



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 639 487

51 Int. Cl.:

C07D 471/14 (2006.01) A01N 43/90 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 17.06.2014 PCT/EP2014/062687

(87) Fecha y número de publicación internacional: 24.12.2014 WO14202582

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 17.06.2014 E 14738398 (8)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 07.06.2017 EP 3010921

(54) Título: Compuestos de pirimidinio sustituidos y derivados para combatir plagas animales

(30) Prioridad:

17.06.2013 US 201361835659 P

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **26.10.2017**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

DICKHAUT, JOACHIM; NARINE, ARUN; DERKSEN, SWETLANA; BANDUR, NINA GERTRUD; VON DEYN, WOLFGANG; KOLLER, RAFFAEL; WACH, JEAN-YVES; LANGEWALD, JUERGEN y RANKL, NANCY B.

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

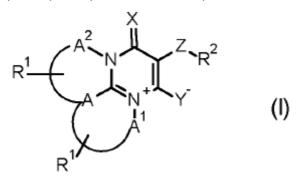
Compuestos de pirimidinio sustituidos y derivados para combatir plagas animales

La presente invención se refiere compuestos insecticidas de pirimidinio sustituidos y/o a las composiciones que comprenden dichos compuestos para combatir plagas invertebradas. La invención también se refiere a métodos plaguicidas, para usos y para aplicaciones de compuestos de pirimidinio sustituidos como se describe en la presente invención y los estereoisómeros, sales, tautómeros y N-óxidos de los mismos así como también composiciones que los comprenden.

Las plagas invertebradas y, en particular, los insectos, artrópodos y nemátodos destruyen cultivos en crecimiento y cosechados, y atacan viviendas y estructuras comerciales de madera, lo que provoca grandes pérdidas económicas al suministro alimenticio y a la propiedad. Aunque se conoce una gran cantidad de agentes plaguicidas, debido a la capacidad de las plagas objetivo de desarrollar resistencia a dichos agentes, existe una constante necesidad de hallar nuevos agentes para combatir plagas invertebradas, tales como insectos, arácnidos y nemátodos. Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar compuestos que tengan buena actividad plaguicida y que muestren un amplio espectro de actividad contra una gran cantidad de plagas invertebradas diferentes, en especial, contra insectos, arácnidos y nemátodos difíciles de controlar.

Se ha descubierto que estos objetivos se pueden alcanzar mediante compuestos de pirimidinio sustituido de la fórmula general (I), como se define adelante, que incluye sus estereoisómeros, sus sales, en particular, sus sales veterinaria y agrícolamente aceptables, sus tautómeros y sus N-óxidos.

Por lo tanto, en un primer aspecto la presente invención se refiere compuestos de pirimidinio sustituidos de la fórmula (I) o una composición que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (I):



en la que

5

10

15

20

30

40

X, Y son cada uno independientemente O o S;

Z es un enlace directo, O, $S(O)_m$, NR^b , $C(R^aR^{aa})O$, $C(=X^1)$, $C(=X^1)Y^1$, o $Y^1C(=X^1)$;

25 X¹ es O, S, o NR^b;

Y1 es O, S, o NRc;

A es C o N y, en el que los dos nitrógenos del anillo de pirimidinio tomados juntos con el átomo de carbono del enlace contiguo y con A, A^1 , y A^2 que se representa en la fórmula (I), forman un sistema de anillos bicíclicos de ocho a catorce miembros que se sustituye mediante por lo menos un R^1 que no es H, y en el que cada miembro del anillo restante del sistema de anillos bicíclicos se selecciona de átomos de carbono y hasta 4 heteroátomos independientemente seleccionados de hasta 2 O, hasta 2 S, y hasta 3 $N(R^c)_p$ en cada anillo, en el que los miembros del anillo del átomo de azufre se seleccionan independientemente de $S(=O)_m$, en el que cada anillo se puede sustituir parcial o completamente por R^1 ; o dos grupos R^1 geminálmente unidos juntos pueden formar un grupo seleccionado de =O, =S, $=CR^bR^c$, $=NR^c$, $=NOR^c$, $y=NNR^cR^c$;

A¹, A² son cada uno independientemente C, CR¹, O, S, o NR¹, con la condición de que R¹ no sea halógeno o CN en NR¹:

 R^1 es cada uno independientemente H, halógeno, CN, alquilo C_1 - C_8 , alquenilo C_2 - C_8 , alquinilo C_2 - C_8 , cicloalquilo C_3 - C_{10} , alquilcicloalquilo C_4 - C_{10} , cicloalquilalquilo C_4 - C_{10} , cicloalquilalquilo C_6 - C_{14} , alquilcicloalquilalquilo C_5 - C_{10} , o cicloalquenilo C_3 - C_6 , en los que los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos, parcialmente, o completamente sustituidos con R^a , o R^1 pueden formar un anillo de tres a diez miembros carbo o heterocíclico o un sistema de anillos de siete a once miembros, cuyo anillo o sistema de anillos puede ser saturado, parcialmente insaturado, o aromático, y cuyo anillo o sistema de anillos puede contener 1 a 4 heteroátomos seleccionados de $N(R^c)_p$, O, y S, en los que S se puede oxidar, y en los que el anillo o sistema de anillos carbo o heterocíclico puede ser no sustituido, parcialmente, o completamente sustituido por R^a ;

45 Rª es cada uno independientemente halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquinilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, CN, OR^c, NR^bR^c, NO₂, C(=O)(O)_pR^c, OC(=O)(O)_pR^e, C(=O)NR^bR^c,

OC(=O)NR b R e , NR b C(=O)(O) $_p$ R e , NR b C(=O)NR b R c , C(=S)NR b R c , S(O) $_m$ R b , SO $_2$ NR b R c , OSO $_2$ R c , OSO $_2$ NR b R c , NR b SO $_2$ R c , NR b SO $_2$ RR b R c , SF $_5$, OCN, SCN, Si(R d) $_3$, C(=N(O) $_p$ R b) R b , C(=NNR b R c)R b , C(=NN(C(=O)O $_p$ R c)R b , ON=CR b R c , ONR b R c , S(=O) $_o$ (=NR b) $_q$ R c , SO $_2$ NR b (=O)NR b R c , P(=X 2)R b R c , OP(=X 2)(O $_p$ R c)R b , OP(=X 2)(OR c) $_2$, N=CR b R c , NR b N=CR b R c , NR b NR b R c , NS(=O) $_p$ R c R c , o un anillo carbo- o heterocíclico saturado, o parcialmente insaturado o aromático de tres a seis miembros, que puede contener 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N-(R c) $_p$, O, y S, en los que S se puede oxidar, y en los que los grupos mencionados anteriormente y el anillo carbo- o heterocíclico se puede sustituir parcial o completamente por R^{1aa}; o dos grupos geminálmente unidos R a juntos pueden formar un grupo seleccionado de =O, =S, =CR b R c , =NR c , =NOR c , y =NNR c R c ;

R^{1aa} es cada uno independientemente halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, CN, OR^c, NR^bR^c, NO₂, C(=O)(O)_pR^c, OC(=O)(O)_pR^e, C(=O)NR^bR^c, OC(=O)NR^bR^c, NR^bC(=O)NR^bR^c, NR^bC(=O)NR^bR^c, C(=S)NR^bR^c, S(O)_mR^b, SO₂NR^bR^c, OSO₂R^c, OSO₂NR^bR^c, NR^bSO₂R^c, NR^bSO₂NR^bR^c, SF₅, OCN, SCN, Si(R^d)₃, C(=N(O)_pR^b)R^b, C(=NNR^bR^c)R^b, C(=NN(C(=O)O_pR^c)R^b)R^b, ON=CR^bR^c, ONR^bR^c, S(=O)_o(=NR^b)_qR^c, SO₂NR^b(=O)NR^bR^c, P(=X²)R^bR^c, OP(=X²)(O_pR^c)R^b, OP(=X²)(OR^c)₂, N=CR^bR^c, NR^bN=CR^bR^c, NR^bNR^bR^c, NR^bC(=S)NR^bR^c, NR^bC(=NR^b)NR^bR^c, NR^bNR^bC(=X²)NR^bR^c, NR^bNR^bSO₂NR^bR^c, o N=S(=O)_pR^cR^c, o dos grupos R^{1aa} geminálmente unidos juntos pueden formar un grupo seleccionado de =O, =S,=CR^bR^c, =NR^c, =NOR^c, y =NNR^cR^c; X² es independientemente O o S;

 R^b es cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 o un anillo carbo- o heterocíclico saturado, o parcialmente insaturado o aromático de tres a seis miembros, que puede contener 1 a 3 heteroátomos seleccionados de $N(R^c)_p$, O, y S, en los que S se puede oxidar y cuyo anillo carbo- o heterocíclico se puede sustituir parcial o completamente por R^{aa} ;

Raa es cada uno independientemente halógeno, alguilo C₁-C₆, haloalguilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆;

 R^c es cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_4 , alquilcarbonilo C_1 - C_4 , cicloalquilo C_1 - C_6 , o un anillo carbo- o heterocíclico saturado, o parcialmente insaturado o aromático de tres a seis miembros, que puede contener 1 a 3 heteroátomos seleccionados de $N(R^{aa})_p$, O y S, en los que S se puede oxidar y en los que el anillo carbo- o heterocíclico se puede sustituir parcial o completamente por R^{aa} ;

en los que dos grupos geminálmente unidos R^bR^b, R^cR^b o R^cR^c juntos con el átomo al cual se unen, pueden formar un anillo carbo- o heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3, 4, 5, 6, o 7 miembros, que puede contener 1 a 2 heteroátomos o grupos de heteroátomos seleccionados de N, O, S, NO, SO y SO₂ y en el que el anillo carbo- o heterocíclico se puede sustituir parcial o completamente por R³;

 R^d es cada uno independientemente hidrógeno, fenilo, alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_8 , o alcoxialquilo C_1 - C_6 , en el que los grupos mencionados anteriormente se pueden sustituir por uno o más halógenos:

Re es cada uno independientemente, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alquilcarbonilo C₁-C₄, cicloalquilo C₁-C₆, o un anillo carbo o heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de tres a seis miembros, que puede contener 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N(R^{aa})_p, O y S, en los que S se puede oxidar y en el que el anillo carbo- o heterocíclico se puede sustituir parcial o completamente por R^{aa};

n es 0, 1 o 2;

m es 0, 1, o 2;

40 p es 0 o 1;

20

25

30

45

 R^2 es H, halógeno, CN, alquilo C_1 - C_8 , alquenilo C_2 - C_8 , alquinilo C_2 - C_8 , cicloalquilo C_3 - C_{10} , alquilcicloalquilo C_4 - C_{10} , cicloalquilo C_4 - C_{10} , cicloalquiloidoalquilo C_5 - C_{10} , o cicloalquenilo C_3 - C_6 , en los que los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos, parcialmente, o completamente sustituidos con R^{2a} , o R^2 pueden formar un anillo carbo o heterocíclico de tres a diez miembros o un sistema de anillos de siete a once miembros, cuyo anillo o sistema de anillos puede ser saturado, parcialmente insaturado, o aromático, y cuyo anillo o sistema de anillos puede contener 1 a 4 heteroátomos seleccionados de $N(R^c)_p$, O, y S, en los que S se puede oxidar, y en los que el anillo o sistema de anillos carbo o heterocíclico puede ser no sustituido, parcialmente, o completamente sustituido por R^{2a} :

con la condición de que si R2 es halógeno o CN, entonces Z es un enlace directo;

R^{2a} es cada uno independientemente halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, CN, OR^c, NR^bR^c, NO₂ C(=O)(O)_pR^c, OC(=O)(O)_pR^e, C(=O)NR^bR^c, OC(=O)NR^bR^c, NR^bC(=O)NR^bR^c, NR^bC(=O)NR^bR^c, C(=S)NR^bR^c, S(O)_mR^b, SO₂NR^bR^c, OSO₂R^c, OSO₂NR^bR^c, NR^bSO₂R^c, NR^bSO₂NR^bR^c, SF₅, OCN, SCN, Si(R^d)₃, C(=N(O)_pR^b) R^b, C(=NNR^bR^c)R^b, C(=NN(C(=O)O_pR^c)R^c)R^b, ON=CR^bR^c, ONR^bR^c, S(=O)_o(=NR^b)_qR^c, SO₂NR^b(=O)NR^bR^c, P(=X²)R^bR^c, OP(=X²)(O_pR^c)R^b, OP(=X²)(OR^c)₂, N=CR^bR^c, NR^bN=CR^bR^c, NR^bNR^bR^c, NR^bC(=S)NR^bR^c, NR^bC(=NR^b)NR^bR^c, NR^bNR^bC(=X²)NR^bR^c, NR^bNR^bC(=X²)NR^bNR^bC(=X²)NR

o completamente por R^{2aa} ; o dos grupos geminálmente unidos R^{2a} juntos pueden formar un grupo seleccionado de =O, =S, =C R^bR^c , =N R^c , =NO R^c , y =NN R^cR^c ;

 $R^{2aa} \ es \ cada \ uno \ independientemente \ halógeno, \ alquilo \ C_1-C_6, \ haloalquilo \ C_1-C_6, \ haloalcoxi \ C_1-C_1, \ haloalcoxi \ C_1-$

 $R^3 \ \, \text{es cada uno independientemente halógeno, alquilo} \ \, C_1\text{-}C_6, \ \, \text{haloalquilo} \ \, C_1\text{-}C_6, \ \, \text{alcoxi} \ \, C_1\text{-}C_6, \ \, \text{haloalcoxi} \ \, C_1\text{-}C_6, \ \, \text{alquenilo} \ \, C_2\text{-}C_4, \ \, \text{cicloalquilo} \ \, C_3\text{-}C_6, \ \, \text{CN, OR}^c, \ \, \text{NR}^b\text{R}^c, \ \, \text{NO}_2, \ \, \text{C}(=0)(O)_p\text{R}^c, \ \, \text{OC}(=0)(O)_p\text{R}^e, \ \, \text{C}(=0)\text{NR}^b\text{R}^c, \ \, \text{OC}(=0)\text{NR}^b\text{R}^c, \ \, \text{OC}(=0)(O)_p\text{R}^e, \ \, \text{NR}^b\text{C}(=0)\text{NR}^b\text{R}^c, \ \, \text{C}(=S)\text{NR}^b\text{R}^c, \ \, \text{S}(O)_m\text{R}^b, \ \, \text{S}O_2\text{NR}^b\text{R}^c, \ \, \text{OS}O_2\text{R}^c, \ \, \text{OS}O_2\text{NR}^b\text{R}^c, \ \, \text{OS}O_2\text{NR}^b\text{NR}^c, \ \,$

dos grupos geminálmente unidos R^3 juntos pueden formar un grupo seleccionado de =O, =S, =C R^bR^c , =N R^c , =NOR c , y =NNR $^cR^c$;

20 y/o estereoisómero o sales o tautómeros o N-óxidos veterinaria o agrícolamente aceptables de los mismos.

Los compuestos de pirimidinio sustituidos de la fórmula (I), y sus sales agrícolamente aceptables son altamente activos contra plagas animales, es decir artrópodos y nemátodos perjudiciales, especialmente contra insectos y acáridos difíciles de controlar.

Más aún, la presente invención se refiere a y incluye las siguientes realizaciones:

10

15

30

35

40

45

50

55

- 25 composición que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (I) como se definió anteriormente;
 - composiciones agrícolas y veterinarias que comprenden una cantidad de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) o un enantiómero, diasterómero o sal del mismo como se definió anteriormente;
 - método no terapéutico para combatir plagas invertebradas, infestación, o infección por plagas invertebradas, cuyo método comprende poner en contacto dicha plaga o su suministro de alimento, hábitat o criaderos con una cantidad plaguicidamente efectiva de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) como se definió anteriormente o una composición del mismo;
 - método no terapéutico para controlar plagas invertebradas, infestación, o infección por plagas invertebradas, cuyo método comprende poner en contacto dicha plaga o su suministro de alimento, hábitat o criaderos con una cantidad plaguicidamente efectiva de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) como se definió anteriormente o una composición que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (I);
 - método no terapéutico para prevenir o proteger contra plagas invertebradas que comprende poner en contacto las plagas invertebradas, o su suministro de alimentos, hábitat o criaderos con compuestos de pirimidinio sustituidos de la fórmula general (I) como se definió anteriormente o una composición que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (I) como se definió anteriormente o una composición que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (I);
 - un método para proteger cultivos, plantas, material de propagación de plantas y/o plantas en crecimiento del ataque o infestación por plagas invertebradas que comprende poner en contacto o tratar los cultivos, plantas, material de propagación de plantas y plantas en crecimiento, o suelo, material, superficie, espacio, área o agua en la que se almacenan los cultivos, plantas, material de propagación de plantas o se hace crecer la planta, con una cantidad plaguicidamente efectiva de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) como se definió anteriormente o una composición que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (I):
 - un método no terapéutico método para tratar animales infestados o infectados por parásitos o prevenir que los animales contraigan infestación o infección por parásitos o proteger los animales contra infestación o infección por parásitos que comprende administrar tópicamente o aplicar a los animales una cantidad parasíticamente efectiva de un compuesto de la fórmula (I) como se definió anteriormente o una composición que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (I):
 - los compuestos para uso en un método para tratar, controlar, prevenir o proteger los animales contra infestación o infección por parásitos al administrar o aplicar por vía oral, por vía tópica o por vía parenteral a los animales un compuesto de pirimidinio sustituido de la fórmula general (I) como se definió anteriormente o una composición que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (I);
 - semilla que comprende un compuesto de la fórmula (I) como se definió anteriormente, en una cantidad de 0.1 g a 10 kg por 100 kg de semilla;

- el uso de los compuestos de la fórmula (I) como se definió anteriormente para proteger plantas en crecimiento o material de propagación de plantas del ataque o infestación por plagas invertebradas;
- el uso no terapéutico de compuestos de la fórmula (I) o los enantiómeros, diastereómeros o sales veterinarias aceptables de los mismos para combatir parásitos en o sobre animales;
- un proceso para la preparación de una composición veterinaria para tratar, controlar, prevenir o proteger los animales contra infestación o infección por parásitos que comprende agregar una cantidad parasíticamente efectiva de un compuesto de la fórmula (I) o los enantiómeros, diastereómeros y/o sal veterinaria aceptable del mismo a una composición portadora adecuada para uso veterinario;

10

15

20

30

35

40

45

50

55

- los compuestos de la fórmula (I) o los enantiómeros, diastereómeros y/o sal veterinaria aceptable del mismo para uso en tratar, controlar, prevenir o proteger los animales contra infestación o infección por parásitos.

Todos los compuestos de la presente invención que incluyen si es sus estereoisómeros, sus tautómeros, sus sales o sus N-óxidos así como también composiciones de los mismos son particularmente útiles para controlar plagas invertebradas, en particular para controlar artrópodos y nemátodos y especialmente insectos. Por lo tanto, la invención se refiere al compuesto como se divulga en la presente invención, para uso en combatir o controlar plagas invertebradas, en particular plagas invertebradas del grupo de insectos, arácnidos y nemátodos.

El término "compuesto(s) de acuerdo con la invención" o "compuesto(s) de la fórmula (I)" como se utiliza en la presente invención se refiere a y comprende el compuesto(s) como se define aquí y/o estereoisómero(s), sal(s), tautómero(s) o N-óxido(s) del mismo. El término "compuesto(s) de la presente invención" se debe entender como equivalente al término "compuesto(s) de acuerdo con la invención", por lo tanto también comprende estereoisómero(s), sal(s), tautómero (s) o N-óxido(s) de los compuestos de la fórmula (I).

