tolerantes a herbicidas mediante métodos convencionales de cruzamiento (mutagénesis), por ejemplo la colza de verano Clearfield® (Canola) que es tolerante a imidazolinonas, por ejemplo imazamox. Se han usado métodos de ingeniería genética para volver las plantas cultivadas, tales como soja, algodón, maíz, remolacha y colza, tolerantes a herbicidas, tales como glifosato y glufosinato, algunas de las cuales están disponibles en el mercado con los nombres comerciales RoundupReady® (glifosato) y LibertyLink® (glufosinato).

Se ha de entender que la expresión "plantas cultivadas" también incluye plantas que, mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, son capaces de sintetizar una o más proteínas insecticidas, especialmente las conocidas del género bacteriano *Bacillus*, particularmente de *Bacillus thuringiensis*, tales como  $\delta$ -endotoxinas, por ejemplo CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryI-IA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c; proteínas insecticidas vegetativas (VIP), por ejemplo VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A; proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nematodos, por ejemplo *Photorhabdus* spp. o *Xenorhabdus* spp.; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpión, toxinas de arácnido, toxinas de avispa, u otras neurotoxinas específicas de insecto; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de *Streptomyces*, lectinas de plantas, tales como lectinas de guisante o cebada; aglutininas; inhibidores de proteinasas, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, patatina, inhibidores de cistatina o papaína; proteínas que inactivan ribosomas (RIP), tales como ricina, maíz-RIP, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas del metabolismo de esteroides, tales como 3-hidroxiesteroide oxidasa, ecdiesteroide-IDP-glicosiltransferasa, colesterol oxidasa, inhibidores de ecdisona o de HMG-CoA-reductasa; bloqueadores de los canales de iones, tales como bloqueadores de los canales de sodio o calcio; hormona juvenil esterasa; receptores de hormona diurética (receptores de helicoquinina); estilbeno sintasa, bibencilo sintasa, quitinasas o glucanasas. En el contexto de la presente invención estas proteínas o toxinas insecticidas se han de entender expresamente también como pretoxinas, proteínas híbridas, proteínas truncadas o modificadas de otro modo. Las proteínas híbridas se caracterizan por una nueva combinación de dominios de proteína, (véase, por ejemplo, el documento de Patente WO 02/015701). Otros ejemplos de tales toxinas o plantas modificadas genéticamente capaces de sintetizar tales toxinas se divulgan, por ejemplo, en los documentos de Patente EP-A 374 753, WO 93/007278, WO 95/34656, EP-A 427 529, EP-A 451 878, WO 03/018810 y WO 03/052073. Los expertos en la materia conocen generalmente los métodos para producir tales plantas modificadas genéticamente y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente. Estas proteínas insecticidas contenidas en las plantas modificadas genéticamente imparten a las plantas que producen estas proteínas protección frente a plagas perjudiciales de ciertos grupos taxonómicos de artrópodos, particularmente escarabajos (Coleoptera), moscas (Diptera), y mariposas y polillas (Lepidoptera) y nematodos parásitos de plantas (Nematoda).

Se ha de entender que la expresión "plantas cultivadas" también incluye plantas que, mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, son capaces de sintetizar una o más proteínas que aumentan la resistencia o la tolerancia de las plantas a patógenos bacterianos, víricos o fúngicos. Algunos ejemplos de tales proteínas son las denominadas "proteínas relacionadas con patogénesis" (proteínas PR, véase, por ejemplo, el documento de Patente EP-A 0 392 225), genes de resistencia a enfermedades de plantas (por ejemplo, variedades de cultivo de patata, que expresan genes de resistencia que actúan frente a *Phytophthora infestans* derivada de la patata salvaje mexicana *Solanum bulbocastanum*) o lisozima T4 (por ejemplo, variedades de cultivo de patata capaces de sintetizar proteínas con aumento de resistencia frente a bacterias tales como *Erwinia amylovora*). Los expertos en la materia conocen generalmente los métodos para producir tales plantas modificadas genéticamente y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente.

5 Se ha de entender que la expresión "plantas cultivadas" también incluye plantas que, mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, son capaces de sintetizar uno o más proteínas para aumentar la productividad (por ejemplo, la producción de biomasa, rendimiento de grano, contenido de almidón, contenido de aceite o contenido de proteína), tolerancia a la sequía, salinidad u otros factores medioambientales limitadores del crecimiento o tolerancia a plagas y patógenos fúngicos, bacterianos o víricos de las plantas.

10 Se ha de entender que la expresión "plantas cultivadas" también incluye plantas que, mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, contienen una cantidad modificada de sustancias de contenido o nuevas sustancias de contenido, específicamente para mejorar la nutrición humana o animal, por ejemplo cultivos oleaginosos que producen ácidos grasos omega-3 de cadena larga o ácidos grasos omega-9 insaturados que estimulan la salud (por ejemplo, la colza Nexera®).

Se ha de entender que la expresión "plantas cultivadas" también incluye plantas que, mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, contienen una cantidad modificada de sustancias de contenido o nuevas sustancias de contenido, específicamente para mejorar la producción de materias primas, por ejemplo patatas que producen cantidades aumentadas de amilopectina (por ejemplo, la patata Amflora®).

15 En general, "cantidad plaguicidamente eficaz" significa la cantidad de ingrediente activo necesaria para conseguir un efecto observable en el crecimiento, incluyendo los efectos de necrosis, muerte, retardo, prevención, y retirada, destrucción, o disminución de otro modo de la aparición y actividad del organismo diana. La cantidad plaguicidamente eficaz puede variar para los diversos compuestos/composiciones usados en la invención. Una cantidad plaguicidamente eficaz de las composiciones también variará de acuerdo con las condiciones imperantes  
20 tales como efecto y duración plaguicida deseados, tiempo atmosférico, especies diana, lugar, modo de aplicación, y similares.

En el caso de tratamiento de suelo o de aplicación al lugar o nido de residencia de las plagas, la cantidad de ingrediente activo varía de 0,0001 a 500 g por 100 m<sup>2</sup>, preferentemente de 0,001 a 20 g por 100 m<sup>2</sup>.

25 Las tasas de aplicación habituales en la protección de materiales son, por ejemplo, de 0,01 g a 1000 g de compuesto activo por m<sup>2</sup> de material tratado, de forma deseable de 0,1 g a 50 g por m<sup>2</sup>.