El término "composición(s) de acuerdo con la invención" o "composición(s) de la presente invención" abarca composición(s) que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención como se definió anteriormente, por lo tanto también incluye un estereoisómero, una sal veterinaria o agrícolamente aceptable, tautómero o un N-óxido de los compuestos de la fórmula (I).

Los compuestos de pirimidinio sustituidos de la fórmula (I) de acuerdo con la presente invención aún no se han descrito para uso o aplicaciones plaguicidas en la industria agrícola ni en la práctica veterinaria.

Los derivados de pirimidinio sustituido heterocíclico y su uso como plaguicidas se han divulgado en el documento WO 2009099929 así como también en el documento WO 2011017347 y en el documento WO 2011017342.

Los derivados de pirimidinio tricíclico que se sustituyen en el anillo de pirimidinio también se han descrito en Monatshefte für Chemie 114 (1983), 965-972.

Sin embargo, aún ni se han descrito compuestos de pirimidinio particularmente sustituidos de la fórmula (I) con el patrón de sustitución característico como se define en la presente invención.

Dependiendo del patrón de sustitución, los compuestos de la fórmula (I) pueden tener uno o más centros de quiralidad, en cuyo caso están presentes como mezclas de enantiómeros o diastereómeros. La invención proporciona enantiómeros puros únicos o diastereómeros puros de los compuestos de la fórmula (I), y sus mezclas y el uso de acuerdo con la invención de los enantiómeros puros o diastereómeros puros del compuesto de la fórmula (I) o sus mezclas. Los compuestos adecuados de la fórmula (I) también incluyen todos los estereoisómeros geométricos posibles (isómeros cis/trans) y sus mezclas. Los isómeros cis/trans pueden estar presentes con respecto a un grupo alqueno, enlace doble de carbono-nitrógeno o amida. El termino "estereoisómero" abarca tanto los isómeros ópticos, tales como enantiómeros o diastereómeros, estos últimos existen debido a más de un centro de quiralidad en la molécula, así como isómeros geométricos (isómeros cis/trans). La presente invención se refiere a cualquier estereoisómero posible de los compuestos de la fórmula (I), es decir, a enantiómeros o diastereómeros individuales, y así como también a las mezclas de estos. Dependiendo del patrón de sustitución, los compuestos de la fórmula (I) pueden estar presentes en forma de sus tautómeros. Por lo tanto, la invención también se refiere a tautómeros de la fórmula (I) y a estereoisómeros, sales, tautómeros y N-óxidos de dichos tautómeros.

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

Preferiblemente, las sales de los compuestos de la fórmula (I) son sales veterinaria y agrícolamente aceptables. Se pueden formar del método habitual, por ejemplo, al hacer reaccionar el compuesto con un ácido del anión en cuestión si el compuesto de la fórmula (I) tiene una funcionalidad básica o al hacer reaccionar un compuesto ácido de la fórmula (I) con una base adecuada.

Las sales útiles veterinaria y agrícolamente adecuadas 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 sobre la acción de los compuestos de acuerdo con la presente invención. Los cationes adecuados son, en particular, los

iones de los metales álcali, preferiblemente, litio, sodio y potasio, de metales alcalinotérreos, preferiblemente, calcio, magnesio y bario, y de metales de transición, preferiblemente, manganeso, cobre, zinc y hierro, y también amonio (NH₄+) y amonio sustituido, en el que 1 a 4 de los átomos de hidrógeno se reemplazan por alquilo C₁-C₄, hidroxialquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄- alquilo C₁-C₄, hidroxi-alcoxi alquilo C₁-C₄ (fenilo o bencilo. Ejemplos de iones de amonio sustituido comprenden metilamonio, isopropilamonio, diisopropilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, 2-hidroxietilamonio, 2-(2-hidroxietoxi)etil-amonio, bis(2-hidroxietil)amonio, benciltrimetilamonio y benciltrietilamonio, adicionalmente iones de fosfonio, iones de sulfonio, preferiblemente tri(alquilo C₁-C₄)sulfonio, y iones de sulfoxonio, preferiblemente tri(alquilo C₁-C₄)sulfoxonio.

Los aniones de sales de adición de ácido útiles son, principalmente, cloruro, bromuro, fluoruro, sulfato de hidrógeno, sulfato, fosfato de dihidrógeno, fosfato de hidrógeno, fosfato, nitrato, carbonato de hidrógeno, carbonato, hexafluorosilicato, hexafluorofosfato, benzoato, y los aniones de los ácidos de alcanoicos C₁-C₄, preferiblemente, formiato, acetato, propionato y butirato. Se pueden formar al hacer reaccionar los compuestos de la fórmula (I) con un ácido del anión correspondiente, preferiblemente, de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido nítrico. El término "N-óxido" incluye cualquier compuesto de la presente invención, que tiene por lo menos un átomo de nitrógeno terciario que se oxida en una unidad estructural de N-óxido.

Los grupos de unidades estructurales orgánicas mencionados en las definiciones anteriores de las variables son, al igual que el término halógeno, términos colectivos de enumeraciones individuales de los miembros del grupo individuales. El prefijo C_n-C_m indica, en cada caso, la posible cantidad de átomos de carbono en el grupo. "Halógeno" significa flúor, cloro, bromo e Yodo.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

El término "parcial o totalmente halogenado" significa que uno o más, por ejemplo, 1, 2, 3, 4 o 5, o todos los átomos de hidrógeno de un radical determinado se reemplazaron por un átomo de halógeno, en particular, por flúor o cloro.

Como se utiliza aquí, el término "alquilo C_n - C_m " (y también en alquilamino C_n - C_m , di-alquilamino C_n - C_m , alquilamino C_n - C_m , di-(alquilamino C_n - C_m) carbonilo, alquiltio C_n - C_m , alquilsulfinilo C_n - C_m y alquilsulfonilo C_n - C_m) se refiere a un grupo hidrocarburo saturado, ramificado o no ramificado que tiene de n a m, por ejemplo, 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente, 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, 1,1-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2- trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo y decilo y sus isómeros. alquilo C_1 - C_4 significa por ejemplo metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo o 1,1-dimetiletilo.

El término "haloalquilo Cn-Cm " como se utiliza aquí (y también en haloalquilsulfinilo Cn-Cm y haloalquilsulfonilo Cn-Cm) se refiere a un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene n a m átomos de carbono, por ejemplo 1 a 10 en particular 1 a 6 átomos de carbono (como se mencionó anteriormente), en los que todos o algunos de los átomos de hidrógeno en estos grupos se pueden reemplazar por átomos de halógeno como se mencionó anteriormente, por ejemplo haloalquilo C₁-C₄, tal como clorometilo, bromometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-cloroetilo, 1-bromoetilo, 1-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,3,4 o 5 átomos de hidrógeno se sustituyen por átomos de flúor, tales como fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2-trifluoroetilo, 2 pentafluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2-trifluoroetilo, 2 pentafluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-trifluoroetilo, 2 pentafluorometilo.

De forma similar, "alcoxi C_n-C_m" y "alquiltio C_n-C_m" (o alquilsulfenilo C_n-C_m, respectivamente) se refiere a grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen n a m átomos de carbono, por ejemplo 1 a 10, en particular 1 a 6 o 1 a 4 átomos de carbono (como se mencionó anteriormente) unidos a través de oxígeno (o enlaces de azufre, respectivamente) a cualquier enlace en el grupo alquilo. Ejemplos incluyen alcoxi C1-C4 tal como metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, sec-butoxi, isobutoxi y tert-butoxi, alquiltio C1-C4 adicional tal como metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, y n-butiltio. De acuerdo con lo anterior, los términos "haloalcoxi C_n-C_m" y "haloalquiltio C_n-C_m" (o haloalquilsulfenilo Cn-Cm, respectivamente) se refiere a grupos alquilo de cadena lineal o ramificada que tienen n a m átomos de carbono, por ejemplo 1 a 10, en particular 1 a 6 o 1 a 4 átomos de carbono (como se mencionó anteriormente) unidos a través de enlaces de oxígeno o azufre, respectivamente, en cualquier enlace en el grupo alquilo, en el que todos o algunos de los átomos de hidrógeno en estos grupos se pueden reemplazar por átomos de halógeno como se mencionó anteriormente, por ejemplo haloalcoxi C₁-C₂, tal como clorometoxi, bromometoxi, diclorometoxi, triclorometoxi, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, cloro-fluorometoxi, diclorofluorometoxi, clorodifluorometoxi, 1-cloroetoxi, 1-bromoetoxi, 1- fluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2,2-difluoroetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 2cloro-2-fluoroetoxi, 2-cloro-2,2-difluoroetoxi, 2,2-dicloro-2-fluoroetoxi, 2,2,2-tricloroetoxi y pentafluoroetoxi, haloalquiltio C1-C2 adicional, tal como clorometiltio, bromometiltio, diclorometiltio, triclorometiltio, fluorometiltio, difluorometiltio, trifluorometiltio, clorofluorometiltio, diclorofluorometiltio, clorodifluorometiltio, 1-cloroetiltio, 1-clor bromoetiltio, 1-fluoroetiltio, 2-fluoroetiltio, 2,2-difluoroetiltio, 2,2,2-trifluoroetiltio, 2-cloro-2,2-trifluoroetiltio, 2-c difluoroetiltio, 2,2-dicloro-2-fluoroetiltio, 2,2,2-tricloroetiltio y pentafluoroetiltio y similares. De forma similar los

términos fluoroalcoxi C_1 - C_2 y fluoroalquiltio C_1 - C_2 se refiere a fluoroalquilo C_1 - C_2 que se une al resto de la molécula a través de un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, respectivamente.

El término "alquenilo C₂-C_m" como se utiliza aquí está destinado a un grupo hidrocarburo ramificado o no ramificado insaturado que tiene 2 a m, por ejemplo 2 a 10 o 2 a 6 átomos de carbono y un enlace doble 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, 1-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-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-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-2-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-etil-2

5

10

15

20

30

35

El término "alquinilo C_2 - C_m " como se utiliza aquí se refiere a un grupo hidrocarburo ramificado o no ramificado insaturado que tiene 2 a m, por ejemplo 2 a 10 o 2 a 6 átomos de carbono y que contiene por lo menos un enlace triple, tal como etinilo, propinilo, 1- butinilo, 2-butinilo, y similares.

El término "alcoxi C_n-C_m-alquilo C_n-C_m" como se utiliza aquí se refiere a alquilo que tiene n a m átomos de carbono, por ejemplo como los ejemplos específicos mencionados anteriormente, en los que un átomo de hidrógeno del radical alquilo se reemplaza por un grupo alcoxi C_n-C_m; en el que el valor de n y m del grupo alcoxi se seleccionan independientemente de aquel del grupo alquilo.

El sufijo "-carbonil" en un grupo o " C(=O)" denota en cada caso que el grupo se une al resto de la molécula a través de un grupo carbonil C=O. Este es el caso de por ejemplo en alquilcarbonilo, haloalquilcarbonilo, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alcoxicarbonilo, haloalcoxicarbonilo.

El término "arilo" como se utiliza aquí se refiere a un radical de hidrocarburo aromático mono, bi o tricíclico tal como fenilo o naftilo, en particular fenilo (también mencionado como C_6H_5 como sustituyente). El término "sistema de anillo" denota dos o más anillos directamente conectados.

El término "cicloalquilo C_3 - C_m " como se utiliza aquí se refiere a un anillo monocíclico de radicales cicloalifáticos saturados de 3 a miembros, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexi

El término "alquilcicloalquilo" denota así como también el término "alquilo que se puede sustituir por cicloalquilo" un grupo alquilo que se sustituye mediante un anillo cicloalquilo, en el que el alquilo y cicloalquilo son como se define aquí.

El término "cicloalquilalquilo" denota así como también el término "cicloalquilo que se puede sustituir por alquilo" un anillo cicloalquilo que se sustituye mediante un grupo alquilo, en el que el alquilo y cicloalquilo son como se define aquí.

40 El término "alquilcicloalquilalquilo" denota así como también el término "alquilcicloalquilo que se puede sustituir por alquilo" un grupo alquilcicloalquilo que se sustituye mediante un alquilo, en el que el alquilo y alquilcicloalquilo son como se define aquí.

El término "cicloalquenilo C_3 - C_m " como se utiliza aquí se refiere a un anillo monocíclico radicales cicloalifáticos parcialmente insaturados de 3 a m miembros.

El término "cicloalquilcicloalquilo" denota así como también el término "cicloalquilo que se puede sustituir por cicloalquilo" una sustitución de cicloalquilo sobre otro anillo cicloalquilo, en el que cada anillo cicloalquilo independientemente tiene de 3 a 7 átomo de carbono miembros del anillo y los cicloalquilos se ligan a través de un enlace sencillo o tienen un átomo de carbono común. Ejemplos de cicloalquilcicloalquilos incluyen ciclopropilciclopropilo (por ejemplo 1,1'-biciclopropil-2-ilo), ciclohexilciclohexilo en el que los dos anillos se ligan a través de un único átomo de carbono común (por ejemplo 1,1'-biciclohexil-2-ilo), ciclohexilciclohexilo en el que los dos anillos se ligan a través de un enlace sencillo (por ejemplo 4-ciclopentilciclohexilo) y sus diferentes estereoisómeros tales como (1 R,2S)-1, 1'-biciclopropil-2-ilo y (1 R,2R)-1,1'-biciclopropil-2-ilo.

El término "anillo carbocíclico de 3 a 6 miembros" como se utiliza aquí se refiere a anillos de ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano.

El término "anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros que puede contener 1, 2, 3 o 4 heteroátomos" o "que contiene grupos de heteroátomos", en los que aquellos heteroátomo(s) (grupo(s)) se seleccionan de N(grupos N-sustituidos), O y S (grupos S-sustituidos) como se utiliza aquí se refiere a radicales monocíclicos, los radicales monocíclicos son saturados, parcialmente insaturados o aromáticos

(completamente insaturados). El radical heterocíclico se puede adherir al resto de la molécula a través de un miembro del anillo de carbono o a través de un miembro del anillo de nitrógeno.

Ejemplos de anillos saturados heterocíclios o heterocíclico de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros incluyen: oxiranilo, aziridinilo, azetidinilo, 2-tetrahidrofuranoilo, 3-tetrahidrofuranoilo, 2-tetrahidrotienilo, 3-tetrahidrotienilo, 2-pirrolidinilo, 3-pirrolidinilo, 3-pirrolidinilo, 4-pirazolidinilo, 5-pirazolidinilo, 2-imidazolidinilo, 4-imidazolidinilo, 2-oxazolidinilo, 4-pirazolidinilo, 4-p oxazolidinilo, 5-oxazolidinilo, 3-isoxazolidinilo, 4-isoxazolidinilo, 5-isoxazolidinilo, 2-tiazolidinilo, 4-tiazolidinilo, 5tiazolidinilo, 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-tiadiazolidin-2-ilo, 1.3.4-tiadiazolidin-3-ilo, 1.2.4-tiadiazolidin-3-ilo, 1.2.4-tiadiazolidin-3-ilo, 1.3.4-tiadiazolidin-3-ilo, 1.3.4-tiadiazolidin-3-i ilo, 1,3,4-triazolidin-2-ilo, 2-tetrahidropiranilo, 4-tetrahidropiranilo, 1,3-dioxan-5-ilo, 1,4-dioxan-2-ilo, 2-piperidinilo, 3-4-piperidinilo, 3-hexahidropiridazinilo, 4-hexahidropiridazinilo, 2-hexahidropirimidinilo, piperidinilo, hexahidropirimidinilo, 5-hexahidropirimidinilo, 2- piperazinilo, 1,3,5-hexahidrotriazin-2-ilo y 1,2,4-hexahidrotriazin-3ilo, 2-morfolinilo, 3-morfolinilo, 2-tiomorfolinilo, 3-tiomorfolinilo, 1-oxotiomorfolin-2-ilo, 1-oxotiomorfolin-3-ilo, 1,1dioxotiomorfolin-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-oxazepinilo, hexahidro-1,4-oxazepinilo, hexahidro-1,3-oxazepinilo, hexahidro-1,4-oxazepinilo, hexahidro-1,3-oxazepinilo, hexahidro-1,4-oxazepinilo, hexahidro-1,4-oxazepinilo, hexahidro-1,3-oxazepinilo, hexahidro-1,4-oxazepinilo, hexa dioxepinilo, hexahidro-1,4-dioxepinilo y similares.

10

15

20

25

30

40

50

Ejemplos de anillos heterocíclilo o heterocíclico parcialmente insaturados de 3, 4, 5, 6 o 7 miembros incluyen: 2,3dihidrofur-2-ilo, 2,3-dihidrofur-3-ilo, 2,4-dihidrofur-2-ilo, 2,3-dihidrofur-2-ilo, 2,3-dihidrofur-2-ilo, 2,3-dihidrofur-3-ilo, 2,3-2,4-dihidrotien-2-ilo, 2,4-dihidrotien-3-ilo, 2-pirrolin-2-ilo, 2-pirrolin-3-ilo, 3-pirrolin-2-ilo, 3-pirrolin-3-ilo, 2-pirrolin-3-ilo, 3-pirrolin-3-ilo, 3ilo, 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-3-ilo, 4-isoxazolin-3-ilo, 4 isoxazolin-5-ilo, 4-isoxazolin-5-ilo, 2-isotiazolin-3-ilo, 3-isotiazolin-3-ilo, 4-isotiazolin-3-ilo, 2-isotiazolin-4-ilo, 3isotiazolin- 4-ilo, 4-isotiazolin-4-ilo, 2-isotiazolin-5-ilo, 3-isotiazolin-5-ilo, 4-isotiazolin-5-ilo, 2,3-dihidropirazol-1-ilo, 2,3dihidropirazol-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- dihidrooxazol-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 tetrahidropiridi-nilo, 3-dio tetrahidropiridazinilo, 4-di- o tetrahidropiridazinilo, 2-di- o tetrahidropirimidi-nilo, 4-di- o tetrahidropirimidinilo, 5-dior tetrahidropirimidinilo, di- o tetrahidropirazinilo, 1,3,5-di- o tetrahidrotriazin-2-ilo, 1,2,4-di- o tetrahidrotriazin-3-ilo, 2,3,4,5-tetrahidro[1H]azepin-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- o -7-ilo, 3,4,5,6-tetrahidro[2H]azepin-2-, -3-, -4-, -5-, -6- o -7-ilo, ilo, tetrahidrooxepinilo, tal como 2,3,4,5-tetrahidro[1H]oxepin-2-, -3-, -4-, -5-, -6- o -7-ilo, 2,3,4,7 tetrahidro[1H]oxepin-2-, -3-, -4-, -5-, -6- o -7-ilo, 2,3,6,7 tetrahidro[1H]oxepin-2-, -3-, -4-, -5-, -6- o -7-ilo, tetrahidro-1,3-diazepinilo, tetrahidro- 1,4-diazepinilo, tetrahidro-1,3-oxazepinilo, tetrahidro-1,4-oxazepinilo, tetrahidro-1,3-dioxepinilo tetrahidro-1.4-dioxepinilo.

Ejemplos de anillos heterocíclicos aromático (hetarilo) o heteroaromáticos de 5 o 6 miembros son: 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 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, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 2-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 5-pirimidinilo, 4-pirimidinilo, 4-p

Las realizaciones y compuestos preferidos de la presente invención para uso en métodos plaguicidas y para propósitos de aplicación insecticida se representan en los siguientes párrafos.

Las observaciones hechas a continuación relativas a las realizaciones preferidas de las variables (sustituyentes) de los compuestos de acuerdo con la invención, especialmente con respecto a sus sustituyentes X, Y, Z, X¹, X², Y¹, A, A¹, A², R¹, R^a, R^{1aa}, R^{aa}, R^b, R^c, R^d, R^e, R², R^{2aa}, R³, m, n, y válidos por cuenta propia y, en particular, en cualquier posible combinación entre sí y si es aplicable, los usos, los métodos y las composiciones de acuerdo con la invención.

En una realización particular, las variables de los compuestos de la fórmula (I) tienen los siguientes significados; estos significados, por sí solos y combinados entre sí, son formas de realización particulares de los compuestos de la fórmula (I).

En una realización preferida de los compuestos de la fórmula (I), X es O. Estos compuestos corresponden a los compuestos de la fórmula (I.1).

En una realización adicional de los compuestos de la fórmula (I), X es S. Estos compuestos corresponden a los compuestos de la fórmula (I.2).

$$R^{1} \xrightarrow{A^{2}} N \xrightarrow{N^{+}} Y \xrightarrow{(I.1)} R^{1} \xrightarrow{A^{2}} N \xrightarrow{N^{+}} Y \xrightarrow{(I.2)} R^{1}$$

En otra realización de los compuestos de la fórmula (I), Y es S. Estos compuestos corresponden a los compuestos de la fórmula (I.A).

En otra realización de los compuestos de la fórmula (I), Y es O. Estos compuestos corresponden a los compuestos de la fórmula (I.B).

$$R^{1} \xrightarrow{A^{2}} N^{+} \xrightarrow{X} S^{-} (I.A)$$

$$R^{1} \xrightarrow{A^{2}} N^{+} \xrightarrow{X} O^{-} (I.B)$$

En otra realización de los compuestos de la fórmula (I), Y es S y X es O. Estos compuestos corresponden a compuestos de la fórmula I.1.A:

$$R^{1} \xrightarrow{A^{2}} N^{+} Z^{-} R^{2}$$

$$R^{1} \xrightarrow{A^{2}} N^{+} S^{-} (I.1.A)$$

10 En otra realización de los compuestos de la fórmula (I), Y es S y X es S. Estos compuestos corresponden a compuestos de la fórmula I.2.A.

$$R^{1} \xrightarrow{A^{2}} N \xrightarrow{S} Z_{R^{2}} Z_{R^{2}}$$

$$R^{1} \xrightarrow{A^{2}} N \xrightarrow{S} Z_{R^{2}}$$

$$R^{1} \xrightarrow{A^{2}} N \xrightarrow{S} Z_{R^{2}}$$

$$S^{1} \xrightarrow{S} Z_{R^{2}}$$

$$S^{1} \xrightarrow{S} (I.2.A)$$

En otra realización de los compuestos de la fórmula (I), Y es O y X es O. Estos compuestos corresponden a compuestos de la fórmula I.1.B.

$$R^{1} \xrightarrow{A^{2}} N^{1} \xrightarrow{C} Z^{2} R^{2}$$

$$N^{+} O^{-} \text{ (I.1.B)}$$

15

5

En otra realización de los compuestos de la fórmula (I), Y es O y X es S. Estos compuestos corresponden a compuestos de la fórmula I.2.B.

$$R^{1} \xrightarrow{A^{2}} N \xrightarrow{S} Z \xrightarrow{R^{2}} (I.2.B)$$

Dentro de estas realizaciones, se prefieren a los compuestos de la fórmula I.1.B.

En una realización de los compuestos de la fórmula (I), Z es un enlace directo o C(RªRªa)O. En una realización adicional de los compuestos de la fórmula (I), Z es un enlace directo.

5 En una realización de los compuestos de la fórmula (I), Z es O, $S(O)_m$, NR^b , $C(=X^1)$, $C(=X^1)Y^1$, o $Y^1C(=X^1)$. En una realización adicional, Z es O, $S(O)_m$, o NR^b . En otra realización, Z es $C(=X^1)$, $C(=X^1)Y^1$, o $Y^1C(=X^1)$.

En una realización de los compuestos de la fórmula (I), X1 es O.

En una realización de los compuestos de la fórmula (I), X1 es S.

En una realización de los compuestos de la fórmula (I), X1 es NRb.

10 En una realización de los compuestos de la fórmula (I), Y¹ es O.

15

20

25

30

35

En una realización de los compuestos de la fórmula (I), Y1 es S.

En una realización de los compuestos de la fórmula (I), Y1 es NRc.

En una realización de los compuestos de la fórmula (I), A es C o N y, en los que los dos nitrógenos del anillo de pirimidinio tomados juntos con el átomo de carbono del enlace contiguo y con A, A^1 , y A^2 que se representan en la fórmula (I), forman un sistema de anillos bicíclicos de doce a trece miembros que se sustituye mediante por lo menos un R^1 que no es H, y en el que cada miembro del anillo restante del sistema de anillos bicíclicos se selecciona de átomos de carbono y hasta 4 heteroátomos independientemente seleccionados de hasta 2 O, hasta 2 S, y hasta 3 $N(R^c)_p$ en cada anillo, en el que los miembros del anillo del átomo de azufre se seleccionan independientemente de $S(=O)_m$, en el que cada anillo se puede sustituir parcial o completamente por R^1 ; en la que R^1 , A^1 y A^2 tienen los significados como se describe más adelante.

En una realización adicional de los compuestos de la fórmula (I), A es C, y en los que los dos nitrógenos del anillo de pirimidinio tomados juntos con el átomo de carbono del enlace contiguo y con A, A¹, y A² que se representan en la fórmula (I), forman un sistema de anillos bicíclicos de 5 y 6 miembros que se sustituye mediante por lo menos un R¹ que no es H, y en el que cada miembro del anillo restante del sistema de anillos bicíclicos son átomos de carbono, en el que cada anillo se puede sustituir parcial o completamente por R¹.

En una realización adicional de los compuestos de la fórmula (I), A es C, y en los que los dos nitrógenos del anillo de pirimidinio tomados juntos con el átomo de carbono del enlace contiguo y con A, A¹, y A² que se representan en la fórmula (I), forman un sistema de anillos bicíclicos de seis y seis miembros que se sustituye mediante por lo menos un R¹ que no es H, y en el que cada miembro del anillo restante del sistema de anillos bicíclicos son átomos de carbono, en el que cada anillo se puede sustituir parcial o completamente por R¹.

En una realización, A¹, A² son cada uno independientemente C o CR¹.

En una realización preferida, A¹ o A² es CR¹.

En una realización adicional, A es C, y en los que los dos nitrógenos del anillo de pirimidinio tomados juntos con el átomo de carbono del enlace contiguo y con A, A¹, y A² que se representan en la fórmula (I), forman a sistema de anillos bicíclicos que se sustituye mediante por lo menos un R¹ que no es H, que resultan en los compuestos de la fórmula (II) seleccionados del grupo de los compuestos de las fórmulas II-1 a II-7:

$$R^{1}$$
 R^{1}
 $(II-5)$
 R^{1}
 $R^{$

En una realización adicional, los compuestos de la fórmula (I) se seleccionan del grupo de los compuestos de las fórmulas II-1, II-2, II-3, y II-7.

En una realización adicional, los compuestos de la fórmula (I) se seleccionan del grupo de los compuestos de las fórmulas II- 1, II-2 y II-3.

En una realización adicional, los compuestos de la fórmula (I) es un compuesto de la fórmula II-1 o II-2.

En otra realización, el compuesto de la fórmula (I) es un compuesto de la fórmula II1 a II-7, en el que por lo menos un R¹ que no es hidrógeno es el sustituyente del átomo de carbono adyacente a un nitrógeno del anillo pirimidinio

En una realización, R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₀, alquenilo C₂-C₀, alquinilo C₂-C₀, alcoxi C₁-C₀, cicloalquilo C₃-C₀, cicloalquenilo C₄-C₁0 o cicloalquilcicloalquilo C₅-C₁1, en el que los átomos de C de los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos, o parcialmente o completamente sustituidos por R³, en los que R³ tiene el significado que se describe a continuación.

En otra realización, R¹ es un sistema de anillos saturados, o parcialmente saturados o heterocíclicos de tres a diez miembros, que puede contener 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N(R°)_p, O, y S, en los que S se puede oxidar y en los que el anillo heterocíclico puede ser no sustituido o sustituido por Rª.

En una realización adicional, R^1 es hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , alquenilo C_2 - C_8 , alcoxi C_1 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_6 o cicloalquiloidolalquilo

En una realización, R¹ es haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₆, o un anillo carbo o heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de cinco o seis miembros, cuyo anillo puede contener 1 a 2 heteroátomos independientemente seleccionados de N(Rc)p, O y S, y en los que los grupos mencionados anteriormente se pueden sustituir con hasta 2 Rª.

En una realización adicional, R^1 es anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de cinco o seis miembros, cuyo anillo puede contener 1 a 2 heteroátomos independientemente seleccionados de $N(R^c)_p$, o S, y en el que el anillo heterocíclico se puede sustituir con hasta 2 R^a .

En una realización R^1 es un anillo heterocíclico aromático de cinco miembros, que contiene 2 heteroátomos independientemente seleccionados de $N(R^c)_p$, O y S, en los que el anillo heterocíclico es sustituido por $(R^a)_n$.

En una realización R^1 es un anillo heterocíclico insaturado de cinco miembros, que contiene 2 heteroátomos independientemente seleccionados de $N(R^c)_p$, O y S, preferiblemente seleccionados de N y S, y en los que el anillo heterocíclico es sustituido por $(R^a)_n$.

En una realización R^1 es un anillo heterocíclico aromático de seis miembros, que contiene 2 heteroátomos independientemente seleccionados de $N(R^c)_p$, O y S, preferiblemente es N, y en el que el anillo heterocíclico es sustituido por $(R^a)_n$.

En una realización R^1 es un anillo heterocíclico aromático de seis miembros, que contiene 1 heteroátomo seleccionado de $N(R^c)_p$, O y S, preferiblemente es N, y en el que el anillo heterocíclico es sustituido por $(R^a)_n$.

En una realización R¹ es piridilo que se sustituye mediante (R^a)_n.

En una realización R1 es pirimidilo.

5

10

15

20

25

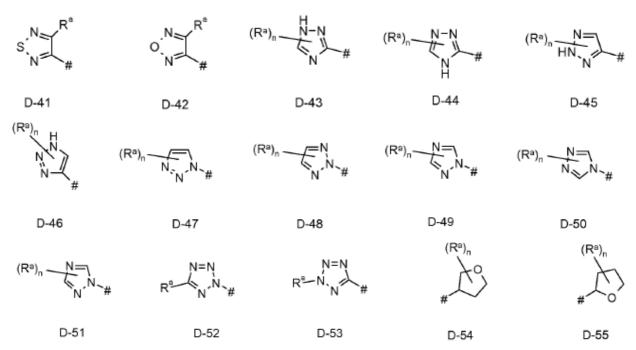
30

35

En una realización R¹ es tiazolilo que se sustituye mediante (R^a)_n.

En otra realización, R¹ se selecciona de una cualquiera de los siguientes sistemas de anillos D-1 a D-55:

	(R ^a) _n	(R°) _n	(R ^a) _n	(Ra) _n	(Ra) _n
		N 4	NX,	N. N.	N X
	D-1	D-2	D-3	N # D-4	N # D-5
	(R ^a) _n	(Ŗª) _n	(Ŗª) _n	(R ^a) _n	(Ra) _n
	(N #	N #	N #	N #	N N #
	D-6	D-7	D-8	D-9	D-10
	(R ^a) _n	(R ^a) _n	(50)		(Ra).
	N N	N N #	(Ra) _n	(Ra) _n #	N #
	D-11	D-12	D-13	D-14	D-15
	(R ^a) _n	(Ra) _n #	(Ra) _n S _N #	(Ra) _n	(Ra) _n #
	D-16	D-17	D-18	D-19	D-20
	(Ra) _n	(R ^a) _n #	$(R^a)_n$ #	$(R^a)_n$ #	(R ^a) _n ***
5	D-21	D-22	D-23	D-24	D-25
	S (Ra) _n	$(R^a)_n$ \mathbb{S}^N $\#$	(R ^a) _n H	(Ra) _n #	(R ^a) _n N #
	D-26	D-27	D-28	D-29	D-30
	N R ^s	S—Rª	N Ra	ON R°	(Ra) _n / S #
	D-31	D-32	D-33	D-34	D-35
	R [®] / O #	S-N N #	R ^a N#	D-34 R* N N #	R* N H
	D-36	D-37	D-38	D-39	D-40

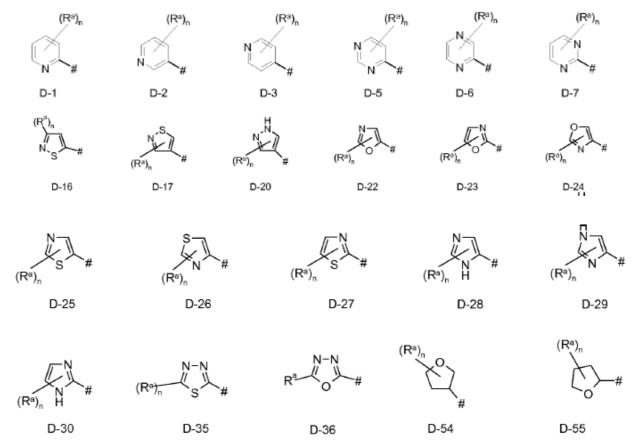


Dondequiera que se utilice en una estructura, lo siguiente: # denota el enlace para la estructura de núcleo de la fórmula (I).

En una realización adicional R¹ se selecciona de una cualquiera de lo siguiente sistemas de anillos:

5

10



En una realización adicional, R¹ se selecciona de los siguientes sistemas de anillos D-2, D-9, D-13, D-17, D-22, D-25, D-28, D-29 y D-54:

En una realización adicional, R¹ se selecciona de los siguientes sistemas de anillos D-2, D-9, D-22, D-25, D-28, D-29 y D-54:

en los que Ra es halógeno, haloalquilo C1-C4 o alquiltio C1-C4; preferiblemente Ra es halógeno o halometilo.

En una realización adicional, R¹ se selecciona de los siguientes sistemas de anillos D-2, D-9 y D-25:

5

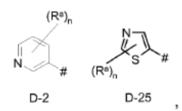
10

en los que R^a es halógeno o haloalquilo C₁-C₄; preferiblemente R^a es CI, Br, F o CF₃, más preferiblemente R^a es CI o CF₃.

En una realización adicional R1 se selecciona de los siguientes sistemas de anillos D-2, D-25 o D-54:

en los que Rª es halógeno o haloalquilo C₁-C₄; preferiblemente Rª es Cl, Br, F o CF₃, más preferiblemente Rª es Cl o CF₃.

15 En una realización adicional, R¹ se selecciona de los siguientes sistemas de anillos D-2 y D-25:



en los que Rª es halógeno o haloalquilo C₁-C₄; preferiblemente Rª es Cl, Br, F o CF₃, más preferiblemente Rª es Cl o CF₃.

En otra realización R¹ se selecciona de los siguientes sistemas de anillos D-2a, D-2b, D-2c, D-9a, D-9b, D-25a y D-54a:

en los que Ra son independientemente uno del otro seleccionados de Cl, Br, F y CF3.

5 En otra realización R¹ se selecciona de los siguientes sistemas de anillos D-2a, D-2b, D-2c, D-9a, D-9b, y D-25a.

En otra realización R1 se selecciona de los siguientes sistemas de anillos D-2b, D-9b, y D-25a.

En otra realización R¹ es D-2, preferiblemente D-2b o D-2c, particularmente D-2b, en el que Rª es Cl o CF₃. En una realización adicional R¹ es D-2a.

En otra realización, R¹ es D-25, preferiblemente D-25a sustituido por Cl.

10 En otra realización, R¹ es D-9, preferiblemente D-9b. En otra realización R¹ es alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo, en el que los átomos de C de los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos, o parcialmente o completamente sustituido por Rª, en los que Rª tiene el significado que se describe a continuación.

En una realización adicional R¹ es alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo, en el que los átomos de C de los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos, o parcialmente o completamente sustituido por halógeno o alquilo C₁-C₄.

En una realización adicional R^1 es alquilo C_1 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 o fenilo, en el que los átomos de C de los grupos mencionados anteriormente son parcialmente o completamente sustituido por halógeno; preferiblemente R^1 es metilo, etilo, isopropilo, ciclopropilo o fenilo, y cuyos grupos se sustituyen mediante por lo menos un halógeno.

20 En otra realización R¹ es alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆ o fenilo, preferiblemente CH₃, CH₂CH₃, CH(CH₃)₂, ciclopropilo o fenilo.

En una realización, R^2 es hidrógeno, halógeno, CN, NO₂, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_6 , cicloalquilo C_5 - $C_$

En una realización, R² es hidrógeno, halógeno, CN, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₂-alquilo C₁-C₂ o cicloalquilo C₃-C₆, en los que los átomos de C de los grupos mencionados anteriormente se pueden sustituir por halógeno o CN.

En una realización, R² es hidrógeno, halógeno, CN o alquilo C1-C4 que se puede sustituir por halógeno.

En una realización adicional R² es CN.

25

35

45

30 En una realización adicional, R² es hidrógeno o alquilo C1-C2, particularmente CH3.

En una realización adicional, R^2 es haloalquilo C_1 - C_6 , preferiblemente haloalquilo C_1 - C_2 , particularmente halometilo, tal como CF_3 o CHF_2 .

En otra realización, R² es alcoxi C1-C2-alquilo C1-C2, preferiblemente alcoxi C1-C2-metilo, particularmente CH2OCH3.

En otra realización, R² es cicloalquilo C₃-C₆, preferiblemente ciclopropilo que se puede sustituir, preferiblemente por halógeno o ciano.

En otra realización, R² es alquilo C₂-C₆, preferiblemente alquilo C₂-C₄, particularmente CH₂CH₃ o C(CH₃)₃.

En otra realización, R² es alquilo C₁-C₆, preferiblemente alquilo C₁-C₂, particularmente CH₃.

En otra realización, R² es halógeno, preferiblemente Cl o F, particularmente F.

En otra realización, R² es un anillo carbo- o heterocíclico de cinco o seis miembros, cuyo anillo puede ser no sustituido, parcialmente, o completamente sustituido por R²a, y en la que R²a es como se define más adelante o R²a es preferiblemente halógeno, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, ORゥ, C(=O)ORゥ, C(=O)NRゥRゥ, fenilo, o piridilo que se puede sustituir por halógeno, haloalquilo C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆.

En una realización adicional, R^2 es un anillo carbo- o heterocíclico de seis miembros, cuyo anillo puede ser no sustituido, parcialmente, o completamente sustituido por R^{2a} , y en la que R^{2a} es halógeno, haloalquilo C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 , OR^c , $C(=O)OR^c$, $C(=O)NR^bR^c$, fenilo, o piridilo que se puede sustituir por R^{2aa} , en la que R^{2aa} es como se define más adelante.

En una realización adicional, R^2 es un anillo carbocíclico aromático de seis miembros, cuyo anillo puede ser no sustituido, parcialmente, o completamente sustituido por R^{2a} , y en la que R^{2a} es halógeno, haloalquilo C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 , C_6 , C

5 Dentro de esta realización, R² es fenilo que se puede sustituir por halógeno, haloalquilo C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆.

En una realización adicional, R² es un anillo heterocíclico de seis miembros, que contiene 1 o 2, preferiblemente 1, heteroátomo(s) seleccionados de N-Rc, O, y S, en los que S se pueden oxidar, cuyo anillo heterocíclico es no sustituido o sustituido por uno o más grupos R²a, en los que R²a es como se define más adelante.