Las composiciones insecticidas para su uso en la impregnación de materiales contienen por lo general de un 0,001 a un 95 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 45 % en peso, y más preferentemente de un 1 a un 25 % en peso de al menos un repelente y / o insecticida.

30 Para su uso en el tratamiento de plantas de cultivo, la tasa de aplicación de los ingredientes activos de la presente invención puede estar en el intervalo de 0,1 g a 4000 g por hectárea, de forma deseable de 25 g a 600 g por hectárea, de forma más deseable de 50 g a 500 g por hectárea.

Los compuestos de fórmula I son eficaces tanto por contacto (a través del suelo, vidrio, pared, red de mosquitera, alfombra, partes de plantas o partes de animales), como por digestión (cebo, o parte de planta) .

35 Los compuestos de la invención también se pueden aplicar frente a plagas de insectos que no son de cultivos, tales como hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos, o cucarachas. Para su uso frente a dichas plagas que no son de cultivos, los compuestos de fórmula I se usan preferentemente en una composición de cebo.

40 El cebo puede ser una preparación líquida, sólida o semisólida (por ejemplo, un gel). Los cebos sólidos se pueden conformar en diversas formas y formas adecuadas para la aplicación respectiva, por ejemplo gránulos, bloques, tiras, discos. Los cebos líquidos se pueden llenar en diversos dispositivos para asegurar una aplicación apropiada, por ejemplo recipientes abiertos, dispositivos de pulverización, fuentes de goteo, o fuentes de evaporación. Los geles se pueden basar en matrices acuosas u aceitosas y se pueden formular para necesidades particulares en términos de adherencia, retención de humedad o características de envejecimiento.

45 El cebo empleado en la composición es un producto, que es lo suficientemente atractivo para incitar a insectos tales como hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos, etc., o cucarachas a comerlo. La capacidad de atracción se puede manipular mediante el uso de estimulantes de la alimentación o feromonas sexuales. Los estimulantes de alimentos se eligen, por ejemplo, pero no exclusivamente, entre proteínas animales y/o de plantas (harina de carne, pescado o sangre, partes de insectos, yema de huevo), entre grasas y aceites de origen animal y/o vegetal, o mono, oligo o poliorganosacáridos, especialmente de sacarosa, lactosa, fructosa, dextrosa, glucosa, almidón, pectina o incluso melaza o miel. Las partes recientes o en descomposición de frutas, cultivos, plantas,  
50 animales, insectos o partes específicas de los mismos también pueden servir como un estimulante de la alimentación. Las feromonas sexuales se conocen por ser más específicas de insectos. Las feromonas específicas se describen en la bibliografía y las conocen los expertos en la materia.

## ES 2 626 360 T3

Para su uso en composiciones de cebo, el contenido habitual de ingrediente activo es de un 0,001 % en peso a un 15 % en peso, de forma deseable de un 0,001 % en peso a un 5 % en peso de compuesto activo.

5 Las formulaciones de los compuestos de fórmula I en forma de aerosoles (por ejemplo, en las latas de pulverización), pulverizaciones de aceite o pulverizaciones por bombeo son altamente adecuadas para el usuario profesional para el control de plagas tales como moscas, pulgas, garrapatas, mosquitos o cucarachas. Las recetas de aerosol están compuestas preferentemente por el principio activo, disolventes tales como alcoholes inferiores (por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol), cetonas (por ejemplo acetona, metil etil cetona), hidrocarburos de parafina (por ejemplo querosenos) que tienen intervalos de ebullición de aproximadamente 50 a 250 °C, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno, agua, además de agentes auxiliares tales como emulgentes tales como monooleato de sorbitol, etoxilato de oleilo que 10 tiene 3-7 moles de óxido de etileno, etoxilato de alcohol graso, aceites de perfume tales como aceites etéreos, ésteres de ácidos grasos medios con alcoholes inferiores, compuestos carbonílicos aromáticos, si fuera apropiado estabilizantes tales como benzoato sódico, tensioactivos anfóteros, epóxidos inferiores, ortoformiato de trietilo y, si fuera necesario, propelentes tales como propano, butano, nitrógeno, aire comprimido, dimetil éter, dióxido de 15 carbono, óxido nitroso, o las mezclas de estos gases.

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

Para su uso en composiciones de pulverización, el contenido de ingrediente activo es de un 0,001 a un 80 % en peso, preferentemente de un 0,01 a un 50 % en peso y lo más preferentemente de un 0,01 a un 15 % en peso.

20 Los compuestos de fórmula I y sus respectivas composiciones también se pueden usar en bobinas contra mosquitos y de fumigación, cartuchos de humo, placas vaporizadoras o vaporizadores a largo plazo y también en papeles para polillas, paños para polillas u otros sistemas vaporizadores independientes del calor.

Los métodos no terapéuticos para controlar enfermedades infecciosas transmitidas por insectos (por ejemplo, malaria, dengue y fiebre amarilla, filariasis linfática y leishmaniasis) con los compuestos de fórmula I y sus respectivas composiciones comprenden también tratar superficies de construcciones y casas, pulverización aérea e 25 impregnación de cortinas, tiendas, artículos de vestuario, redes de mosquitera, trampas para mosca tse-tsé o similares. Las composiciones insecticidas para aplicación a fibras, tejido, artículos de punto, tejidos no tejidos, material para redes o láminas y tarpaulinas comprenden preferentemente una mezcla que incluye el insecticida, opcionalmente un repelente y al menos un aglutinante. Algunos repelentes adecuados son, por ejemplo, N,N-diethylmeta-toluamida (DEET), N,N-diethylfenilacetamida (DEPA), 1-(3-ciclohexan-1-il-carbonil)-2-metilpiperina, lactona del ácido (2-hidroximetilciclohexil)acético, 2-etil-1,3-hexandiol, indalona, metil-neodecanamida (MNDA), un piretroide no 30 usado para el control de insectos tal como {(+/-)-3-ailil-2-metil-4-oxo-ciclopent-2-(+)-enil-(+)-trans-crisantemato (Esbiotrina), un repelente derivado de o idéntico a extractos de plantas tales como limoneno, eugenol, (+)-eucamalol (1), (-)-1-epi-eucamalol o extractos vegetales en bruto de plantas tales como *Eucalyptus maculata*, *Vitex rotundifolia*, *Cimopogan martinii*, *Cimopogan citratus* (limonaria), *Cimopogan nartdus* (citronela). Los aglutinantes adecuados se seleccionan, por ejemplo, entre polímeros y copolímeros de ésteres de vinilo de ácidos alifáticos (tales como 35 acetato de vinilo y versatato de vinilo), ésteres acrílicos y metacrílicos de alcoholes, tales como acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, y acrilato de metilo, hidrocarburos mono y dietilénicamente insaturados, tales como estireno, y dienos alifáticos tales como butadieno.