En una realización, Rª es halógeno, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, OR^c, C(=O)OR^c, C(=O)NR^bR^c, o fenilo, en los que los átomos de C de los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos o sustituido por uno o más R^{1aa}, en la que R^{1aa} es como se define más adelante; particularmente Rª es halógeno, alcoxi C₁-C₆, o haloalcoxi C₁-C₆. En una realización, Rª es halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, CN, OR^c, NR^bR^c, NO₂, fenilo, piridilo, tiazilo, furanoilo, pirimidinilo o tienilo, en los que los átomos de C anteriormente mencionados cuyos grupos pueden ser no sustituidos o sustituidos por uno o más R^{1aa}, en los que R^{1aa} es como se define más adelante.

En una realización adicional, Ra es halógeno, alquilo C1-C4, haloalquilo C1-C4 o cicloalquilo C3-C6.

En otra realización, Ra es halógeno, haloalquilo C1-C4, alcoxi C1-C6 o haloalcoxi C1-C6.

En una realización adicional, Ra es halógeno, haloalquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₆.

En otra realización, Ra es halógeno, haloalquilo C1-C4 o haloalcoxi C1-C6.

20 En una otra realización, Ra es fenilo que se puede sustituir por uno o más Raa.

En otra realización, R^a es haloalquilo C_1 - C_6 , preferiblemente haloalquilo C_1 - C_2 , por ejemplo halometilo tal como CHF_2 o CF_3 , particularmente CF_3 .

En otra realización, Ra es haloalcoxi C₁-C₆.

30

40

En una realización, Rª es halógeno, CN, NO₂, S(O)_mR^b, C(O)R^c, C(O)OR^c, C(O)NR^bR^c, C(=S)NR^bR^c, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alqueniloxi C₂-C₆, alquiniloxi C₂-C₆, en los que los átomos de C de los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos, parcialmente o completamente sustituido por R^{1aa}, en la que R^{1aa} es como se define más adelante.

En una realización adicional, Rª es halógeno, CN, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alquiniloxi C₂-C₆, alquiniloxi C₂-C₆, cuyos átomos de C de los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos, parcialmente o completamente sustituidos por Rª, en el que Rª es como se define más adelante.

En una realización adicional, Ra es, C(=O)ORc o C(=O)NRbRc.

En una realización adicional, Ra es halógeno, CN o haloalquilo C1-C2.

En una realización adicional, Ra es halógeno o haloalquilo C1-C2.

35 En una realización adicional, Ra es halógeno o haloalcoxi C₁-C₂.

En una realización, Ra es halógeno, preferiblemente Br, Cl o F, particularmente Cl.

En una realización, dos grupos geminálmente unidos Rª juntos pueden formar un grupo seleccionado de =O, =S, =CRbRc, =NRc, =NORc, y =NNRcRc;

En otra realización, dos grupos geminálmente unidos Rª juntos pueden formar un grupo seleccionado de =CRbRc, =NRc, =NORc, y =NNRcRc;

En otra realización, dos grupos geminálmente unidos R^a juntos pueden formar un grupo seleccionado de =O =S y =N(alquilo C_1 - C_6).

En otra realización, dos grupos geminálmente unidos Ra juntos pueden formar un grupo =N(alquilo C₁-C₆).

En una realización, R^b es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, fenilo, piridilo, tiazilo o tienilo, en el que los átomos de C de los grupos mencionados anteriormente se pueden sustituir por R^{aa}, en el que R^{aa} es como se define más adelante. En una realización adicional, R^b es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆. En una realización adicional, R^b es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆. En una realización, R^b es alquilo C₁-C₆ o haloalquilo C₁-C₆. En una realización, R^b es H.

En una realización, R^c es hidrógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alquilcarbonilo C₁-C₄, cicloalquilo C₁-C₆, fenilo, piridilo, tiazilo o tienilo en el que los átomos de C de los grupos mencionados anteriormente se pueden sustituir por R^{aa}, en elque R^{aa} es como se define más adelante. En una realización adicional, R^c es hidrógeno, alquilo C₁-C₄,

haloalquilo C_1 - C_4 , alquilcarbonilo C_1 - C_4 , o cicloalquilo C_1 - C_6 . En una realización, R^c es hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 o haloalquilo C_1 - C_6 . En una realización, R^c es H.

En una realización, dos grupos geminálmente unidos R^bR^b, R^cR^b o R^cR^c juntos con el átomo al cual se unen, pueden formar un anillo carbo- o heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3, 4, 5, 6, o 7 miembros, que puede contener 1 a 2 heteroátomos o grupos de heteroátomos seleccionados de N, O, S, NO, SO y SO₂ y en los que el anillo carbo- o heterocíclico se puede sustituir parcial o completamente por R³.

En otra realización, dos grupos geminálmente unidos R^bR^b, R^cR^b o R^cR^c juntos con el átomo al cual se unen, pueden formar un anillo carbocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 5 o 6 miembros, cuyo anillo se puede sustituir parcial o completamente por R³, y en la que R³ es como se define más adelante.

- En otra realización, dos grupos geminálmente unidos R^bR^b, R^cR^b o R^cR^c juntos con el átomo al cual se unen, pueden formar un anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 5 o 6 miembros, que puede contener 1 a 2 heteroátomos o grupos de heteroátomos seleccionados de N, O, S, NO, SO y SO₂, en los que el anillo heterocíclico se puede sustituir parcial o completamente por R³, y en la que R³ es como se define más adelante.
- En una realización, R^d es hidrógeno, fenilo, alquilo C₁-C₄ o alquenilo C₂-C₆, en los que los grupos mencionados anteriormente se puede sustituir por uno o más halógenos. En una realización adicional, R^d es alquilo C₁-C₄ o fenilo, que se puede sustituir por halógeno. En otra realización, R^c alquilo C₁-C₄, preferiblemente CH₃.

En una realización, R^e es alquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_4 , alquilcarbonilo C_1 - C_4 , cicloalquilo C_1 - C_6 , fenilo, piridilo, tiazilo o tienilo en los que los grupos mencionados anteriormente se pueden sustituir por R^{aa} , en la que R^{aa} es como se define más adelante. En una realización adicional, R^e es alquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_4 , alquilcarbonilo C_1 - C_4 , o cicloalquilo C_1 - C_6 . En una realización adicional, R^e es alquilo C_1 - C_4 o haloalquilo C_1 - C_4 .

En una realización, R^{aa} es halógeno, alquilo C_1 - C_6 o haloalquilo C_1 - C_6 . En otra realización, R^{aa} es alcoxi C_1 - C_6 o haloalcoxi C_1 - C_6 . En una realización, R^{aa} es halógeno.

En una realización, R^{2a} es halógeno, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, OR^c, C(=0)OR^c, C(=0)NR^bR^c, o fenilo, en los que los átomos de C de los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos o sustituido por uno o más R^{2aa}, en los que R^{2aa} es como se define más adelante, particularmente R^{2a} es halógeno, alcoxi C₁-C₆, o haloalcoxi C₁-C₆.

En una realización, dos grupos geminálmente unidos R^{2a} juntos pueden formar un grupo seleccionado de =0, =S y =N(alquilo C_1 - C_6).

En una realización, R²a es halógeno, alquilo C₁-C6, haloalquilo C₁-C6, alcoxi C₁-C6, haloalcoxi C₁-C6, cicloalquilo C₃30 C6, CN, ORc, NRbRc, NO₂, fenilo, piridilo, tiazilo, furanoilo, pirimidinilo o tienilo, en los que los átomos de C de los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos o sustituido por uno o más R²aa, en el que R²aa es como se define más adelante.

En una realización adicional, R^{2a} es halógeno, haloalquilo C₁-C₄ o haloalcoxi C₃-C₆.

En una otra realización, R^{2a} es fenilo que se puede sustituir por uno o más R^{2aa}.

En una otra realización, R^{2a} es halógeno. En otra realización, R^{2a} es haloalquilo C₁-C₆. En otra realización, R^{2a} es haloalcoxi C₁-C₆.

En otra realización, R^{2a} es halógeno, CN, NO₂, S(O)_mR^b, C(=O)R^c, C(=O)OR^c, C(O)NR^bR^c, C(=S)NR^bR^c, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, alqueniloxi C₂-C₆ o alquiniloxi C₂-C₆, cuyos átomos de C de los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos, parcialmente o completamente sustituido por R^{aa}, en el que es como se define más adelante.

En realización adicional, R^{2a} es, C(=O)OR^c o C(=O)NR^bR^c.

En otra realización, R^{2a} es halógeno, CN, alquilo C_1 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_6 , alquenilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 , alqueniloxi C_2 - C_6 , alquiniloxi C_2 - C_6 , cuyos átomos de C de los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos, parcialmente o completamente sustituido por R^{2aa} , en la que R^{2aa} es como se define más adelante.

45 En una realización, R^{2a} es Br, Cl o F, particularmente Cl.

20

25

40

50

En otra realización, R^{2a} es haloalquilo C₁-C₂, preferiblemente halometilo tal como CHF₂ o CF₃, particularmente CF₃.

En una realización, R^{2aa} es halógeno, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_4 , alquinilo C_2 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 , C_6 , C_7 - C_8 , C_8 - C_8 , C_8 - C_8 -

En una realización, R^{2aa} es halógeno, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_4 , alquinilo C_2 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 , C_6 , C_7 - C_8 , C_8 - C_8 -C

 $C_6)$ SO₂(alquilo C_1 - $C_6)$, o S(=O)_p(=N(alquilo C_1 - $C_6)$)(alquilo C_1 - $C_6)$. En otra realización, dos grupos geminálmente unidos R^{2aa} juntos pueden formar un grupo seleccionado de =O, =S y =N(alquilo C_1 - C_6).

En una realización, R^3 es halógeno, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_4 , alquinilo C_2 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 , $C_$

En una realización, R^3 es halógeno, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_4 , alquinilo C_2 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 , $C_$

En una realización, m es 0. En otra realización, m es 1. En otra realización, m es 2.

En una realización, n es 0. En otra realización, n es 1. En otra realización, n es 2.

15 En una realización, p es 0. En otra realización, p es 1.

En particular, con una vista para su uso, se da preferencia a los compuestos de la fórmula (I) compilados en las tablas adelante, cuyos compuestos corresponden a los compuestos de las fórmulas I.1.B (es decir en los que X e Y son O) y a los compuestos preferidos de la fórmula II-1, II-2, y II-3. Cada uno de los grupos mencionados para los sustituyentes en las tablas son adicionalmente per se, independientemente de la combinación en los que ellos se mencionaron, un aspecto particularmente preferido de los sustituyentes en cuestión. Adicionalmente, cada significado individual de un sustituyente en las tablas constituye una realización particularmente preferida de los sustituyentes en cuestión.

Tabla 1: Compuestos de la fórmula (III-1) que corresponden a los compuestos de la fórmula II-1, en los que X e Y son O, y la combinación de R¹, ZR² para un compuesto corresponde en cada caso a una línea de la Tabla A:

25

30

5

10

20

Tabla 2: Compuestos de la fórmula (III-2) que corresponden a los compuestos de la fórmula II-2, en los que X e Y son O, y la combinación de R¹, ZR² para un compuesto que corresponde en cada caso a una línea de la Tabla A:

$$\begin{array}{c|c}
 & Z \\
 & Z \\
 & Z \\
 & R^2
\end{array}$$
(III-2)

Tabla 3: Compuestos de la fórmula (III-3) que corresponden a los compuestos de la fórmula II-3, en los que X e Y son O, y la combinación de R¹, ZR² para un compuesto que corresponde en cada caso a una línea de la Tabla A.

$$\begin{array}{c|c}
 & Z \\
 & Z \\$$

... 0

Tabla 4: Compuestos de la fórmula (III-4) que corresponden a los compuestos de la fórmula II-7, en los que X e Y son O, y la combinación de R^1 , ZR^2 para un compuesto que corresponde en cada caso a una línea de la Tabla A.

$$\begin{array}{c|c}
 & Z \\
 & Z \\
 & R^2
\end{array}$$
(III-7)

5 Tabla A:

	<u> </u>	
No.	ZR ²	R1
A-1	C ₆ H ₅	D-9b
A-2	F _F	D-9b
A-3	# °	D-9b
A-4	F #	D-9b
A-5	F _ F	D-9b
A-6	F #	D-9b
A-7	CO ₂ CH ₂ CH ₃	D-9b
A-8	C(O)CF ₃	D-9b
A-9	C(O)C ₆ H ₅	D-9b

No.	ZR ²	R1
A-10	· ***	D-9b
A-11	N #	D-9b
A-12	3-(CO ₂ CH ₂ CH ₃)C ₆ H ₅	D-9b
A-13	3-(C(O)N(CH ₃) ₂)C ₆ H ₅	D-9b
A-14	F #	D-9b
A-15	F F C #	D-9b
A-16	#\CI	D-9b
A-17	#\CI	D-9b
A-18	F F F	D-9b
A-19	# F F	D-9b
A-20	#CI FFF	D-9b

No.	ZR ²	R1
A-21	F CI #	D-9b
A-22	F F F	D-9b
A-23	C ₆ H ₅	D-2b
A-24	₩ F	D-2b
A-25	# 	D-2b
A-26	*	D-2b
A-27	F F	D-2b
A-28	F	D-2b
A-29	CO ₂ CH ₂ CH ₃	D-2b
A-30	C(O)CF ₃	D-2b
A-31	C(O)C ₆ H ₅	D-2b
A-32		D-2b
A-33	×***	D-2b
A-34	3-(CO ₂ CH ₂ CH ₃)C ₆ H ₅	D-2b
A-35	3-(C(O)N(CH ₃) ₂)C ₆ H ₅	D-2b

No.	ZR ²	R1
A-36	F #	D-2b
A-37	F#F	D-2b
A-38	#\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	D-2b
A-39	#	D-2b
A-40	F H	D-2b
A-41	F F C	D-2b
A-42	#CI FF	D-2b
A-43	F CI #	D-2b
A-44	F CI #	D-2b
A-45	C ₆ H ₅	D-25a

No.	ZR ²	R1
A-46	₩ F	D-25a
A-47		D-25a
A-48	F	D-25a
A-49	F _ F	D-25a
A-50	F #	D-25a
A-51	CO ₂ CH ₂ CH ₃	D-25a
A-52	C(O)CF ₃	D-25a
A-53	C(O)C ₆ H ₅	D-25a
A-54	\#	D-25a
A-55	N #	D-25a
A-56	3-(CO ₂ CH ₂ CH ₃)C ₆ H ₅	D-25a
A-57	3-(C(O)N(CH ₃) ₂)C ₆ H ₅	D-25a
A-58	# F	D-25a
A-59	F + F	D-25a

No.	ZR ²	R1
A-60	#\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	D-25a
A-61	# \	D-25a
A-62	F F	D-25a
A-63	F F	D-25a
A-64	#CI F	D-25a
A-65	F CI #	D-25a
A-66	F CI CI #	D-25a

El compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la presente invención se puede preparar de acuerdo con las siguientes rutas de síntesis, por ejemplo de acuerdo con los métodos de preparación y esquemas de preparación como se describe adelante.

5

El compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la presente invención se puede preparar de acuerdo con por ejemplo, los métodos de preparación y esquemas de preparación como se describe adelante.

Los compuestos que se utilizan como materiales de partida para la síntesis de los compuestos de acuerdo con la presente invención, en general, se pueden preparar mediante métodos estándares de química orgánica. Si no se especifica lo contrario, las definiciones de las variables, tales como X, Y, R¹ y R² de las estructuras indicadas en los esquemas tienen el mismo significado que el otorgado anteriormente.

Los heterociclos mesoiónicos análogos a los compuestos de la fórmula (I) se describen en Stadlbauer, W.; Ravao, Y.; Sterk, H. y Kappe, T.; Monatshefte fur Chemie, 114, 965-972; 1983. Los compuestos de la fórmula (I) se pueden preparar de manera análoga a los métodos descritos por Holyoke et al. en el documento WO 2009/099929 (Esquema 1), de compuestos P-1 sustituidos de manera adecuada.

Esquema 1

en el que LG es un grupo saliente, y los sustituyentes restantes son como se definen aquí.

Los heterociclos como P-1 se utilizan ampliamente en la literatura química. Los métodos para su preparación se pueden encontrar, por ejemplo, en Science of Synthesis, Georg Thieme Verlag Stuttgart. A modo de ejemplo, las 2,3-dihidro-IH-pirrolo[2,3-blpiridinas como P-5 se pueden sintetizar al reducir las 1 H-pirrolo[2,3-blpiridinas P-4 correspondientes (Esquema 2). Los agentes reductores pueden ser, por ejemplo, entre otros, hidrógeno junto con un catalizador de metales, tal como níquel, paladio, platino o cobre (véase, por ejemplo, Clemo, G. R. y Swan, G. A.; Journal of the Chemical Society, 603-7; 1945), o reactivos de borohidruro, por ejemplo, borano o borohidruro de sodio.

Esquema 2

10

15

20

Por ejemplo, las 1 H-pirrolo[2,3-blpiridinas P-4 2-sustituidas están disponibles mediante la ciclización de 3-alquinilaminopiridinas como P-6, que, a su vez, se pueden obtener mediante acoplamiento de Sonogashira (véase Chinchilla, Rafael; Najera, Carmen, Chemical Society Reviews (2011), 40(10), 5084-5121) (Esquema 3). Para la reacción de ciclización, véase, por ejemplo, Carlos de Mattos, Marcos et al, Synthesis, (14), 2149-2152; 2007.

25 Esquema 3

Los compuestos como P-4 también se pueden fabricar, por ejemplo, mediante acoplamiento con paladio de una aminopiridina sustituida de manera adecuada, como P-7, y una metilcetona, como P-8 (Esquema 4). Esto se describe en Spergel, Steven H. et al, Journal of Orgánic Chemistry, 75(15), 5316-5319; 2010.

30

Esquema 4

$$P-7$$
 $P-8$
 R^{1}
 R^{1}
 R^{1}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{2}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{4}
 R^{4}
 R^{4}

A modo de ejemplo adicional, las 1,2,3,4-tetrahidro-l,8-naftiridinas 2- sustituidas como P-10 están disponibles de las 1 H-1,8- naftiridin-4-onas P-9 correspondientes (Esquema 5), como se describe en Carboni, S. et al, Farmaco, Edizione Scientifica, 33(5), 315-23; 1978.

Esquema 5

10

15

30

35

40

Se pueden fabricar 1 H-1,8-naftiridin-4-onas (P-9) mediante diversos métodos que se encuentran, por ejemplo, en D'Andrea, Stanlee Y Scola, Paul Michael, Publicación de Solicitud de Patente Estadounidense, 20080107623, 08 de mayo de 2008.

Si los compuestos individuales no se pueden preparar mediante las rutas descritas anteriormente, se pueden preparar mediante la derivatización de otros compuestos de la fórmula (I) o mediante modificaciones habituales de las rutas de síntesis descritas.

Por ejemplo, en casos individuales, ciertos compuestos de la fórmula (I) se pueden preparar de manera conveniente de otros compuestos de la fórmula (I) mediante derivatización, por ejemplo, hidrólisis del éster, amidación, esterificación, división del éter, olefinación, reducción, oxidación y similares, o mediante modificaciones habituales de las rutas de síntesis descritas.

Las mezclas de la reacción se preparan de la manera habitual, por ejemplo, al mezclar con agua, separar las fases y, si fuese conveniente, purificar los productos crudos por cromatografía, por ejemplo, sobre alúmina o gel de sílice.

20 El término "plaga invertebrada", como se utiliza aquí, abarca poblaciones de animales, tales como plagas de artrópodos, que incluyen insectos, arácnidos y nemátodos, que pueden atacar las plantas y, de este modo, provocar un daño considerable a las plantas atacadas, así como ectoparásitos que pueden infestar animales, en particular, animales de sangre caliente, tales como mamíferos o aves, u otros animales superiores, tales como reptiles, anfibios o peces y, de este modo, causar un daño considerable a los animales infestados.

Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la presente invención en particular son adecuados para controlar de manera efectiva plagas de artrópodos, tales como arácnidos, miriápodos e insectos, así como nemátodos.

Los compuestos de la fórmula (I) son especialmente adecuados para combatir de manera efectiva las siguientes plagas:

Insectos del orden de los lepidopteros (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, cidia pomonella, Dendrolimus pini, Diaphania nitidalis, Diatraea grandiosella, Earias insulana, Elasmopalpus lignosellus, Eupoecilia ambiguella, Evetria bouliana, Feltia subterranea, Galleria mellonella, Grapholitha funebrana, Grapholitha molesta, Heliothis armigera, Heliothis virescens, Heliothis zea, Hellula undalis, Hibernia defoliaria, 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, Ftorimaea operculella, Phillocnistis citrella, Pieris brassicae, Plathypena scabra, Plutella xilostella, Pseudoplusia includens, Rhyacionia frustrana, Scrobipalpula absoluta, Sitotroga cerealella, Sparganothis pilleriana, Spodoptera frugiperda, Spodoptera littoralis, Spodoptera litura, Thaumatopoea pityocampa, Tortrix viridana, Trichoplusia ni, Tuta absoluta y Zeiraphera canadensis;

escarabajos (Coleoptera), por ejemplo Agrilus sinuatus, Agriotes lineatus, Agriotes obscurus, Amphimallus solstitialis, Anisandrus dispar, Anoplophora glabripennis, Anthonomus grandis, Anthonomus pomorum, Aftona euphoridae,

Athous haemorrhoidalis, Átomoaria 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, Hilobius abietis, Hypera brunneipennis, Hypera postica, Ips typographus, Lema bilineata, Lema melanopus, Leptinotarsa decemlineata, Limonius californicus, Lissorhoptrus oryzophilus, Melanotus communis, Meligethes aeneus, Melolontha hippocastani, Melolontha melolontha, Oulema oryzae, Otiorrhynchus sulcatus, Otiorrhynchus ovatus, Phaedon cochleariae, Phillobius piri, Phillotreta chrysocephala, Phillophaga sp., Phillopertha horticola, Phillotreta nemorum, Phillotreta striolata, Popillia japonica, Sitona lineatus y Sitophilus granaria;

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

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, Ceratitis capitata, Chrysomya bezziana, Chrysomya hominivorax, Chrysomya macellaria, Chrysops discalis, Chrysops silacea, Chrysops atlanticus, Cochliomyia hominivorax, Contarinia sorghicola Cordilobia anthropophaga, 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 columbiae, Psila rosae, Psorophora discolor, Prosimulium mixtum, Rhagoletis cerasi, Rhagoletis pomonella, Sarcophaga haemorrhoidalis, Sarcophaga spp., Simulium vittatum, Stomoxis calcitrans, Tabanus bovinus, Tabanus atratus, Tabanus lineola, Tabanus similis, Tipula oleracea, y Tipula paludosa;

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, Termes natalensis, y Coptotermes formosanus; cucarachas (Blattaria - Blattodea), por ejemplo Blattella germanica, Blattella asahinae, Periplaneta americana, Periplaneta japonica, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuligginosa, Periplaneta australasiae, y Blatta orientalis;

chinches, afidos, chicharras, moscas blancas, cochinillas, cigarras, Pentatomidae (Hemiptera), por ejemplo Acrosternum spp.: like Acrosternum hilare. Blissus leucopterus. cirtopeltis notatus. Dectes texanus. Dvsdercus cingulatus, Dysdercus intermedius, Eurygaster integriceps, Euschistus spp.; como Euschistos heros, Euschistus impictiventris, Euschistus servus, Halyomorpha halys, Leptoglossus phyllopus, Lygus lineolaris, Lygus pratensis, Megacopta cribraria, Nezara spp., como Nezara viridula, Piesma quadrata, Solubea insularis, Piezodorus spp. like Piezodorus quildinii, Thyanta perditor, Acyrthosiphon onobrychis, Adelges Iaricis, Aphidula nasturtii, Aphis fabae, Aphis forbesi, Aphis pomi, Aphis gossypii, Aphis grossulariae, Aphis schneideri, Aphis spiraecola, Aphis sambuci, Acyrthosiphon pisum, Aulacorthum solani, Bemisia argentifolii, Brachycaudus cardui, Brachycaudus helichrysi, Brachycaudus persicae, Brachycaudus prunicola, Brevicoryne brassicae, Capitophorus horni, Cerosipha gossypii, Chaetosiphon fragaefolii, Cryptomyzus ribis, Dreyfusia nordmannianae, Dreyfusia piceae, Dysaphis radicola, Dysaulacorthum pseudosolani, Dysaphis plantaginea, Dysaphis pyri, Empoasca fabae, Hyalopterus pruni, Hyperomyzus lactucae, Macrosiphum avenae, Macrosiphum euphorbiae, Macrosiphon rosae, Megoura viciae, Melanaphis pyrarius, Metopolophium dirhodum, Myzus persicae, Myzus ascalonicus, Myzus cerasi, Myzus varians, Nasonovia ribis-nigri, Nilaparvata lugens, Pemphigus bursarius, Perkinsiella saccharicida, Phorodon humuli, Psylla mali, Psylla piri, Rhopalomyzus ascalonicus, Rhopalosiphum maidis, Rhopalosiphum padi, Rhopalosiphum insertum, Sappaphis mala, Sappaphis mali, Schizaphis graminum, Schizoneura lanuginosa, Sitobion avenae, Trialeurodes vaporariorum, Toxoptera aurantiiand, Viteus vitifolii, Cimex lectularius, Cimex hemipterus, Reduvius senilis, Triátomoa 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., Hoplocampa minuta, Hoplocampa testudinea, Lasius niger, Monomorium pharaonis, Solenopsis geminata, Solenopsis invicta, Solenopsis richteri, Solenopsis xiloni, Pogonomyrmex barbatus, Pogonomyrmex californicus, Pheidol megacephala, Dasymutilla occidentalis, Bombus spp., Vespula squamosa, Paravespula vulgaris, Paravespula pennsilvanica, Paravespula germanica, Dolichovespula maculata, Vespa crabro, Polistes rubiginosa, Camponotus floridanus, y Linepithema humile;

grillos, saltamontes, langostas (Orthoptera), por ejemplo Acheta domestica, Grillotalpa grillotalpa, Locusta migratoria, Melanoplus bivittatus, Melanoplus femurrubrum, Melanoplus mexicanus, Melanoplus sanguinipes, Melanoplus spretus, Nomadacris septemfasciata, Schistocerca americana, Schistocerca gregaria, Dociostaurus maroccanus,

Tachycines asynamorus, Oedaleus senegalensis, Zonozerus variegatus, Hieroglyphus daganensis, Kraussaria angulifera, Calliptamus italicus, Chortoicetes terminifera, y Locustana pardalina;

aracnoidea, tal como arácnidos (Acarina), por ejemplo de las familias Argasidae, Ixodidae y Sarcoptidae, tal como Amblyomma americanum, Amblyomma variegatum, Ambryomma maculatum, Argas persicus, Boophilus annulatus, Boophilus decoloratus, Boophilus microplus, Dermacentor silvarum, Dermacentor yersoni, Dermacentor variabilis, Hyalomma truncatum, Ixodes ricinus, Ixodes rubicundus, Ixodes scapularis, Ixodes holocyclus, Ixodes pacificus, Ornithodorus moubata, Ornithodorus hermsi, Ornithodorus turicata, Ornithonyssus bacoti, Otobius megnini, Dermanyssus gallinae, Psoroptes ovis, Rhipicephalus sanguineus, Rhipicephalus appendiculatus, Rhipicephalus evertsi, Sarcoptes scabiei, y Eriophyidae spp. tal como Aculus schlechtendali, Phyllocoptrata oleivora y Eriophyes sheldoni; Tarsonemidae spp. tal como Phytonemus pallidus y Poliphagotarsonemus latus; Tenuipalpidae spp. tal como Brevipalpus phoenicis; Tetranychidae spp. tal como Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus kanzawai, Tetranychus pacificus, Tetranychus telarius y Tetranychus urticae, Panonychus ulmi, Panonychus citri, y Oligonychus pratensis; Araneida, por ejemplo Latrodectus mactans, y Loxosceles reclusa;

pulgas (Siphonaptera), por ejemplo Ctenocephalides felis, Ctenocephalides canis, XenoPsylla cheopis, Pulex irritans, Tunga penetrans, y Nosopsillus fasciatus,

lepisma, tisanuros (Thysanura), por ejemplo, Lepisma saccharina y Thermobia domestica, ciempiés (Chilopoda), por ejemplo, Scutigera coleoptrata,

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

10

15

50

Tijeretas (Dermaptera), por ejemplo, forficula auricularia,

20 piojos (Phthiraptera), por ejemplo Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Pthirus pubis, Haematopinus eurysternus, Haematopinus suis, Linognathus vituli, Bovicola bovis, Menopon gallinae, Menacanthus straminaus y Solenopotes capillatus.

Colembolos (colas de resorte), por ejemplo Onychiurus ssp.

Los compuestos de la fórmula (I) también son adecuados para controlar Nemátodos; nemátodos parásitos de planta 25 tales como nemátodos de nudo de raíz, Meloidogyne hapla, Meloidogyne incognita, Meloidogyne javanica, y otras especies Meloidogyne; nemátodos que forman quistes, Globodera rostochiensis y otras especies Globodera; Heterodera avenae, Heterodera glycines, Heterodera schachtii, Heterodera trifolii, y otras especies Heterodera; nemátodos de agallas de semillas, especies de Anguina; nemátodos de tallo y hoja, especies de Aphelenchoides; nemátodos de aguijón, Belonolaimus longicaudatus y otras especies de Belonolaimus; nemátodos de pino, 30 Bursaphelenchus xylophilus y otras especies de Bursaphelenchus; nemátodos anulares, especies de Criconema, especies de Criconemella, especies de Criconemoides, especies de Mesocriconema; nemátodos de tallo y bulbo, Ditylenchus destructor, Ditylenchus dipsaci y otras especies de Ditylenchus; nemátodos de lezna, especies de Dolichodorus; nemátodos espiralados, Heliocotylenchus multicinctus y otras especies de Helicotylenchus; nemátodos de vaina y envainados, especies de Hemicycliophora y especies de Hemicriconemoides; especies de 35 Hirshmanniella; nemátodos lanciformes, especies de Hoploairnus; nemátodos de nudo radicular falso, especies de Nacobbus; nemátodos aciculares, Longidorus elongatus y otras especies de Longidorus; nemátodos lesivos, Pratylenchus neglectus, Pratylenchus penetrans, Pratylenchus curvitatus, Pratylenchus goodeyi y otras especies de Pratylenchus; nemátodos de cueva, Radopholus similis y otras especies de Radopholus; nemátodos reniformes, Rotylenchus robustus y otras especies de Rotylenchus; especies de Scutellonema; nemátodos de raices leñosas, Trichodorus primitivus y otras especies de Trichodorus, especies de Paratrichodorus; nemátodos atrofiados, 40 Tylenchorhynchus claytoni, Tylenchorhynchus dubius y otras especies de Tylenchorhynchus; nemátodos de los cítricos, especies de Tylenchulus; nemátodos punaliformes, especies de Xiphinema; y otras especies de nemátodos parásitos de plantas.

Los compuestos de la fórmula (I) son particularmente útiles para controlar, o combatir, o tratar, o prevenir o proteger cada uno de los grupos individuales de plagas objetivo como se enumeró anteriormente así como también cada combinación de los mismos.

Cada uno de los grupos o subgrupos de las plagas anteriormente enumeradas constituyen por sí mismos, independientemente de cada posible combinación, una plaga objetivo de particular preferencia para las que son útiles los compuestos de la presente invención y, por lo tanto, realizaciones particulares. En este contexto, "útil" significa:

uso para combatir dicha plaga(s) o,

uso para controlar dicha plaga(s) o,

uso para proteger del ataque por dicha plaga(s) o,

uso para tratar contra infestación o infección por dicha plaga(s) o,

uso para controlar contra infestación o infección por dicha plaga(s) o,

uso para prevenir contra infestación o infección por dicha plaga(s) o,

uso para proteger contra infestación o infección por dicha plaga(s).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Los compuestos de la fórmula (I) son particularmente útiles para controlar insectos, preferiblemente insectos chupadores-perforadores tales como insectos del género Thysanoptera, Diptera y Hemiptera.

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

Para uso en un método de acuerdo con la presente invención, los compuestos de la fórmula (I) se pueden convertir en las formulaciones habituales, por ejemplo, soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, polvillos, pastas, granulados y soluciones directamente pulverizables. La forma de uso depende del propósito particular y del método de aplicación. Las formulaciones y métodos de aplicación se eligen para asegurar, en cada caso, una distribución fina y uniforme del compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención.

Una composición agroquímica de acuerdo con la presente invención comprende una cantidad plaguicidamente efectiva de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la presente invención. El término "cantidad efectiva" denota una cantidad de la composición o de los compuestos de la fórmula (I), que es suficiente para controlar plagas animales sobre un locus, tal como cultivos, plantas cultivadas o en la protección de materiales e Y que no daña de manera considerable las plantas tratadas. Dicha cantidad puede variar en un amplio rango y depende de diversos factores, tales como las especies de plagas de animales que se desean controlar, el material o la planta cultivada tratada, las condiciones climáticas y el compuesto de la fórmula (I) específico que se va a utilizar.

Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención se pueden convertir en los tipos habituales de composiciones agroquímicas, por ejemplo, soluciones, emulsiones, suspensiones, polvillos, polvos, pastas, gránulos, productos prensados, cápsulas y mezclas de los mismos. Ejemplos de tipos de composiciones son suspensiones (por ejemplo, SC, OD, FS), concentrados emulsionables (por ejemplo, EC), emulsiones (por ejemplo, EW, EO, ES, ME), cápsulas (por ejemplo, CS, ZC), pastas, pastillas, polvos o polvillos humectables (por ejemplo, WP, SP, WS, DP, DS), productos prensados (por ejemplo, BR, TB, DT), gránulos (por ejemplo, WG, SG, GR, FG, GG, MG), artículos insecticidas (por ejemplo, LN), así como formulaciones en gel para el tratamiento de materiales de propagación vegetal, tales como semillas (por ejemplo, GF). Estos y otros tipos de composiciones se definen en 'Catalogue of pesticide formulatión types and international coding system", Technical Monograph No. 2, 6.a edición, mayo de 2008, CropLife International.

Las composiciones se preparan de una manera conocida, tal como lo describe Mollet y Grubemann, Formulatión technology, Wiley VCH, Weinheim, 2001; o Knowles, New developments in crop protectión product formulatión, Agrow Reports DS243, T&F Informa, Londres, 2005.

Ejemplos de auxiliares adecuados para las formulaciones y/o las composiciones agroquímicas de acuerdo con la invención son solventes, portadores líquidos, portadores sólidos o agentes de relleno, surfactantes, dispersantes, emulsificadores, hidratantes, adyuvantes, solubilizantes, mejoradores de la penetración, coloides protectores, agentes de adhesión, espesantes, humectantes, repelentes, atrayentes, estimulantes alimenticios, compatibilizadores, bactericidas, agentes anticongelantes, agentes antiespuma, colorantes, mejoradores de pegajosidad y aglutinantes.

Los solventes y portadores líquidos adecuados son agua y solventes orgánicos, tales como fracciones de aceite mineral con un punto de ebullición de mediano a alto, por ejemplo, queroseno, gasoleo; aceites de origen vegetal o animal; hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, tolueno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados; alcoholes, por ejemplo, etanol, propanol, butanol, bencilalcohol, ciclohexanol; glicoles; DMSO; cetonas, por ejemplo, ciclohexanona; ésteres, por ejemplo, lactatos, carbonatos, ésteres de ácidos grasos, gammabutirolactona; ácidos grasos; fosfonatos; aminas; amidas, por ejemplo, N-metilpirrolidona, dimetilamidas de ácidos grasos; y mezclas de los mismos.

Portadores sólidos o agentes de relleno adecuados son tierras minerales, por ejemplo, silicatos, geles de sílice, talco, caolín, piedra caliza, cal viva, creta, arcilla, dolomita, tierra diatomácea, bentonita, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio; polisacáridos en polvo, por ejemplo, celulosa, almidón; fertilizantes, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas; productos de origen vegetal, por ejemplo, harina de cereal, harina de corteza de árbol, harina de madera, harina de cáscara de nuez y mezclas de los mismos. Los surfactantes adecuados son compuestos activos en la superficie, tales como surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, polímeros en bloque, polielectrolitos y mezclas de los mismos. Dichos surfactantes se pueden utilizar como emulsificadores, dispersantes, solubilizantes, hidratantes, mejoradores de la penetración, coloides protectores o adyuvantes. Ejemplos de surfactantes se enumeran en McCutcheon's, vol.1: Emulsificadores & Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, EE. UU., 2008 ((International Ed. or North American Ed.).

Los surfactantes aniónicos adecuados son sales alcalinas, alcalinotérreas o de amonio de sulfonatos, sulfatos, fosfatos, carboxilatos y mezclas de los mismos. Los ejemplos de sulfonatos son alquilarilsulfonatos, difenilsulfonatos, sulfonatos de alfa-olefina, sulfonatos de lignina, sulfonatos de ácidos grasos y aceites, sulfonatos de alquilfenoles etoxilados, sulfonatos de arilfenoles alcoxilados, sulfonatos de naftalenos condensados, sulfonatos de dodecilbencenos y tridecilbencenos, sulfonatos de naftalenos y alquilnaftalenos, sulfosuccinatos o sulfosuccinamatos. Ejemplos de sulfatos son sulfatos de ácidos grasos y aceites, de alquilfenoles etoxilados, de

alcoholes, de alcoholes etoxilados o de ésteres de ácidos grasos. Ejemplos de fosfatos son ésteres de fosfato. Ejemplos de carboxilatos son alquilcarboxilatos, y alcohol carboxilado o etoxilados de alquilfenol.

Los surfactantes no iónicos adecuados son alcoxilados, amidas de ácidos grasos sustituidos con N, óxidos de amina, ésteres, surfactantes a base de azúcar, surfactantes poliméricos y mezclas de los mismos. Ejemplos de alcoxilados son compuestos, tales como alcoholes, alquilfenoies, aminas, amidas, arilfenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que se alcoxilaron con 1 a 50 equivalentes. El óxido de etileno y/o el óxido de propileno se pueden emplear para la alcoxilación, preferiblemente, óxido de etileno. Los ejemplos de aminas de ácidos grasos sustituidas con N son glucamidas de ácido graso o alcanolamidas de ácido graso. Ejemplos de ésteres son ésteres de ácidos grasos, ésteres de glicerol o monoglicéridos. Ejemplos de surfactantes a base de azúcar son sorbitán, sorbitán etoxilado, ésteres de sacarosa y glucosa o alquilpoliglucósidos. Ejemplos de surfactantes poliméricos son homopolímeros o copolímeros de vinilpirrolidona, vinilalcoholes o vinilacetato.