40 La impregnación de cortinas y redes de mosquitera se realiza en general sumergiendo el material textil en emulsiones o dispersiones del insecticida o pulverizándolo sobre las redes.

Los compuestos de fórmula I y sus composiciones se pueden usar para proteger materiales de madera tales como árboles, cercas, durmientes, etc., y construcciones tales como casas, dependencias, fábricas, pero también materiales de construcción, muebles, cuero, fibras, artículos de vinilo, alambres y cables eléctricos, etc., frente a 45 hormigas y/o termitas, y para controlar que hormigas y termitas y evitar dañen los cultivos o seres humanos (por ejemplo, cuando las plagas invaden las casas y las instalaciones públicas). Los compuestos de fórmula I se aplican no solamente a la superficie del suelo circundante o el suelo bajo el suelo con el fin de proteger los materiales de madera sino también se puede aplicar a artículos elaborados en madera tales como superficies de hormigón bajo el suelo, soportes, vigas, aglomerados, muebles, etc., artículos de madera tales como tableros de partículas, tableros medios, etc., y artículos de vinilo, tales como cables eléctricos revestidos, láminas de vinilo, material aislante del 50 calor, tales como espumas de estireno, etc. En caso de aplicación frente a hormigas que dañan cultivos o seres humanos, el controlador de hormigas de la presente invención se aplica a los cultivos o al suelo circundante, o se aplica directamente al nido de las hormigas o similar.

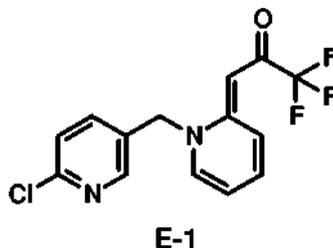
### Ejemplos

55 La presente invención se ilustra a continuación con detalle adicional mediante los siguientes ejemplos, sin imponer ninguna limitación a ello.

### S. Ejemplos de síntesis

#### Ejemplo de síntesis S.1 (no de acuerdo con la invención):

(3E)-3-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridiliden]-1,1,1-trifluoro-propan-2-ona



- 5 A una solución de 1,1,1-trifluoro-3-(2-piridil)propan-2-ona (0,5 g, 2,64 mmol), que se sintetizó siguiendo un procedimiento de la bibliografía (Heterocycles 1998, 48, 2103,2109), en CH<sub>3</sub>CN (20 ml) se añadieron 2-cloro-5-(clorometil)piridina (0,64 g, 3,96 mmol) y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,55 g, 3,97 mmol). La mezcla se calentó a reflujo durante 16 h. Después de procesamiento acuoso (H<sub>2</sub>O/EtOAc o H<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) el disolvente se evaporó a presión reducida y el producto en bruto se purificó por HPLC preparativa para dar el Ejemplo de compuesto E-1.
- 10 LC-MS [M+H]<sup>+</sup>: 315,1; t<sub>R</sub> = 0,97 min\*

### C. Ejemplos de compuesto

El ejemplo de compuesto E-1 de la presente invención también se muestra en los ejemplos de síntesis anteriores.

Los Ejemplos de compuestos de fórmula I de acuerdo con la presente invención se dan en la siguiente tabla E.1.

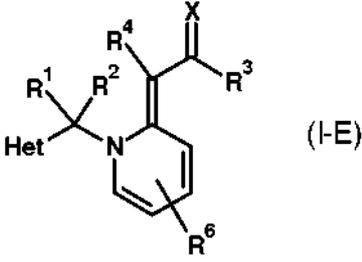
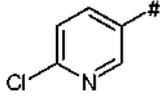
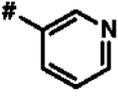
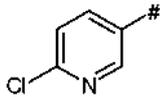
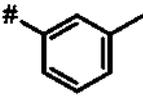
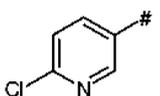
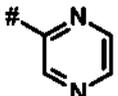
- 15 Los ejemplos de Compuestos se pueden caracterizar por ejemplo mediante cromatografía líquida de alto rendimiento/espectrometría de masas acopladas (HPLC/MS).

Columna de HPLC analítica: columna RP-18 Chromolith Speed ROD de Merck KgaA, Alemania). Elución: acetonitrilo + 0,1 % de ácido trifluoroacético (TFA) / agua + 0,1 % de ácido trifluoroacético (TFA) en una proporción de 5:95 a 95:5 en 5 minutos a 40 °C.

- 20 \*)Columna de UPLC analítica: Phenomenex Kinetex 1,7 μm XB-C18 100A; 50 x 2,1 mm; fase móvil: A: agua + 0,1 % de ácido trifluoroacético (TFA); B: acetonitrilo + 0,1 % de TFA; gradiente: 5-100 % de B en 1,50 minutos; 100 % de B 0,20 min; flujo: 0,8-1,0 ml/min en 1,50 minutos a 60 °C. Método de MS: ESI positiva.

Tabla E.1 Ejemplos de compuestos de acuerdo con formula I-E (no de acuerdo con la invención):

<p style="text-align: center;">(I-E)</p>								
N.º	Het <sup>a)</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	X	R <sup>3</sup>	R <sup>6</sup>	Datos fisicoquímicos <sup>b)</sup>
E-1		H	H	H	O	CF <sub>3</sub>	H	t.r. = 0,97 min* m/z = 315,1
E-2		H	H	H	O		H	t.r. = 0,80 min* m/z = 353,2

 (-E)								
N.º	Het <sup>a)</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	X	R <sup>3</sup>	R <sup>6</sup>	Datos fisicoquímicos <sup>b)</sup>
E-3		H	H	H	O		H	t.r. = 0,58 min* m/z = 324,1
E-4		H	H	H	O		H	t.r. = 0,79 min* m/z = 337,1
E-5		H	H	H	O		H	t.r. = 0,58 min* m/z = 343,0

a) # representa el punto de unión al resto de la molécula;  
b) t.r. = tiempo de retención por HPLC; m/z de los picos [M+H]<sup>+</sup>, [M+Na]<sup>+</sup> o [M+K]<sup>+</sup>.  
<sup>\*)</sup> columna de UPLC analítica (véase anteriormente)

## B. Ejemplos biológicos

La actividad biológica de los compuestos de fórmula I de la presente invención se puede evaluar en los ensayos biológicos que se describen a continuación.