Los surfactantes catiónicos adecuados son surfactantes cuaternarios, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario con uno o dos grupos hidrófobos o sales de aminas primarias de cadena larga. Los surfactantes anfóteros adecuados son alquilbetainas e imidazolinas. Los polímeros en bloque adecuados son polímeros en bloque de tipo A-B o A-B-A, que comprenden bloques de óxido de polietileno y óxido de polipropileno, o de tipo A-B-C, que comprenden alcanol, óxido de polietileno y óxido de polipropileno. Los polietectrolitos adecuados son poliácidos o polibases. Los ejemplos de poliácidos son sales alcalinas de ácido poliacrílico o polímeros poliácidos tipo peine. Ejemplos de polibases son polivinilaminas o polietilenaminas.

Los adyuvantes adecuados son compuestos que tienen poca o incluso ninguna acción plaguicida y que mejoran el rendimiento biológico del compuesto de la fórmula (I) sobre el objetivo. Ejemplos son surfactantes, aceites minerales o vegetales, y otros auxiliares. Se enumeran ejemplos adicionales en Knowles, Adjuvants and additives, Agrow Reports DS256, T&F Informa Reino Unido, 2006, capitulo 5.

Los espesantes adecuados son polisacáridos (por ejemplo, goma xantana, carboximetilcelulosa), arcillas inorgánicas (modificadas en forma orgánica o no modificadas), policarboxilatos y silicatos.

25 Los bactericidas adecuados son derivados de bronopol e isotiazolinona, tales como alquilisotiazolinonas y bencisotiazolinonas.

Los agentes anticongelantes adecuados son etilenglicol, propilenglicol, urea y glicerina. Los agentes antiespuma adecuados son siliconas, alcoholes de cadena larga y sales de ácidos grasos. Los colorantes adecuados (por ejemplo, en rojo, azul o verde) son pigmentos de baja solubilidad en agua y tinturas solubles en agua. Ejemplos son colorantes inorgánicos (por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, hexacianoferrato de hierro) y colorantes orgánicos (por ejemplo, colorantes de alizarina, azo y ftalocianina). Los mejoradores de la pegajosidad o los aglutinantes adecuados son polivinilpirrolidonas, polivinilacetatos, alcoholes de polivinilo, poliacrilatos, ceras biológicas o sintéticas y éteres de celulosa.

Ejemplos de tipos de composiciones y su preparación son:

i) Concentrados solubles en agua (SL, LS)

10

15

20

30

50

10-60% en peso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención y 5-15% en peso de agente humectante (por ejemplo alcoxilatos de alcohol) se disuelven en agua y/o en un solvente soluble en agua (por ejemplo alcoholes) hasta 100% en peso. La sustancia activa se disuelve luego de dilución con agua.

- ii) Concentrados dispersables (DC)
- 40 5-25% en peso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención y 1-10% en peso de dispersante (por ejemplo polivinilpirrolidona) se disuelven en hasta 100% en peso de solvente orgánico (por ejemplo ciclohexanona). La dilución con agua da una dispersión.
 - iii) Concentrados emulsificables (EC)
- 15-70% en peso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención y 5-10% en peso de emulsificadores (por ejemplo dodecilbencenosulfonato de calcio y aceite de ricino etoxilado) se disuelven en hasta 100% en peso de solvente orgánico insoluble en agua (por ejemplo hidrocarburo aromático). La dilución con agua da una emulsión.
 - iv) Emulsiones (EW, EO, ES)
 - 5-40% en peso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención y 1-10% en peso de emulsificadores (por ejemplo dodecilbencenosulfonato de calcio y aceite de ricino etoxilado) se disuelven en 20-40% en peso de solvente orgánico insoluble en agua (por ejemplo hidrocarburo aromático). Esta mezcla se introduce en hasta 100% en peso de agua por medio de una máquina de emulsificación y elaborada en una emulsión homogénea. La dilución con agua da una emulsión.
 - v) Suspensiones (SC, OD, FS)
- En un molino de bolas agitado, 20-60% en peso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención se trituran con adición de 2-10% en peso de dispersantes y agentes de humectación (por ejemplo lignosulfonato de sodio y etoxilato de alcohol), 0.1-2% en peso de espesante (por ejemplo goma xantano) y hasta 100% en peso de

agua para dar una suspensión de sustancia activa fina. La dilución con agua da una suspensión estable de la sustancia activa. Para la composición del tipo FS se agrega hasta 40% en peso de aglutinante (por ejemplo polivinilalcohol).

- vi) Gránulos dispersables en agua y gránulos solubles en agua (WG, SG)
- 50-80% en peso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención se muelen finamente con adición de hasta 100% en peso de dispersantes y agentes de humectación (por ejemplo lignosulfonato de sodio y etoxilato de alcohol) y se prepara como gránulos dispersables en agua o gránulos solubles en agua por medio de aparatos técnicos (por ejemplo extrusión, torre de pulverización, lecho fluidizado). La dilución con agua da una dispersión o solución estable de la sustancia activa.
- 10 vii) Polvos dispersables en agua y polvos solubles en agua (WP, SP, WS)

50-80% en peso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención se muelen en un molino de estator de rotor con adición de 1-5% en peso de dispersantes (por ejemplo lignosufonato de sodio), 1-3% en peso de agente humectantes (por ejemplo etoxilato de alcohol) y hasta 100% en peso de portador sólido, por ejemplo gel de sílice.

La dilución con agua da una dispersión o solución estable de la sustancia activa.

15 viii) Gel (GW, GF)

En un molino de bolas agitado, 5-25% en peso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención se trituran con adición de 3-10% en peso de dispersantes (por ejemplo lignosulfonato de sodio), 1-5% en peso de espesante (por ejemplo carboximetilcelulosa) y hasta 100% en peso de agua para dar una suspensión fina de la sustancia activa. La dilución con agua da una suspensión estable de la sustancia activa.

20 iv) Microemulsión (ME)

5-20% en peso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención se agregan a 5-30% en peso de mezcla de solvente orgánico (por ejemplo dimetilamida de ácido graso y ciclohexanona), 10-25% en peso de mezcla de surfactante (por ejemplo aldcohol etoxilado y arilfenol etoxilado), y agua hasta 100%. Esta mezcla se agita durante 1 h para producir de forma espontánea una microemulsión termodinámicamente estable.

25 iv) Microcápsulas (CS)

30

35

45

Una fase acuosa que comprende 5-50% en peso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención, 0-40% en peso de solvente orgánico insoluble en agua (por ejemplo hidrocarburo aromático), 2-15% en peso de monómeros acrílicos (por ejemplo metilmetacrilato, ácido metacrílico y a di- o triacrilato) se dispersan en una solución acuosa de un coloide protector (por ejemplo polivinil alcohol). Se inicia la polimerización del radical por un iniciador de radical que resulta en la formación de microcápsulas de poli(met)acrilato. Alternativamente, una fase acuosa que comprende 5-50% en peso de un compuesto I de acuerdo con la invención, 0-40% en peso de solvente orgánico insoluble en agua (por ejemplo hidrocarburo aromático), y un monómero de isocianato (por ejemplo difenilmeten-4,4'-diisocianato) se dispersan en una solución acuosa de un coloide protector (por ejemplo polivinil alcohol). La adición de una poliamina (por ejemplo hexametilenodiamina) resulta en la formación de microcápsulas de poliurea. Los monómeros ascienden a 1-10% en peso. El % en peso se refiere a la composición CS total.

- ix) Polvos pulverizados (DP, DS)
- 1-10% en peso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención se muelen finamente y se mezclan íntimamente con hasta 100% en peso de portador sólido, por ejemplo caolín finamente dividido.
- x) Gránulos (GR, FG)
- 40 0.5-30% en peso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención se muele finamente y se asocia con hasta 100% en peso de portador sólido (por ejemplo silicato). Se La granulación se obtiene mediante extrusión, secado por pulverización o lecho fluidizado.
 - xi) Líquidos de volumen ultrabajo (UL)
 - 1-50% en peso de un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la invención se disuelven en hasta 100% en peso de solvente orgánico, por ejemplo hidrocarburo aromático.

Las composiciones tipos i) a xi) pueden comprender opcionalmente auxiliares adicionales, tales como 0.1-1% en peso de bactericidas, 5-15% en peso de agentes anticongelante, 0.1-1% en peso de agentes antiespumante, y 0.1-1% en peso de colorantes.

Las composiciones agroquímicas generalmente comprenden entre 0.01 y 95%, preferiblemente entre 0.1 y 90%, y más preferiblemente entre 0.5 y 75%, en peso de sustancia activa es decir los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la invención. Las sustancias activas en general se emplean en una pureza de 90% a 100%, preferiblemente de 95% a 100% (de acuerdo con espectro RMN).

Con frecuencia, los concentrados hidrosolubles (LS), suspoemulsiones (SE), concentrados fluidizabies (FS), polvos para tratamiento en seco (DS), polvos dispersables en agua para tratamiento en suspensión (WS), polvos solubles

en agua (SS), emulsiones (ES), concentrados emulsionables (EC) y geles (GF) se utilizan para el tratamiento de materiales de propagación vegetal, en particular, semillas. Las composiciones de acuerdo con la invención en cuestión dan, después de dilución de dos a diez veces, concentraciones de sustancia activa de 0.01 a 60% en peso, preferiblemente desde 0.1 a 40% en peso, en preparaciones listas para uso.

La aplicación se puede realizar antes o durante la siembra. Los métodos para aplicar o tratar el compuesto de la fórmula (I) y composiciones del mismo, respectivamente, sobre el material de propagación vegetal, en especial, en las semillas, incluyen métodos de aplicación por recubrimiento, revestimiento, peleteo, espolvoreo, impregnado y en surco del material de propagación. Preferiblemente, el compuesto de la fórmula (I) o las composiciones del mismo, respectivamente, se aplican sobre el material de propagación vegetal mediante un método que no induce la germinación, por ejemplo, mediante recubrimiento, peleteo, revestimiento y espolvoreo de semillas.

Cuando se emplean para protección de plantas, las cantidades de sustancias activas aplicadas, dependiendo el tipo de efecto deseado, varían desde 0.001 a 2 kg por ha, preferiblemente desde 0.005 a 2 kg por ha, más preferiblemente desde 0.05 a 0.9 kg por ha, en particular desde 0.1 a 0.75 kg por ha.

En el tratamiento de material de propagación de plantas tales como semillas, por ejemplo al pulverizar, recubrir o impregnar semillas, en general se requieren cantidades de sustancia activa desde 0.1 a 1000 g, preferiblemente desde 1 a 1000 g, más preferiblemente desde 1 a 100 g y más preferiblemente desde 5 a 100 g, por 100 kilogramos de material de propagación de plantas (preferiblemente semilla).

Cuando se utilizan en la protección de materiales o productos almacenados, la cantidad de sustancia activa aplicada depende de la clase de área de aplicación y sobre el efecto deseado. Las cantidades aplicadas habitualmente en la protección de materiales son 0.001 g a 2 kg, preferiblemente 0.005 g a 1 kg, de sustancia activa por metro cúbico de material tratado.

Se pueden agregar diversos tipos de aceites, humectantes, adyuvantes, fertilizantes o micronutrientes y otros plaguicidas (por ejemplo, herbicidas, insecticidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, protectores) a las sustancias activas o a las composiciones que los comprenden, como premezclas o, si es apropiado, solo inmediatamente antes de utilizar (mezcla en el tanque). Estos agentes se pueden mezclar con las composiciones de acuerdo con la invención en una relación en peso de 1:100 a 100:1, preferiblemente, de 1:10 a 10:1.

Usualmente, el usuario aplica la composición de acuerdo con la invención con un dispositivo de predosificación, un pulverizador de mochila, un tanque de pulverización, un avión de pulverización o un sistema de irrigación. Con frecuencia, la composición agroquímica está compuesta por agua, regulador y/u otros auxiliares en la concentración de aplicación deseada y, como resultado, se obtiene el licor de pulverización listo para uso o la composición agroquímica de acuerdo con la invención. Cin frecuencia, se aplican de 20 a 2000 litros, preferiblemente, de 50 a 400 litros, del licor de pulverización listo para uso por hectárea de área agrícola útil.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el usuario puede mezclar los componentes individuales de la composición de acuerdo con la invención, tales como partes de un kit o partes de una mezcla binaria o terciaria, en un tanque de pulverización, y se pueden agregar otros auxiliares, de ser apropiado.

En una realización adicional, cualquiera de los componentes individuales de la composición de acuerdo con la invención o componentes parcialmente premezclados, por ejemplo componentes que comprenden compuestos de la fórmula (I) y/o sustancias activas adicionales de los grupos M.1) a M.26, que incluyen M-X o F.I a F.XII, pueden se mezclados por el usuario en un tanque de pulverización y se pueden agregar auxiliares adicionales y aditivos, si es apropiado.

En una realización adicional, cualquiera de los componentes individuales de la composición de acuerdo con la invención o componentes parcialmente premezclados, por ejemplo componentes que comprenden compuestos de la fórmula (I) y/o sustancia activas de los grupos M.1 a M.26, que incluyen M-X o F.I a F.XII, se pueden aplicar en conjunto (por ejemplo después de mezcla en tanque) o consecutivamente.

La siguiente lista M de plaguicidas, se agrupan y enumeran de acuerdo con la Clasificación del Modo de Acción del Comité de Acción contra la Resistencia a los Plaguicidas (IRAC), con los cuales se pueden utilizar los compuestos de acuerdo con la invención y con los cuales se pueden producir efectos sinérgicos potenciales, pretende ilustrar las posibles combinaciones, pero sin imponer cualquier limitación:

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

20

25

30

35

40

55

M.1A carbamatos, por ejemplo aldicarb, alanicarb, bendiocarb, benfuracarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarilo, carbofurano, carbosulfan, etiofencarb, fenobucarb, formetanato, furatiocarb, isoprocarb, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, trimetacarb, XMC, xililcarb y triazamato; o de la clase de

M.1 B organofosfatos, por ejemplo acefato, azametifos, azinfos-etilo, azinfosmetilo, cadusafos, cloretoxifos, clorfenvinfos, clormefos, clorpirifos, clorpirifosmetilo, coumafos, cianofos, demetón- S-metilo, diazinon, diclorvos/ DDVP, dicrotofos, dimetoato, dimetilvinfos, disulfoton, EPN, etión, etoprofos, famfur, fenamifos, fenitrotión, fostiazato, heptenofos, imiciafos, isofenfos, isopropil O-(metoxiaminotio-fosforil) salicilato, isoxatión, malatión, mecarbam, metamidofos, metidatión, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, óxidometon-metilo, paratión, paratión-metilo, fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidon, foxim, pirimifos- metilo, profenofos, propetamfos,

protiofos, piraclofos, piridafentión, quinalfos, sulfotep, tebupirimfos, temefos, terbufos, tetraclorvinfos, tiometon, triazofos, triclorfon y vamidotión;

M.2. Antagonistas del canal de cloruro activado por GABA tales como:

M.2A compuestos de ciclodieno organocloro, como por ejemplo endosulfan o clordano; o

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

M.3 Moduladores del canal de sodio de la clase de

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

M.3B moduladores del canal de sodio tales como DDT o metoxiclor;

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

M.4A neonicotinoides, por ejemplo acteamiprid, clotianidin, cicloxaprid, dinotefurano, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid y tiametoxam; o los compuestos

M.4A.2: (2E-)-1-[(6-Cloropiridin-3-il)metil]-N'-nitro-2-pentilidenohidrazinacarboximidamida; o

M4.A.3: 1-[(6-Cloropiridin-3-il)metil]-7-metil-8-nitro-5-propoxi-1,2,3,5,6,7-hexahidroimidazo[1,2-a]piridina; o de la clase M.4B nicotina;

M.5 Activadores alostéricos del receptor de acetilcolina nicotínico de la clase de espinosins, por ejemplo espinosad o espinetoram;

M.6 Activadores del canal de cloruro de la clase de avermectinas y milbemicinas, por ejemplo abamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, lepimectina o milbemectina;

25 M.7 Imitadores de hormona juvenil, tales como

M.7A Análogos de hormona juvenil como hidropreno, kinopreno y metopreno; u otros como

M.7B fenoxicarb o

10

20

40

M.7C piriproxifen;

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

30 M.8A haluros de alquilo como bromuro de metil y otros haluroes de alquilo, o

M.8B cloropicrin, o M.8C flururo de sulfurilo, o M.8D bórax, o M.8E tártaro emético;

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

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

M.10 Inhibidores de crecimiento de ácaros, por ejemplo

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

M.11 Interruptores microbianos de membranas del intestino medio de insecto, por ejemplo bacillus thuringiensis o bacillus sfaericus y las proteínas insecticidas se producen tales como bacillus thuringiensis subsp. israelensis, bacillus sfaericus, 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;

M.12 Inhibidores de sintasa ATP mitocondrial, por ejemplo

M.12A diafentiurón, o

M.12B acaricidas organoestaño de tales como azociclotin, cihexatin o óxido de fenbutatin, o M.12C propargita, o M.12D tetradifón;

45 M.13 Desacopladores de la fosforilación oxidativo a través de via disrupción del gradiente de protón, por ejemplo clorfenapir, DNOC o sulfluramid;

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

- M.15 Inhibidores de la biosíntesis de quitina tipo 0, tal como benzoilureas como por ejemplo bistriflurón, clorfluazurón, diflubenzurón, flucicloxurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumurón, teflubenzurón o triflumurón;
- M.16 Inhibidores de la biosíntesis de quitina tipo 1, como por ejemplo buprofezin;
- 5 M.17 Interruptores de muda, Dipteran, como por ejemplo ciromazina;
 - M.18 Agosnistas del receptor Ecdyson tales como diacilhidrazinas, por ejemplo metoxifenozida, tebufenozida, halofenozida o cromafenozida:
 - M.19 Agonistas del receptor de Octopamina, como por ejemplo amitraz;
 - M.20 Inhibidores del transporte de electrones del complejo mitocondrial III, por ejemplo
- 10 M.20A hidrametilnon, o M.20B acequinocilo, o M.20C fluacripirim;
 - M.21 Inhibidores del transporte de electrones del complejo mitocondrial I, por ejemplo
 - M.21A acaricidas METI y insecticidas tales como fenazaquin, fenpiroximato, pirimidifen, piridaben, tebufenpirad o tolfenpirad, o M.21 B rotenona;
 - M.22 Bloqueadores del canal de sodio dependientes del voltaje, por ejemplo,
- 15 M.22A indoxacarb, o M.22B metaflumizona, o
 - M.22B.1: 2-[2-(4-Cianofenil)-1-[3-(trifluorometil)fenil] etilideno]-N-[4-(difluorometoxi)fenil]-hidrazinacarboxamida o
 - M.22B.2: N-(3-Cloro-2-metilfenil)-2-[(4-clorofenil)]4-[metil(metilsulfonil)amino]fenil]metileno]- hidrazinacarboxamida;
 - M.23 Inhibidores de la acetil CoA carboxilasa, tal como derivados de Tetrónico y Tetrámico, por ejemplo espirodiclofen, espiromesifen o espirotetramat;
- 20 M.24 inhibidores del transporte de electrones del complejo mitocondrial IV, por ejemplo
 - M.24A fosfina, tal como fosfuro de aluminio, fosfuro de calcio, fosfina o fosfuro 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, cienopirafen o ciflumetofen;
- M.28 Moduladores del receptor de rianodina de la clase de diamidas, por ejemplo, flubendiamida, chlorantraniliprol (rynaxypyr®), ciantraniliprol (cyazypyr®) o los compuestos de ftalamida
 - M.28.1: (R)-3-Clor-N1-{2-metil-4-[1,2,2,2 tetrafluor-1-(trifluormetil)etil]fenil}-N2-(1-metil-2-metilsulfoniletil) ftalamida y
 - M.28.2: (S)-3-Clor-N1-{2-metil-4-[1,2,2,2 tetrafluor-1-(trifluormetil)etil]fenil}-N2-(1-metil-2-metilsulfoniletil) ftalamida, o el compuesto
- M.28.3: 3-bromo-N-{2-bromo-4-cloro-6-[(1-ciclopropiletil)carbamoil]fenil}-1-(3-clorpiridin-2-il)-1Hpirazol-30 carboxamida (nombre ISO propuesto: ciclaniliprol), o el compuesto
 - M.28.4: metil-2-[3,5-dibromo-2-({[3-bromo-1-(3-clorpiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)benzoil]-1,2-dimetilhidrazinacarboxilato; o un compuesto seleccionado de M.28.5a) a M.28.5l):
 - M.28.5a) N-[4,6-dicloro-2-[(dietil-lambda-4-sulfanilidano)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)- 5-(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;
- 35 M.28.5b) N-[4-cloro-2-[(dietil-lambda-4-sulfanilidano)carbamoil]-6-metil-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)- 5- (trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;
 - M.28.5c) N-[4-cloro-2-[(di-2-propil-lambda-4-sulfanilidano)carbamoil]-6-metil-fenil]-2-(3-cloro-2- piridil)-5-(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;
- M.28.5d) N-[4,6-dicloro-2-[(di-2-propil-lambda-4-sulfanilidano)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)- 5- 40 (trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;
 - M.28.5e) N-[4,6-dicloro-2-[(dietil-lambda-4-sulfanilidano)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)- 5-(difluorometil)pirazol-3-carboxamida;
 - M.28.5f) N-[4,6-dibromo-2-[(di-2-propil-lambda-4-sulfanilidano)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)- (trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;
- 45 M.28.5g) N-[4-cloro-2-[(di-2-propil-lambda-4-sulfanilidano)carbamoil]-6-ciano-fenil]-2-(3-cloro-2- piridil)-5- (trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;
 - M.28.5h) N-[4,6-dibromo-2-[(dietil-lambda-4-sulfanilidano)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)- 5-(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;

- M.28.5i) N-[2-(5-Amino-1,3,4-tiadiazol-2-il)-4-cloro-6-metilfenil]-3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-1 H-pirazol-5-carboxamida;
- M.28.5j) 3-Cloro-1-(3-cloro-2-piridinil)-N-[2,4-dicloro-6-[[(1-ciano-1-metiletil)amino]carbonil]fenil]- 1 H-pirazol-5-carboxamida;
- 5 M.28.5k) 3-Bromo-N-[2,4-dicloro-6-(metilcarbamoil)fenil]-1-(3,5-dicloro-2-piridil)-1H-pirazol-5- carboxamida;
 - M.28.5l) N-[4-Cloro-2-[[(1,1-dimetiletil)amino]carbonil]-6-metilfenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)- 3-(fluorometoxi)-1 H-pirazol-5-carboxamida:
 - o un compuesto seleccionado de
 - M.28.6: N-(2-cianopropan-2-il)-N-(2,4-dimetilfenil)-3-yodobenceno-1,2-dicarboxamida; o
- 10 M.28.7: 3-Cloro-N-(2-cianopropan-2-il)-N-(2,4-dimetilfenil)-benceno-1,2-dicarboxamida;
 - M.28.8a) 1-(3-Cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-3-[[5-(trifluorometil)- 2H-tetrazol-2-il]metil]-1 H-pirazol-5-carboxamida; o
 - M.28.8b) 1-(3-Cloro-2-piridinil)-N-[4-ciano-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-3-[[5-(trifluorometil)- 1H-tetrazol-1-il]metil]-1 H-pirazol-5-carboxamida;
- M.UN. Compuestos activos insecticidas de modo de acción desconocido o incierto, por ejemplo, afidopiropen, afoxolaner, azadirachtin, amidoflumet, benzoximato, bifenazato, bromo-propilato, chinometionat, criolite, dicofol, flufenerim, flometoquin, fluensulfona, fluopiram, flupiradifurona, fluralaner, metoxadiazone, piperonil butóxido, piflubumida, piridalilo, pirifluquinazon, sulfoxaflor, tioxazafen, triflumezopirim, o los compuestos
- 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, 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 activo sobre la base de bacillus firmus (Votivo, I-1582); o un compuesto seleccionado del grupo de M.UN.6, en los que el compuesto se selecciona de M.UN.6a) a M.UN.6k):
- 25 M.UN.6a) (E/Z)-N-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2,2-trifluoro-acetamida;
 - M.UN.6b) (E/Z)-N-[1-[(6-cloro-5-fluoro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2,2-trifluoro-acetamida;
 - M.UN.6c) (E/Z)-2,2,2-trifluoro-N-[1-[(6-fluoro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]acetamida;
 - M.UN.6d) (E/Z)-N-[1-[(6-bromo-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2,2-trifluoro-acetamida;
 - M.UN.6e) (E/Z)-N-[1-[1-(6-cloro-3-piridil)etil]-2-piridilideno]-2,2,2-trifluoro-acetamida;
- 30 M.UN.6f) (E/Z)-N-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2-difluoro-acetamida;
 - M.UN.6g) (E/Z)-2-cloro-N-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2-difluoro-acetamida;
 - M.UN.6h) (E/Z)-N-[1-[(2-cloropirimidin-5-il)metil]-2-piridilideno]-2,2,2-trifluoro-acetamida;
 - M.UN.6i) (E/Z)-N-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2,3,3,3-pentafluoro-propanamida.);
 - M.UN.6j) N-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2,2-trifluoro-tioacetamida o del compuesto
- $35 \qquad \text{M.UN.6k) N-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2,2-trifluoro-N'-isopropil-acetamidina} \\$
 - o los compuestos
 - M.UN.8: 8-cloro-N-[2-cloro-5-metoxifenil)sulfonil]-6-trifluorometil)-imidazo[1,2-a]piridina-2-carboxamida; o
 - M.UN.9: 4-[5-(3,5-diclorofenil)-5-(trifluorometil)-4H-isoxazol-3-il]-2-metil-N-(1-oxotietan-3-il)benzamida; o
- M.UN.10: 5-[3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloroaliloxi)fenoxi]-1H-pirazol; o un compuesto seleccionado del grupo de M.UN.11, en el que el compuesto se selecciona de M.UN.11a) a M.UN.11p):
 - M.UN.11.a) 3-[benzoil(metil)amino]-N-[2-bromo-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]-6-(trifluorometil) fenil]-2-fluoro-benzamida;
 - M.UN.11.b) 3-(benzoilmetilamino)-N-[2-bromo-4-[1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-(trifluorometil)propil]-6-(trifluorometil) fenil]-2-fluoro-benzamida;
- 45 M.UN.11.c) 3-(benzoilmetilamino)-2-fluoro-N-[2-yodo-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]-6-(trifluorometil)fenil]-benzamida;
 - M.UN.11.d) N-[3-[[[2-yodo-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]-6-(trifluorometil)fenil]amino]carbonil] fenil]-N-metil-benzamida;

- M.UN.11.e) N-[3-[[[2-bromo-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]-6-(trifluorometil)fenil]amino]carbonil]- 2-fluorofenil]-4-fluoro-N-metil-benzamida;
- M.UN.11.f) 4-fluoro-N-[2-fluoro-3-[[[2-yodo-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]-6-(trifluorometil) fenil]amino]carbonil]fenil]-N-metil-benzamida;
- 5 M.UN.11.g) 3-fluoro-N-[2-fluoro-3-[[[2-yodo-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]-6-(trifluorometil) fenil]amino]carbonil]fenil]-N-metil-benzamida;
 - M.UN.11.h) 2-cloro-N-[3-[[[2-yodo-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]-6-(trifluorometil)fenil] amino]carbonil]fenil]-3-piridinacarboxamida;
- M.UN.11.i) 4-ciano-N-[2-ciano-5-[[2,6-dibromo-4-[1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-(trifluorometil)propil]fenil]carbamoil] fenil]-10 2-metil-benzamida;
 - $\label{eq:munical_model} \begin{tabular}{ll} M.UN.11.j) & 4-ciano-3-[(4-ciano-2-metil-benzoil)amino]-N-[2,6-dicloro-4-[1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-(trifluorometil) propil]fenil]-2-fluoro-benzamida; \end{tabular}$
 - M.UN.11.k) N-[5-[[2-cloro-6-ciano-4-[1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-(trifluorometil)propil]fenil]carbamoil]-2- ciano-fenil]-4-ciano-2-metil-benzamida;
- 15 M.UN.11.l) N-[5-[[2-bromo-6-cloro-4-[2,2,2-trifluoro-1-hidroxi-1-(trifluorometil)etil]fenil]carbamoil]-2- ciano-fenil]-4-ciano-2-metil-benzamida;
 - M.UN.11.m) N-[5-[[2-bromo-6-cloro-4-[1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-(trifluorometil)propil]fenil]carbamoil]-2- ciano-fenil]-4-ciano-2-metil-benzamida;
- M.UN.11.n) 4-ciano-N-[2-ciano-5-[[2,6-dicloro-4-[1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-(trifluorometil)propil]fenil] carbamoil]fenil]-2-metil-benzamida;
 - M.UN.11.o) 4-ciano-N-[2-ciano-5-[[2,6-dicloro-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]fenil]carbamoil] fenil]-2-metil-benzamida;
 - M.UN.11.p) N-[5-[[2-bromo-6-cloro-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]fenil]carbamoil]-2-cianofenil]- 4-ciano-2-metil-benzamida;
- o un compuesto seleccionado del grupo de M.UN.12, en el que el compuesto se selecciona de M.UN.12a) a M.UN.12m):
 - M.UN.12.a) 2-(1,3-Dioxan-2-il)-6-[2-(3-piridinil)-5-tiazolil]-piridina;
 - M.UN.12.b) 2-[6-[2-(5-Fluoro-3-piridinil)-5-tiazolil]-2-piridinil]-pirimidina;
 - M.UN.12.c) 2-[6-[2-(3-Piridinil)-5-tiazolil]-2-piridinil]-pirimidina;
- 30 M.UN.12.d) N-Metilsulfonil-6-[2-(3-piridil)tiazol-5-il]piridina-2-carboxamida
 - M.UN.12.e) N-Metilsulfonil-6-[2-(3-piridil)tiazol-5-il]piridina-2-carboxamida
 - $M.UN.12.f)\ N-Etil-N-[4-metil-2-(3-piridil)tiazol-5-il]-3-metiltio-propanamida$
 - M.UN.12.g) N-Metil-N-[4-metil-2-(3-piridil)tiazol-5-il]-3-metiltio-propanamida
 - M.UN.12.h) N,2-Dimetil-N-[4-metil-2-(3-piridil)tiazol-5-il]-3-metiltio-propanamida
- 35 M.UN.12.i) N-Etil-2-metil-N-[4-metil-2-(3-piridil)tiazol-5-il]-3-metiltio-propanamida
 - $M.UN.12.j)\ N-[4-Cloro-2-(3-piridil)tiazol-5-il]-N-etil-2-metil-3-metiltio-propanamida$
 - M.UN.12.k) N-[4-Cloro-2-(3-piridil)tiazol-5-il]-N,2-dimetil-3-metiltio-propanamida
 - M.UN.12.I) N-[4-Cloro-2-(3-piridil)tiazol-5-il]-N-metil-3-metiltio-propanamida
 - M.UN.12.m) N-[4-Cloro-2-(3-piridil)tiazol-5-il]-N-etil-3-metiltio-propanamida; o el compuesto
- 40 M.UN.13: 2-(4-metoxiiminociclohexil)-2-(3,3,3-trifluoropropilsulfonil)acetonitrilo;
 - o los compuestos
 - M.UN.14a) 1-[(6-Cloro-3-piridinil)metil]-1,2,3,5,6,7-hexahidro-5-metoxi-7-metil-8-nitro-imidazo[1,2-a]piridina; o
 - M.UN.14b) 1-[(6-Cloropiridin-3-il)metil]-7-metil-8-nitro-1,2,3,5,6,7-hexahidroimidazo[1,2-a]piridin-5-ol; o el compuesto
 - M.UN.15: 1-[(2-Cloro-1,3-tiazol-5-il)metil]-3-(3,5-diclorofenil)-9-metil-4-oxo-4H-pirido[1,2-a]pirimidin-1- io-2-olato.
- Los compuestos disponibles comercialmente del grupo M enumerados anteriormente se pueden encontrar en The Pesticide Manual, 15.a edición, C. D. S. Tomlin, British Crop Protectión Council (2011), entre otras publicaciones.

El cicloxaprid neonicotinoida se conoce del documento WO20120/069266 y W02011/06946, y el compuesto neonicotinoide M.4A.2, en ocasiones también denominado Guadipir, se conoce del documento WO2013/003977, y el compuesto neonicotinoide M.4A.3. (aprobado como paichongding en China) se conoce del documento WO2010/069266. El análogo de metaflumizona M.22B.1 se describe en CN 10171577, y el análogo M.22B.2 en CN102126994. Ambas ftalamidas M.28.1 y M.28.2 se conocen del documento WO 2007/101540. La antranilamida M.28.3 se describió en el documento WO2005/077934. El compuesto de hidrazida M 28.4 se ha descrito en el documento WO 20071043677. Las antranilamidas M.28.5a) a M.28.5h) se pueden preparar como se describe en el documento WO 2007/006670, W02013/024009 y W02013/024010, el compuesto de antranilamida M.28.5i) se describe en el documento WO2011/085575, el compuesto M.28.5j) en el documento WO2008/134969, el compuesto M.28.5k) en US2011/046186 y el compuesto M.28.51) en el documento WO2012/034403. Los compuestos de diamida M.28.6 y M.28.7 se pueden encontrar en CN102613183. Los compuestos de antranilamida M.28.8a) y M.28.8b) se conocen del documento WO2010/069502.

El derivado de quinolina flometoquin se muestra en el documento WO2006/013896. Los compuestos de aminofuranona flupiradifurona se conocen del documento WO 2007/115644. El compuesto de sulfoximina sulfoxaflor se conoce del documento WO2007/149134. Del grupo de piretroides, momfluorotrina se conoce de US6908945 y heptaflutrina del documento WO10133098. El compuesto de oxadiazolona, metoxadiazona se puede encontrar en JP13/166707. El acaricida pirazol piflubumida se conoce del documento WO2007/020986. Los compuestos de isoxazolina se describieron en las siguientes publicaciones: fluralaner en el documento WO2005/085216, afoxolaner en el documento WO2009/002809 y en el documento WO2011/149749, y el compuesto isoxazolina M.UN.9 en el documento WO2013/050317. El derivado de piripiropeno afidopiropen se ha descrito en el documento WO 2006/129714. El nematicida Tioxazafen se ha divulgado en el documento WO90023721 y el nematicida fluopiram en el documento WO2008/26922, las mezclas nematicidas comprenden flupiram en el documento WO2010/08616. El compuesto triflumezopirim se describió en el documento WO2012/092115.

El derivado de cetoenol cíclico sustituido con espirocetal M.UN.3 se conoce del documento WO2006/089633 y el derivado de cetoenol espirocíclico sustituido con bifenilo M.UN.4 del documento WO2008/067911. El triazoilfenilsulfuro M.UN.5 se ha en el documento WO2006/043635, y los agentes de control biológicos a base de bacillus firmus en el documento WO2009/124707.

Los compuestos M.UN.6a) a M.UN.6i) enumerados en M.UN.6 se ha descrito en el documento WO2012/029672, y los compuestos M.UN.6j) y M.UN.6k) en el documento WO2013/29688. El compuesto nematicida M.UN.8 en el documento WO2013/055584, y el análogo tipo piridalilo M.UN.10 en el documento WO2010/060379. Los compuestos de carboxamida M.UN.11.a) a M.UN.11.h) se pueden preparar como se describe en el documento WO 2010/018714 y la carboxamida M.UN.11i) a M.UN.11.p) se describen en el documento WO2010/127926. Los piridiltiazoles M.UN.12.a) a M.UN.12.c) se conocen del documento WO2010/006713, M.UN.12.c) y M.UN.12.d) WO2012000896, y M.UN.12.f) a M.UN.12.m) en el documento WO2010/29497. El compuesto de malononitrilo M.UN.13 se describió en el documento WO2009/005110. Los compuestos M.UN.14a) y M.UN.14b) se conocen del documento WO2007/101369. El compuesto M.UN.15 se puede encontrar en el documento WO13192035.

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

F.1) inhibidores de la respiración

10

15

20

30

35

50

55

60

F.1-1) inhibidores del complejo III en el sitio Qo: estrobilurinas: azoxistrobina, coumetoxistrobina, coumoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburin, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobina, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, pirametostrobina, piracoxistrobina, piribencarb, triclopiricarb/clorodincarb, trifloxistrobina, éster de metilo de ácido 2-[2-(2,5-dimetil-fenoximetil)-fenil]-3-metoxi-acrílico y 2 (2-(3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-alilidenoaminooximetil)-fenil)-2-metoxiimino-N metilacetamida; oxazolidinedionas y imidazolinonas: famoxadona, fenamidona;

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

carboxanilida: benodanil, benzovindiflupir, bixafen, boscalid, carboxin, fenfuram, fenhexamid, fluopiram, flutolanil, furametpir, isopirazam, isotianil, mepronil, oxicarboxin, penflufen, pentiopirad, sedaxano, tecloftalam, tifluzamida, tiadinil, 2-amino-4 metil-tiazol-5-carboxanilida, N-(3',4',5' trifluorobifenil-2 il)- 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4 carboxamida (fluxapiroxad), N-(4'-trifluorometiltiobifenil-2- il)-3 difluorometil-1-metil-1H pirazol-4-carboxamida, N-(2fluoro-1H-pirazol-4 (1,3,3-trimetil-butil)-fenil)-1,3-dimetil-5 carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3trimetilindan-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-3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-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-(1,1,3trimetilindan-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-4il)pirazol-4-carboxamida:

F.I-3) Inhibidores del complejo III en el sitio Qi: ciazofamid, amisulbrom, [(3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[(3-acetoxi-4-metoxi-piridina-2-carbonil)amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-il] 2-metilpropanoato, [(3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-

- [[3-(acetoximetoxi)-4-metoxi-piridina-2-carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-il] 2-metilpropanoato, [(3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[(3-isobutoxicarboniloxi-4-metoxi-piridina- 2-carbonil)amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-il] 2-metilpropanoato, [(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-il] 2-metilpropanoato, 3S,6S,7R,8R)-3-[[(3-hidroxi-4-metoxi-2-piridinil)carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-8-(fenilmetil)-1,5-dioxonan-7-il 2-metilpropanoato;
- F.I-4) Otros inhibidores de respiración (complejo I, desacopladores) diflumetorim; (5,8-difluoro-quinazolin-4-il)-{2-[2-fluoro- 4-(4-trifluorometilpiridin-2-iloxi)-fenil]-etil}-amina; tecnazen; ferimzona; ametoctradin; siltiofam; derivados de nitrofenilo: binapacrilo, dinobuton, dinocap, fluazinam, nitrthal-isopropilo, y
- que incluyen compuestos organometálicos: sales de fentin, tal como fentin-acetato, cloruro de fentin o hidróxido de fentin;
 - F.II) Inhibidores de biosíntesis de esterol (fungicidas SBI)
 - F.II-1) inhibidores de demetilasa C₁₄ (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, triadimefon, 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]-5-tiocianato-1H-[1,2,4]triazol, 2-[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]-5-tiocianato-1H-[1,2,4]triazol, 2-[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]-5-tiocianato-1H-[1,2,4]triazol, 2-[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)-0xiranilmetil]-5-tiocianato-1H-[1,2,4]triazol, 2-[rel-(2S;3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-0xiranilmetil]-5-tiocianato-1H-[1,2,4]triazol, 2-[rel-(2S;3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-0xiranilmetil]-5-tiocianato-1H-[1,2,4]triazol, 2-[rel-(2S;3R)-3-(2-clorofenil)-1-[1,2,4]triazol, 2-[rel-(2S;3R)-3-(2-clorofenil)-1-[1,2,4]triazol, 2-[rel-(2S;3R)-3-(2-clorofenil)-1-[1,2,4]triazol, 2-[rel-(2S;3R)-3-(2-clorofenil)-1-[1,2,4]triazol, 2-[re
 - F.II-2) Inhibidores de Delta14-reductasa (Aminas, por ejemplo morfolinas, piperidinas) morfolinas: aldimorf, dodemorf, dodemorf-acetato, fenpropimorf, tridemorf; piperidinas: fenpropidin, piperalin; espiroketalaminas: espiroxamina;
 - F.II-3) Inhibidores de 3-ceto reductasa: hidroxianilida: fenhexamid;