- 5 Condiciones generales: si no se especifica otra cosa, la mayoría de las soluciones de ensayo se prepararon o se han de preparar como sigue a continuación: de compuesto activo se ha de disolver en la concentración deseada en una mezcla de 1:1

(vol:vol) agua destilada:acetona. Además, las soluciones de ensayo se han de preparar en el día de uso (y, si no se especifica otra cosa, en general en concentraciones peso/vol).

- 10 B.1 Pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*)

Para el control de evaluación del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*) a través de medios sistémicos, la unidad de ensayo consistió en placas de microtitulación de 96 pocillos que contenían dieta artificial líquida bajo una membrana artificial.

- 15 Los compuestos se formularon usando una solución que contenía un 75 % v/v de agua y un 25 % v/v de DMSO. Las diferentes concentraciones de los compuestos formulados se pipetearon en la dieta del pulgón, usando un pipeteador habitual, con dos duplicados.

- 20 Después de la aplicación, se colocaron 5 - 8 pulgones adultos sobre la membrana artificial del interior de los pocillos de la placa de microtitulación. A continuación se dejó que los pulgones chuparan la dieta de pulgón tratada y se incubaron a aproximadamente 23 ± 1 °C y aproximadamente 50 ± 5 % de humedad relativa durante 3 días. A continuación se evaluaron la mortalidad y fecundidad de los pulgones.

En este ensayo, los compuestos E-1, E-3, E-4 y E-5 a 2500 ppm mostraron al menos un 75 % de mortalidad en comparación con los controles sin tratar.

B.2 Pulgón de caupí (*Aphis craccivora*)

El compuesto activo se disolvió con la concentración deseada en una mezcla de agua destilada: acetona 1:1 (vol:vol). Se añadió tensioactivo (Alkamuls® EL 620) en una cantidad de un 0,1 % (vol/vol). La solución de ensayo se preparó en el día de uso.

- 5 Se colonizaron plantas de caupí en maceta con aproximadamente 50 - 100 pulgones en diversos estadios mediante transferencia manual de un corte de tejido de hoja de planta infestada 24 horas antes de la aplicación. Las plantas se pulverizaron después de que se hubiera registrado la población de la plaga. Las plantas tratadas se mantuvieron en carros de luz a aproximadamente 28 °C. Se evaluó el porcentaje de mortalidad después de 72 horas.

- 10 En este ensayo, los compuestos E-1, E-3, y E-5 a 500 ppm mostraron al menos un 75 % de mortalidad en comparación con los controles sin tratar.

B.3 Pulgón del algarrobo (*Megoura viciae*)

Para el control de evaluación del pulgón del algarrobo (*Megoura viciae*) a través de medios sistémicos, la unidad de ensayo consistió en placas de microtitulación de 24 pocillos que contenían discos de hoja de judía ancha.

- 15 Los compuestos se formularon usando una solución que contenía un 75 % v/v de agua y un 25 % v/v de DMSO. Las diferentes concentraciones de los compuestos formulados se pulverizaron sobre los discos de hoja a 2,5 ml, usando un micro atomizador habitual, con dos duplicados.

- 20 Después de la aplicación, los discos de hoja se secaron al aire y se colocaron 5-8 pulgones adultos en los discos de hoja en el interior de los pocillos de la placa de microtitulación. A continuación se dejó que los pulgones chuparan los discos de hoja tratados y se incubaron a aproximadamente  $23 \pm 1$  °C y aproximadamente  $50 \pm 5$  % de humedad relativa durante 5 días. A continuación se evaluaron visualmente la mortalidad y la fecundidad de los pulgones.

En este ensayo, los compuestos E-1, E-3, y E-5 a 2500 ppm mostraron al menos un 75 % de mortalidad en comparación con los controles sin tratar.

B.4 Tisanópteros de las orquídeas (*Dichromothrips corbettii*)

- 25 Los *Dichromothrips corbettii* adultos usados para el ensayo biológico se obtuvieron de una colonia mantenida de forma continua en condiciones de laboratorio. Con fines de ensayo, el compuesto de ensayo se diluyó en una mezcla 1:1 de acetona:agua (vol:vol), más un 0,01 % vol/vol de tensioactivo Alkamuls® EL 620.

- 30 Se evaluó la potencia contra los tisanópteros de cada compuesto mediante el uso de una técnica de inmersión floral. Se usaron placas de Petri de plástico como zonas de ensayo. Se sumergieron todos los pétalos de flores de orquídeas intactas, individuales en una solución de tratamiento y se dejaron secar. Las flores tratadas se colocaron en placas de Petri individuales con aproximadamente 20 tisanópteros adultos. Las placas de Petri se cubrieron a continuación con tapas. Todas las zonas de ensayo se mantuvieron bajo luz continua y a una temperatura de aproximadamente 28 °C durante la duración del ensayo. Después de 3 días, se contó el número de tisanópteros vivos en cada flor, y a lo largo de las paredes interiores de cada placa de Petri. Se registró el porcentaje de mortalidad 72 horas después del tratamiento.

- 35 En este ensayo, los compuestos E-1, y E-4 a 500 ppm mostraron al menos un 75 % de mortalidad en comparación con los controles sin tratar.

B.5 Saltahojas verde del arroz (*Nephotettix virescens*)

- 40 Se limpiaron y lavaron plantones de arroz 24 horas antes de la pulverización. Se formularon los compuestos activos en acetona:agua 50:50 (vol:vol), y se añadió un 0,1 % vol/vol de tensioactivo (EL 620). Se pulverizaron los plantones de arroz en maceta con 5 ml de solución de ensayo, se secaron al aire, se colocaron en jaulas y se inocularon con 10 adultos. Se mantuvieron las plantas de arroz tratadas a aproximadamente 28-29 °C y una humedad relativa de aproximadamente un 50-60 %. Se registró el porcentaje de mortalidad después de 72 horas.

En este ensayo, los compuestos E-1, y E-5 a 500 ppm mostraron al menos un 75 % de mortalidad en comparación con los controles sin tratar.

B.6 Saltamontes marrón del arroz (*Nilaparvata lugens*)

- 5 Se limpiaron y lavaron plántones de arroz 24 horas antes de la pulverización. Se formularon los compuestos activos en acetona:agua 50:50 (vol:vol) y se añadió un 0,1 % vol/vol de tensioactivo (EL 620). Se pulverizaron los plántones de arroz en maceta con 5 ml de solución de ensayo, se secaron al aire, se colocaron en jaulas y se inocularon con 10 adultos. Se mantuvieron las plantas de arroz tratadas a aproximadamente 28-29 °C y una humedad relativa de aproximadamente un 50-60 %. Se registró el porcentaje de mortalidad después de 72 horas.

En este ensayo, los compuestos E-1, y E-5 a 500 ppm mostraron al menos un 75 % de mortalidad en comparación con los controles sin tratar.

B.7 Mosca mediterránea de la fruta (*Ceratitis capitata*)

- 10 Para el control de evaluación de la mosca mediterránea de la fruta (*Ceratitis capitata*) la unidad de ensayo consiste en placas de microtitulación que contienen una dieta de insecto y 50-80 huevos de *C. capitata*.

Los compuestos se formularon usando una solución que contenía un 75 % v/v de agua y un 25 % v/v de DMSO. Las diferentes concentraciones de los compuestos formulados se pulverizaron sobre la dieta de insecto a 5 ml, usando a micro atomizador habitual, con dos duplicados.

- 15 Después de la aplicación, las placas de microtitulación se incubaron a aproximadamente  $28 \pm 1$  °C y aproximadamente  $80 \pm 5$  % de humedad relativa durante 5 días. A continuación se evaluó visualmente la mortalidad larval y de los huevos.

En este ensayo, los compuestos E-1, y E-5 a 2500 ppm mostraron al menos un 75 % de mortalidad en comparación con los controles sin tratar.

- 20 A continuación se describen ensayos biológicos adicionales, con los que se puede evaluar la actividad biológica de los compuestos de fórmula I de la presente invención.

B.8 Pulgón del algodón (*Aphis gossypii*)

Los compuestos activos se prepararon y se formularon en 50 % de acetona : 50 % de agua (vol:vol) en viales de vidrio.

- 25 Se colocaron semillas de algodón en los viales de vidrio y se mezclaron con los compuestos formulados. Se tratan semillas de control de blanco de disolvente con un 50 % de acetona: 50 % de agua (vol:vol). Las semillas tratadas se secan a continuación al aire. Las semillas de algodón se plantan en mezcla de plantación Metro Mix® en macetas, 2 semillas por maceta, y se mantienen en un invernadero.

- 30 Las plantas sembradas se disminuyen a una planta por maceta. En el estadio de cotiledón, se infestan seis plantas con *Aphis gossypii* mediante transferencia manual de aproximadamente 25 pulgones a cada planta en una pieza de corte de tejido de hoja de una planta donadora infestada con pulgones. Las plantas infestadas se mantienen en carros de luz. Cuatro días después de la infestación, se cuentan los pulgones vivos en cada planta.

B.9 Mosca blanca de hoja plateada (*Bemisia argentifolii*)

- 35 Se formularon los compuestos activos en ciclohexanona en forma de una solución de 10.000 ppm suministrada en tubos. Se insertaron los tubos en un pulverizador electrostático automatizado equipado con una boquilla de atomización y sirvieron como soluciones de trabajo para las que se hicieron diluciones inferiores en un 50 % de acetona: 50 % de agua (v/v). Se incluyó un tensioactivo no iónico (Kinetic®) en la solución con un volumen de un 0,01 % (v/v).

- 40 Se pulverizaron plantas de algodón en estadio de cotiledón (una planta por maceta) con un pulverizador electrostático automatizado para plantas equipado con una boquilla de pulverización por atomización. Se secaron las plantas en la campana extractora del pulverizador y a continuación se retiraron del pulverizador. Cada maceta se colocó en una taza de plástico y se introdujeron de aproximadamente 10 a 12 moscas blancas adultas (de aproximadamente 3-5 días de edad). Se recogieron los insectos usando un aspirador y tubos Tygon® no tóxicos conectados a una punta de pipeta con barrera. La punta, que contenía los insectos recogidos, se insertó a continuación suavemente en el suelo que contenía la planta tratada, permitiendo que los insectos trepan fuera de la punta para alcanzar las hojas para alimentarse. Se cubrieron las tazas con una tapa perforada reutilizable.
- 45 Se mantuvieron las plantas de ensayo en una sala de crecimiento a aproximadamente 25 °C y aproximadamente un 20-40 % de humedad relativa durante 3 días, evitando la exposición directa a la luz fluorescente (fotoperiodo de 24

horas) para evitar que se acumulara el calor dentro de la taza. Se evaluó la mortalidad 3 días después del tratamiento, en comparación con plantas de control sin tratar.

B.10 Gorgojo del algodón (*Anthonomus grandis*)

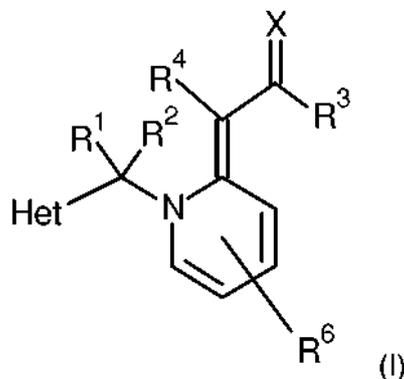
5 Para el control de evaluación del gorgojo del algodón (*Anthonomus grandis*) la unidad de ensayo consiste en placas de microtitulación de 96 pocillos que contienen dieta de insecto y 5-10 huevos de *A. grandis*.

Los compuestos se formularon usando una solución que contiene un 75 % v/v de agua y un 25 % v/v de DMSO. Las diferentes concentraciones de los compuestos formulados se pulverizaron sobre la dieta del insecto a 5 ml, usando un micro atomizador habitual, con dos duplicados.

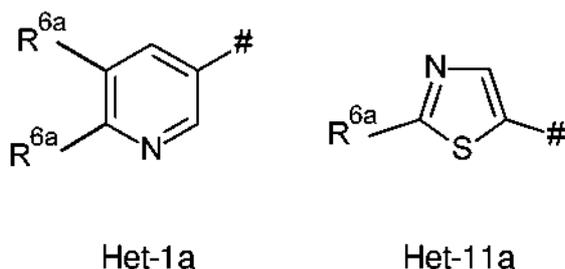
10 Después de la aplicación, las placas de microtitulación se incubaron a aproximadamente  $25 \pm 1$  °C y aproximadamente un  $75 \pm 5$  % de humedad relativa durante 5 días. A continuación se evaluó visualmente la mortalidad larval y de los huevos.

## REIVINDICACIONES

1. Compuestos de piridinilideno tiocarbonilo N-sustituídos de fórmula (I):



5 en la que  
Het es Het-1 a o Het-11 a



en la que # representa el enlace en la fórmula (I), y en la que

- 10  $R^{6a}$  se selecciona entre hidrógeno, halógeno o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
X es S,  
 $R^1$ ,  $R^2$  son ambos hidrógeno;  
 $R^3$  se selecciona entre hidrógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, halocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, OR<sup>15</sup>, S(O)<sub>n</sub>R<sup>16</sup>, NR<sup>17a</sup>R<sup>17b</sup>, fenilo, opcionalmente sustituido con uno o más, por ejemplo 1, 2 o 3 sustituyentes R<sup>10</sup>, que se seleccionan independientemente entre sí, o un anillo heteroaromático de 5 o 6 miembros que comprende 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados entre oxígeno, nitrógeno y/o azufre, opcionalmente sustituido con uno o más, por ejemplo 1, 2 o 3 sustituyentes R<sup>10</sup>, seleccionados independientemente entre sí, y en la que el átomo o átomos de nitrógeno y/o azufre del anillo heterocíclico pueden estar opcionalmente oxidados.
- 20  $R^4$  se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en la que cada uno de los cuatro últimos radicales mencionados está sin sustituir, parcial o completamente halogenado;

y

- 25  $R^6$  se selecciona entre hidrógeno, halógeno, ciano, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en la que los átomos de carbono de los dos últimos radicales pueden estar parcial o totalmente halogenados;  
 $R^{10}$  se selecciona cada uno independientemente entre sí entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, azido, nitro, SCN, SF<sub>5</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, en la que los átomos de carbono de los radicales alifáticos y cicloalifáticos mencionados anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más R<sup>15</sup>, que se seleccionan independientemente entre sí, Si(R<sup>11</sup>)<sub>2</sub>R<sup>12</sup>, OR<sup>16</sup>, OS(O)<sub>n</sub>R<sup>16</sup>, S(O)<sub>n</sub>R<sup>16</sup>, S(O)<sub>n</sub>NR<sup>17a</sup>R<sup>17b</sup>, NR<sup>17a</sup>R<sup>17b</sup>, C(=O)R<sup>15</sup>, C(=S)R<sup>15</sup>, C(=O)OR<sup>16</sup>, -C(=NR<sup>17a</sup>)R<sup>15</sup>, C(=O)NR<sup>17a</sup>R<sup>17b</sup>, C(=S)NR<sup>17a</sup>R<sup>17b</sup>, fenilo, opcionalmente sustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un anillo heterocíclico aromático saturado, parcialmente saturado o insaturado de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros que comprende 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados entre

- oxígeno, nitrógeno y/o azufre, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre sí entre halógeno, ciano, NO<sub>2</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, y en la que el átomo o átomos de nitrógeno y/o azufre de anillo heterocíclico pueden estar opcionalmente oxidados; o dos R<sup>10</sup> presentes conjuntamente en un átomo de un heterocíclico parcialmente saturado pueden ser =O, =CR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>; =S(O)<sub>n</sub>R<sup>16</sup>; =S(O)<sub>n</sub>NR<sup>17a</sup>R<sup>17b</sup>, =NR<sup>17a</sup>, =NOR<sup>16</sup> o =NNR<sup>17a</sup>; o, dos R<sup>10</sup> en átomos de carbono adyacentes pueden ser un puente seleccionado entre CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH=CH-CH=CH, N=CH-CH=CH, CH=N-CH=CH, N=CH-N=CH, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, OCH=CHCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH=CHCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, CH=CHO, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>C(=O)O, C(=O)OCH<sub>2</sub>, O(CH<sub>2</sub>)O, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, SCH=CHCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S, SCH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S, CH=CHS, CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>C(=S)S, C(=S)SCH<sub>2</sub>, S(CH<sub>2</sub>)S, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sup>17a</sup>, CH<sub>2</sub>CH=N, CH=CH-NR<sup>17a</sup>, OCH=N, SCH=N y forman junto con los átomos de carbono a los que están unidos los dos R<sup>10</sup> un anillo carbocíclico o heterocíclico parcialmente saturado o insaturado, aromático de 5 miembros o 6 miembros, en la que el anillo puede estar opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes seleccionados entre =O, OH, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, halógeno, ciano, halometilo o halometoxi;
- R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> (se seleccionan cada uno independientemente entre sí entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, halocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, alcoxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y fenilo, opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes R<sup>18</sup>; que se seleccionan independientemente entre sí;
- R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> se seleccionan cada uno independientemente entre sí entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo y bencilo;
- R<sup>15</sup> se selecciona cada uno independientemente entre sí entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, OH, SH, SCN, SF<sub>5</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, trimetilsililo, trietilsililo, *tert*-butildimetilsililo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en la que los cuatro últimos radicales alifáticos y cicloalifáticos mencionados pueden estar sin sustituir, parcial o totalmente halogenados y/o oxigenados y/o pueden portar 1 o 2 radicales seleccionados entre alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; fenilo, bencilo, piridilo, fenoxi, en la que los cuatro últimos radicales pueden estar sin sustituir, parcial o totalmente halogenados y/o portar 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, (alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino o di-(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, o dos R<sup>15</sup> presentes en el mismo átomo de carbono pueden ser conjuntamente =O, =CH(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), =C(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, =N(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o =NO(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);
- R<sup>16</sup> se selecciona cada uno independientemente entre sí entre el grupo que consiste en hidrógeno, ciano, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, trimetilsililo, trietilsililo, *tert*-butildimetilsililo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en la que los cuatro últimos radicales mencionados pueden estar sin sustituir, parcial o totalmente halogenados y/o oxigenados y/o pueden portar 1 o 2 radicales seleccionados entre alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo, bencilo, piridilo, fenoxi, en la que los cuatro últimos radicales pueden estar sin sustituir, parcial o totalmente halogenados y/o portar 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo;
- R<sup>17a</sup>, R<sup>17b</sup> se seleccionan cada uno independientemente entre sí entre el grupo que consiste en hidrógeno, ciano, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, trimetilsililo, trietilsililo, *tert*-butildimetilsililo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en la que los cuatro últimos radicales alifáticos y cicloalifáticos mencionados pueden estar sin sustituir, parcial o totalmente halogenados y/o oxigenados y/o pueden portar 1 o 2 radicales seleccionados entre alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo, bencilo, piridilo, fenoxi, en la que los cuatro últimos radicales mencionados pueden estar sin sustituir, parcial o totalmente halogenados y/o portar 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)carbonilo, o, R<sup>17a</sup> y R<sup>17b</sup> pueden ser conjuntamente una cadena de alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> que forma un anillo saturado, parcialmente saturado o insaturado de 3 a 7 miembros junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos R<sup>17a</sup> y R<sup>17b</sup>, en la que la cadena de alqueno puede contener 1 o 2 heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre o nitrógeno, y puede estar opcionalmente sustituida con halógeno, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y en la que el átomo o átomos de nitrógeno y/o azufre de anillo heterocíclico pueden estar opcionalmente oxidados;
- n es un número entero seleccionado independientemente entre sí entre 0, 1 o 2;

y/o un enantiómero, diastereómero, isómero E/Z o sales de los mismos aceptables desde un punto de vista agrícola o veterinario.

2. Los compuestos de fórmula (I) y/o un enantiómero, diastereómero, isómero E/Z o sales de los mismos aceptables desde un punto de vista agrícola y veterinario de acuerdo con la reivindicación 1, en la que Het es Het-1 a.

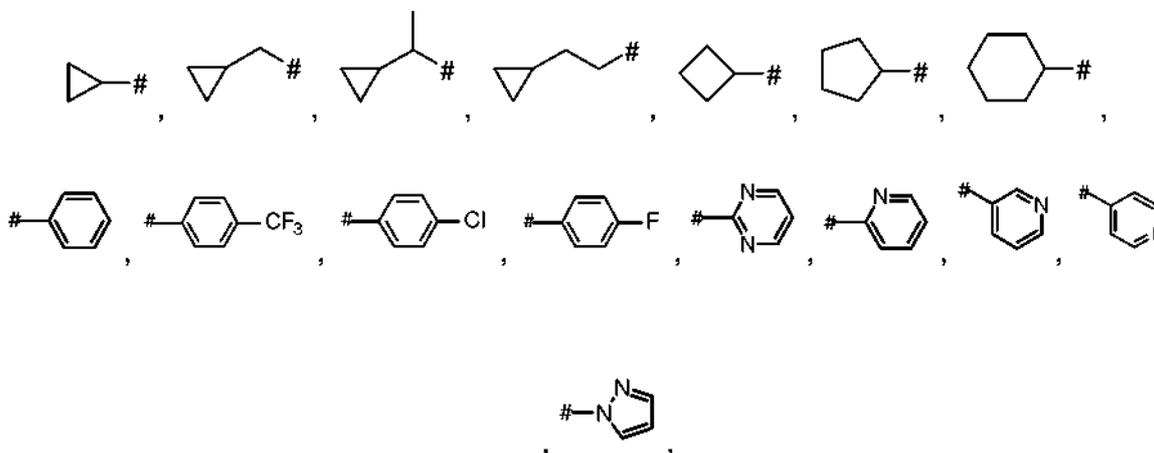
3. Los compuestos de fórmula (I) y/o un enantiómero, diastereómero, isómero E/Z o sales de los mismos aceptables desde un punto de vista agrícola y veterinario de acuerdo con la reivindicación 1, en la que Het es Het-11a.

4. Los compuestos de fórmula (I) y/o un enantiómero, diastereómero, isómero E/Z o sales de los mismos aceptables desde un punto de vista agrícola y veterinario de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los compuestos se

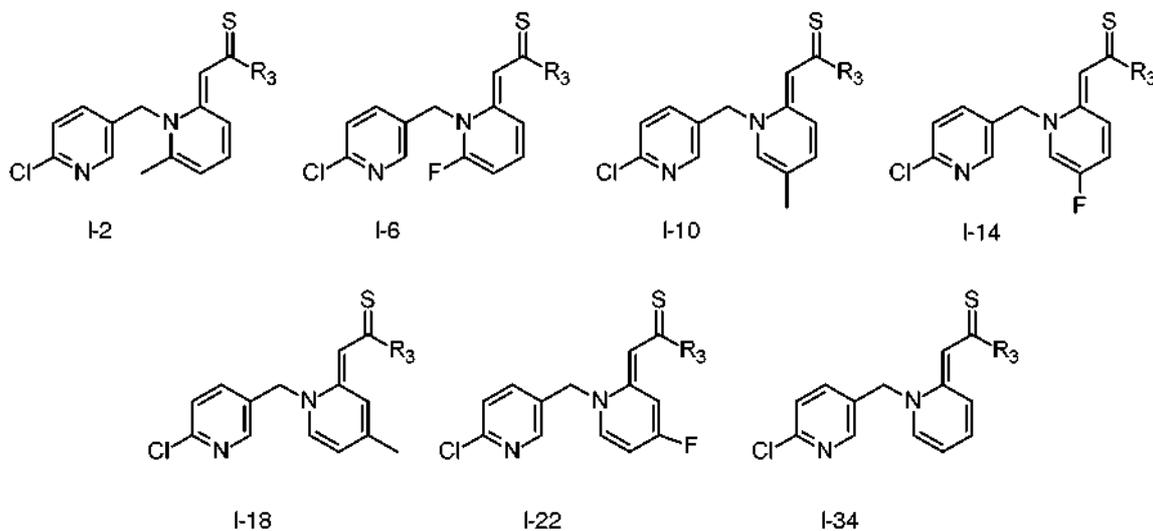
seleccionan entre las siguientes fórmulas I-2, I-6, I-10, I-14, I-18, I-22, I-34, I-38, I-42, I-46, I-50, I-54, I-66, I-70, I-74, I-78, I-82, I-86, I-98, I-102, I-106, I-110, I-114 y I-118, y

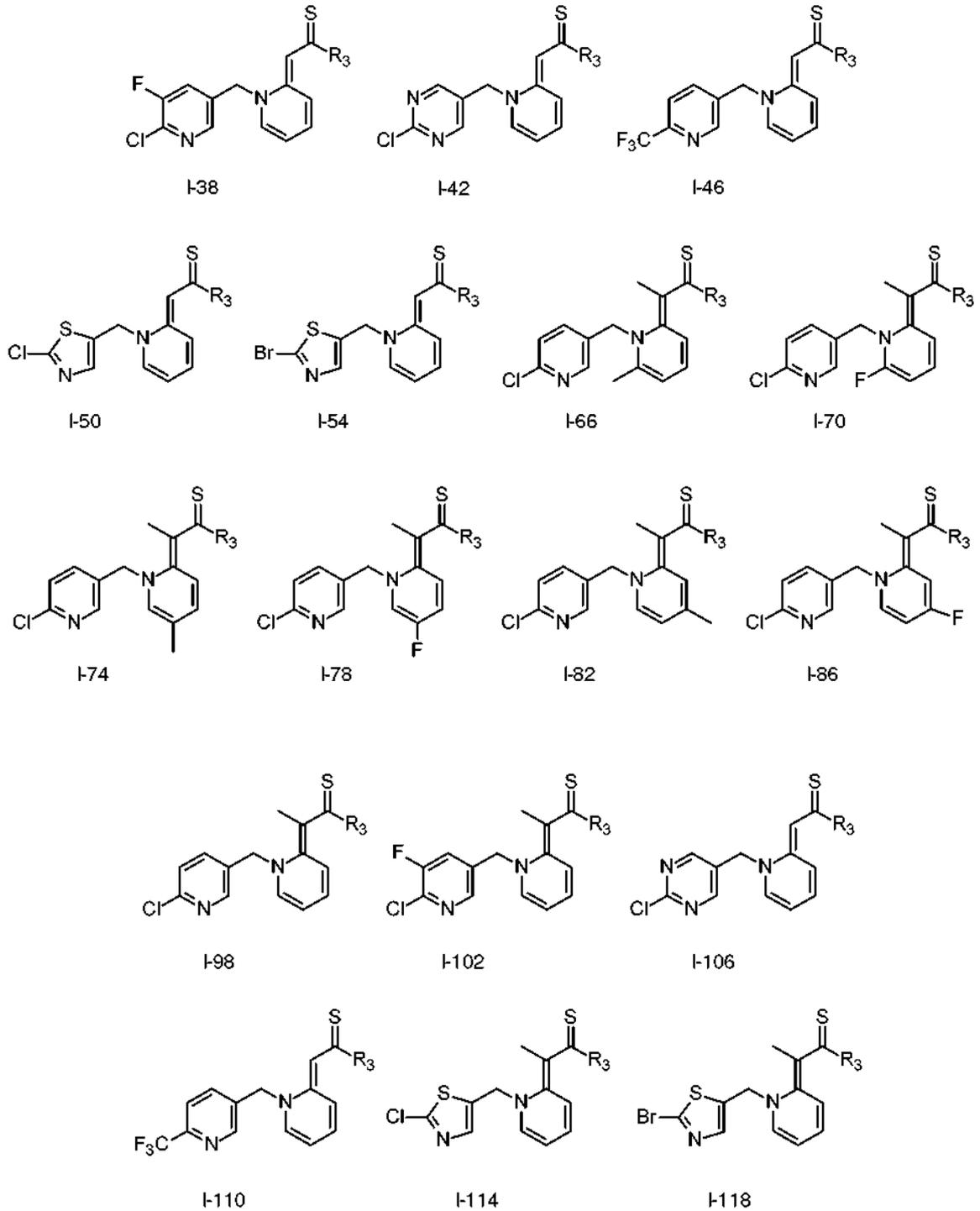
en la que R<sup>3</sup> es

- 5 -H, -CH<sub>3</sub>, -CHF<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub>, -CHCl<sub>2</sub>, -CCl<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH=CH<sub>2</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>, -C<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH=CCl<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH=CF<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,



-NH<sub>2</sub>, -NHCH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, -OH, -OCH<sub>3</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -OCHF<sub>2</sub>, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>:





5. Composición agrícola o veterinaria para combatir plagas de animales que comprende al menos un compuesto como se define en la reivindicación 1, 2, 3 o 4 y al menos un vehículo aceptable líquido y/o sólido inerte y opcionalmente, si se desea, al menos un tensioactivo.

6. Método terapéutico para combatir o controlar plagas de invertebrados del grupo de los insectos, arácnidos o nematodos, método que comprende poner en contacto dicha plaga o su fuente de alimento, hábitat o criaderos con una cantidad plaguicidamente eficaz de al menos un compuesto como se define en la reivindicación 1, 2, 3 o 4.

10 7. Método para proteger plantas en crecimiento del ataque o infestación de plagas de invertebrados del grupo de los insectos, arácnidos o nematodos, método que comprende poner en contacto una planta, o el suelo o el agua en el que crece la planta, con una cantidad plaguicidamente eficaz de al menos un compuesto como se define en la

reivindicación 1, 2, 3 o 4.

- 5 8. Método para la protección de material de propagación de plantas, especialmente semillas, de insectos de suelo y de las raíces y brotes de plántulas de insectos del suelo o foliares que comprende poner en contacto el material de propagación de plantas antes de la siembra y/o después de la pregerminación con al menos un compuesto como se define en la reivindicación 1, 2, 3 o 4.
9. Método no terapéutico para tratar animales infestados o infectados con parásitos o prevenir que los animales se infecten o infesten con parásitos o proteger animales frente a la infestación o infección con parásitos que comprende administrar por vía oral, tópica o parenteral o aplicar a los animales una cantidad parasiticidamente eficaz de un compuesto como se define en la reivindicación 1, 2, 3 o 4.
- 10 10. Un compuesto como se define 1, 2, 3 o 4 para su uso en el tratamiento de animales infestados o infectados con parásitos, o en la prevención de que los animales se infecten o infesten con parásitos o en la protección de animales frente a la infestación o infección con parásitos.