3-(2-clorofenil)- 2-(2,4-difluorofenil)-oxiranilmetil]-2H-[1,2,4]triazol-3-tiol;

25 F.III) Inhibidores de síntesis de ácido nucleico

5

15

20

- F.III-1) Síntesis de ARN, ADN fenilamidas o fungicidas de acil aminoácido: benalaxilo, benalaxil-M, kiralaxilo, metalaxil-M (mefenoxam), ofurace, oxadixil;
- isoxazoles y iosotiazolonas: himexazol, octilinona;
- F.III-2) inhibidores de ADN topisomerasa: ácido oxolinico;
- 30 F.III-3) Metabolismo de nucleótidos (por ejemplo, adenosinadesaminasa), hidroxi (2-amino)-pirimidinas: bupirimato;
 - F.IV) inhibidores de la división celular y/o citoesqueleto
 - F.IV-1) inhibidores de tubulina: benzimidazoles y tiofanatos: benomilo, carbendazim, fuberidazol, tiabendazol, tiofanato-metilo:
 - 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 división celular benzamidas y fenil acetamidas: dietofencarb, etaboxam, pencicurón, fluopicolida, zoxamida;
 - F.IV-3) Inhibidores de actina: benzofenonas: metrafenona, piriofenona;
 - F.V) Inhibidores de síntesis de aminoácido y proteína
- F.V-1) inhibidores de síntesis de metionina (anilino-pirimidinas) anilino-pirimidinas: ciprodinil, mepanipirim, nitrapirin, pirimetanil;
 - F.V-2) Onhibidores de síntesis de proteína (anilino-pirimidinas) antibióticos: blasticidina-S, kasugamicina, clorhidrato –hidrato de kasugamicina, mildiomicina, estreptomicina, oxitetraciclina, polioxina, validamicina A;
 - F.VI) inhibidores de la transducción de señal
- F.VI-1) inhibidores de MAP/histidina quinasa (por ejemplo, anilino-pirimidinas) dicarboximides: fluoroimid, iprodiona, 45 procimidona, vinclozolin; fenilpirroles: fenpiclonil, fludioxonil;
 - F.VI-2) inhibidores de proteína G: quinolinas: quinoxifen;
 - F.VII) Inhibidores de síntesis de lípido o membrana
 - F.VII-1) inhibidores de biosíntesis de fosfolípidos compuestos de organofósforo: edifenfos, iprobenfos, pirazofos; ditiolanos: isoprotiolano;
- 50 F.VII-2) peroxidación de lípidos: hidrocarburos aromáticos: dicloran, quintozeno, tecnazeno, tolclofos-metilo, bifenilo, cloroneb, etridiazol;

- F.VII-3) Amidas de ácido carboxilo (fungicidas CAA) amidas del ácido cinámico o mandálico: dimetomorf, flumorf, mandiproamid, pirimorf; carbamatos de valinamida: bentiavalicarb, iprovalicarb, piribencarb, valifenalato y éster de (4-fluorofenil) de ácido N-(1-(1-(4-ciano-fenil)etanosulfonil)-but-2-il) carbámico;
- F.VII-4) Compuestos que afectan la permeabilidad de la membrana celular y ácidos grasos: 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, carbamatos: propamocarb, propamocarb-hidroclorid:
 - F.VII-5) inhibidores de amida hidrolasa del ácido graso: 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-1-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1 H-pirazol-1-il]etanona;
 - F.VIII) inhibidores con acción en multiples sitios
- 10 F.VIII-1) Sustancias activas inorgánicas: Mezcla de Bordeaux, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxicloruro 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 de organocloro(por ejemplo ftalimidas, sulfamidas, cloronitrilos): anilazina, clorothalonil, captafol, captan, folpet, dichlofluanid, diclorofen, flusulfamida, hexaclorobenceno, pentaclorfenol y its sales, ftalida, tolilfluanid, N-(4-cloro-2-nitro-fenil)-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(albesilato), 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraona;
- 20 F.VIII-5) Ahtraquinonas: ditianon;

45

- F.IX) Inhibidores de síntesis de pared celular
- F.IX-1) Inhibidores de síntesis de glucano: validamicina, polioxin B;
- F.IX-2) Inhibidores de síntesis de melanina: piroquilon, triciclazol, carpropamida, diciclomet, fenoxanil;
- F.X) Inductores de defensa de la planta
- 25 F.X-1) Ruta del ácido salicílico: acibenzolar-S-metil;
 - F.X-2) Otros: probenazol, isotianil, tiadinil, prohexadiona-calcio; fosfonatos: fosetilo, fosetil-aluminio, ácido fosfóroso y sus sales;
- F.XI) Modo de acción no conocido: bronopol, chinometionat, ciflufenamid, cimoxanil, dazomet, debacarb, diclomezina, difenzoquat, difenzoquat-metilsulfato, difenilamin, fenpirazamina, flumetover, flusulfamida, flutianil, 30 metasulfocarb, nitrapirin, nitrothal-isopropilo, oxatiapiprolin, oxin-cobre, proquinazid, tebufloquin, tecloftalam, 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-cloro-3-trifluorometil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N metil-fenil-fe fluoro-3-trifluorometil-fenoxi)-2,5-dimetilfenil)-N-etil-N-metil formamidina, N'-(2- metil-5-trifluorometil-4-(3-trimetilsilanilpropoxi)-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, N'-(5-difluorometil- 2 metil-4-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometil- pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-tiazol-4-carboxílico metil-(1,2,3,4-35 il)-amida, tetrahidro-naftalen-1ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometil-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-tiazol-4carboxílico metil-(R)-1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-1-il-amida, éster de 6-tert-butil-8-fluoro-2,3-dimetil-quinolin- 4-ilo ácido metoxi-acético y N-Metil-2-{1-[(5-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-N-[(1R)-1,2,3,4tetrahidronaftalen- 1-il]-4-tiazolecarboxamida, éster de S-alilo de ácido 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3 40 ill-piridina, pirisoxazol, 5-amino-2-isopropil-3-oxo-4-ortho-tolil-2,3-dihidro-pirazol-1-carbotioico, amida de ácido N-(6metoxi-piridin-3-il) ciclopropanocarboxílico a, 5-cloro-1 (4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-2-metil-1H-benzoimidazol, 2-(4cloro-fenil)-N-[4-(3,4-dimetoxi-fenil)-isoxazol-5-il]-2-prop-2-iniloxi-acetamida,.
 - F.XI) Reguladores de crecimiento: ácido abscísico, amidoclor, ancimidol, 6-bencilaminopurina, brassinolida, butralin, clormequat (cloruro de clormequat), cloruro de colina, ciclanilida, daminozida, dikegulac, dimetipin, 2,6-dimetilpuridina, etefon, flumetralin, flurprimidol, flutiacet, forclorfenurón, ácido gibberélico, inabenfide, ácido indol-3-acético, hidrazida maleica, mefluidida, mepiquat (cloruro de mepiquat), ácido naftaleneacético, N-6-benciladenina, paclobutrazol, prohexadiona (prohexadiona-calcio), prohidrojasmon, tidiazurón, triapentenol, fosforotritioato de tributilo, ácido 2,3,5 tri yodobenzoico, trinexapac-etilo y uniconazol;
- F.XII) Agentes de control biológico Ampelomices quisqualis (por ejemplo AQ 10® de Intrachem Bio GmbH & Co. KG, Alemania), Aspergillus flavus (por ejemplo AFLAGUARD® de Syngenta, CH), Aureobasidium pullulans (por ejemplo BOTECTOR® de bio-ferm GmbH, Alemania), Bacillus pumilus (por ejemplo No. de Acceso NRRL B-30087 en SONATA® y BALLAD® Plus de AgraQuest Inc., EE.UU.), Bacillus subtilis (por ejemplo NRRL-Nr. B-21661 aislado en RHAPSODY®, SERENADE® MAX y SERENADE® ASO de AgraQuest Inc., EE.UU.), Bacillus subtilis var. amiloliquefaciens FZB24 (por ejemplo TAEGRO ® de Novozyme Biologicals, Inc., EE.UU.), Candida oleophila I-82 (por ejemplo ASPIRE® de Ecogen Inc., EE.UU.), Candida saitoana (por ejemplo BIOCURE® (en mezcla con lysozyme) y BIOCOAT® de Micro Flo Company, EE.UU. (BASF SE) y Arysta), Chitosan (por ejemplo ARMOUR-ZEN

de BotriZen Ltd., NZ), Clonostachys rosea F. catenulata, también llamada Gliocladium catenulatum (por ejemplo J1446 aislado: PRESTOP® de Verdera, Finlandia), Coniothyrium minitans (por ejemplo CONTANS® de Profyta, Alemania), Cryfonectria parasitica (por ejemplo Endotia parasitica de CNICM, Francia), Cryptococcus albidus (por ejemplo YIELD PLUS® de Anchor Bio-Technologies, Sudáfrica), Fusarium oxisporum (por ejemplo BIOFOX® de S.I.A.P.A., Italia, FUSACLEAN® de Natural Plant Protección, Francia), Metschnikowia fructicola (por ejemplo SHEMER® de Agrogreen, Israel), Microdochium dimerum (por ejemplo ANTIBOT® de Agrauxina, Francia), Flebiopsis gigantea (por ejemplo ROTSOP® de Verdera, Finlandia), Pseudozyma flocculosa (por ejemplo SPORODEX® de Plant Products Co. Ltd., Canada), Pythium oligandrum DV74 (por ejemplo POLIVERSUM® de Remeslo SSRO, Biopreparaty, República Checa), Reynoutria sachlinensis (por ejemplo REGALIA® de Marrone BioInnovations, EE.UU.), Talaromyces flavus V117b (por ejemplo PROTUS® de Profyta, Alemania), Trichoderma 10 asperellum SKT-1 (por ejemplo ECO-HOPE® de Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., Japón), T. atroviride LC52 (por ejemplo SENTINEL® de Agrimm Technologies Ltd, NZ), T. harzianum T-22 (por ejemplo PLANTHIELD® der Firma BioWorks Inc., EE.UU.), T. harzianum TH 35 (por ejemplo ROOT PRO® de Mycontrol Ltd., Israel), T. harzianum T-39 (por ejemplo TRICHODEX® y TRICHODERMA 2000® de Mycontrol Ltd., Israel y Makhteshim Ltd., Israel), T. harzianum y T. viride (por ejemplo TRICHOPEL de Agrimm Technologies Ltd, NZ), T. harzianum OCC012 y T. viride 15 ICC080 (por ejemplo REMEDIER® WP de Isagro Ricerca, Italia), T. polisporum y T. harzianum (por ejemplo BINAB® de BINAB Bio-Innovation AB, Sweden), T. stromaticum (por ejemplo TRICOVAB® de C.E.P.L.A.C., Brazil), T. virens GL-21 (por ejemplo sueloGARD® de Certis LLC, EE.UU.), T. viride (por ejemplo TRIECO® de Ecosense Labs. (India) Pvt. Ltd., Indien, BIO-CURE® F de T. Stanes & Co. Ltd., India), T. viride TV1 (por ejemplo T. viride TV1 de Agri-biotec srl, Italia), Ulocladium oudemansii HRU3 (por ejemplo BOTRY-ZEN® de Botry-Zen Ltd, NZ). La plaga 20 animal, es decir los insectos, arácnidos y nemátodos, la planta, suelo o agua en la que se hace crecer la planta se puede poner en contacto con los presentes compuestos de la fórmula (I) o composición(s) que los contienen mediante cualquier método de aplicación conocido en la técnica. Como tal, "poner en contacto" incluye contacto directo (aplicación de compuestos/composiciones directamente en la plaga animal o planta - generalmente en el 25 follaje, tallo o raíces de la planta) y contacto indirecto (aplicación de compuestos/composiciones en el locus de la plaga animal o planta).

Los compuestos de la fórmula (I) o las composiciones plaguicidas que los comprenden se pueden utilizar para proteger plantas en crecimiento y cultivos del ataque o infestación por plagas animales, especialmente insectos, acaridos o arácnidos al poner en contacto la planta/cultivo con una cantidad plaguicidamente efectiva de los compuestos de la fórmula (I). El término "cultivo" se refiere a cultivos en crecimiento y cosechados.

30

35

40

60

Los compuestos de la presente invención y las composiciones que los comprenden son particularmente importantes para el control de múltiples insectos en varias plantas cultivadas, tales como cereales, cultivos de raíz, cultivos oleaginosos, hortalizas, especias, ornamentales, por ejemplo, semilla de trigo duro y otro tipo de trigo, cebada, avena, centeno, maíz (maíz forrajero y maíz azucarero/maíz dulce y de campo), soja, cultivos oleaginosos, crucíferas, algodón, girasol, banana, arroz, colza oleaginosa, nabo, remolacha azucarera, remolacha forrajera, berenjena, papa, pasto, césped, turf, pasto forrajero, tomate, puerro, zapallo/calabaza, repollo, lechuga iceberg, pimiento, pepino, melón, especies de Brassica, melón, poroto, arveja, ajo, cebolla, zanahoria, plantas tuberosas tales como papa, caña de azúcar, tabaco, vid, petunia, geranio/pelargonio, pensamientos y balsamias.

Los compuestos de la presente invención se utilizan como tales o en forma de composiciones mediante el tratamiento de insectos o plantas, materiales de propagación vegetal, tales como semillas, suelo, superficies, materiales o habitaciones que se desean proteger contra el ataque de insectos, con una cantidad insecticidamente efectiva de los compuestos de la fórmula (I). La aplicación se puede llevar a cabo antes y después de que los insectos infecten las plantas, o los materiales de propagación vegetal, tales como semillas, suelo, superficies, materiales o habitaciones.

- La presente invención también incluye un método para combatir plagas animales que comprende poner en contacto las plagas animales, su hábitat, criadero, suministro de alimentos, plantas cultivadas, semilla, suelo, área, material o entorno en el que las plagas animales se hacer crecer o pueden crecer, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios que se van a proteger del ataque animal o infestación con una cantidad plaguicidamente efectiva de una mezcla de por lo menos un compuesto de la fórmula (I).
- Más aún, se pueden controlar las plagas animales al poner en contacto la plaga objetivo, su suministro de alimento, hábitat, criadero o su locus con una cantidad plaguicidamente efectiva de los compuestos de la fórmula (I). Tal como, la aplicación se puede realizar antes o después de que la plaga infecte el locus, cultivos en crecimiento o cultivos cosechados.
- Los compuestos de la invención también se pueden aplicar en forma preventiva en lugares donde se puede prever la existencia de plagas.

Los compuestos de la fórmula (I) también se pueden utilizar para proteger las plantas en crecimiento del ataque o de la infestación por plagas al poner en contacto la planta con una cantidad plaguicidamente efectiva de compuestos de la fórmula (I). Como tal, "poner en contacto" incluye el contacto directo (aplicación de compuestos/composiciones directamente en la plaga y/o planta - generalmente en el follaje, tallo o raíces de la planta) y el contacto indirecto (aplicación de compuestos/composiciones en el locus de la plaga y/o planta).

"Locus" significa el hábitat, lugar de reproducción, planta, semilla, suelo, área, material o ambiente en el cual se desarrolla o se puede desarrollar una plaga o un parasito.

El término "material de propagación vegetal" indica todas las partes generativas de la planta, tales como semillas y material vegetativo de la planta, tal como esquejes y tubérculos (por ejemplo, papas), que se pueden utilizar para la multiplicación de la planta. Esto incluye semillas, raíces, frutas, tubérculos, bulbos, rizomas, brotes, yemas y otras partes de las plantas. También se pueden incluir plántulas y plantas jóvenes que se trasplantaran luego de la germinación o luego del surgimiento del suelo. Estos materiales de propagación vegetal se pueden tratar de manera profiláctica con un compuesto de protección para plantas, va sea antes o al momento de la siembra o del trasplante.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Se debe entender que el término "plantas cultivadas" incluye plantas que fueron modificadas por reproducción, mutagénesis o ingeniería genética. Las plantas genéticamente modificadas son plantas cuyo material genético se modificó mediante técnicas de ADN recombinante que, en circunstancias naturales, no se pueden obtener fácilmente por reproducción cruzada, mutación o recombinación natural. Normalmente, se ha integrado uno o más genes en el material genético de una planta genéticamente modificada, con el fin de mejorar ciertas propiedades de la planta. Dichas modificaciones genéticas también incluyen, pero no se limitan a, modificación dirigida de proteína(s) posterior a la traducción (oligopéptidos o polipéptidos), por ejemplo, mediante glucosilación o adiciones de polímeros, tales como porciones preniladas, acetiladas o farnesiladas o unidades estructurales PEG (por ejemplo, como se describe en Biotechnol Prog. julio-agosto de 2001;17(4):720-8., Protein Eng Des Sel. Enero de 2004; 17(1):57-66, Nat Protoc. 2007; 2(5): 1225-35., Curr Opin Chem Biol. Octubre de 2006; 10(5):487-91. Epub, 28 de agosto de 2006., Biomaterials. Marzo de 2001; 22(5):405-17, Bioconjug Chem. Enero-febrero de 2005; 16(1): 113-21). El término "plantas cultivadas" también incluye plantas que se volvierón tolerantes a aplicaciones de clases específicas de herbicidas, tales como inhibidores de hidroxi-fenilpiruvato dioxigenasa (HPPD); inhibidores de acetolactato sintasa (ALS), tales como sulfonilureas (véase, por ejemplo, documentos US 6,222,100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/02526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073) o imidazolinonas (véase por ejemplo documentos US 6,222,100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/02526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073); inhibidores de enolpiruvilshikimato-3-fosfato sintada (EPSPS), tal como glifosato (véase por ejemplo documento WO 92/00377); inhibidores sintetasa glutamina (GS), tal como glufosinato (véase por ejemplo documentos EP-A-0242236, EP-A-242246) o herbicidas de oxinilo (véase por ejemplo documento US 5,559,024) como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Diversas plantas cultivadas se volvieron tolerantes a herbicidas por métodos convencionales de reproducción (mutagénesis), por ejemplo, colza estival Clearfield® (Canola) tolerante a imidazolinonas, por ejemplo, imazamox. Se utilizaron métodos de ingeniería genética para hacer que las plantas cultivadas, tales como soja, algodón, maíz, remolacha y colza, se volvieran tolerantes a herbicidas tales como glifosato y glufosinato, algunos de los cuales están disponibles en el comercio con los nombres comerciales RoundupReady® (glifosato) y LibertyLink® (glufosinato).

El término "plantas cultivadas" también incluye plantas que son, gracias al uso de técnicas de ADN recombinante, capaces para sintetizar una o más proteínas insecticidas, especialmente aquellas conocidas del género bacteriano Bacillus, en particular de Bacillus thuringiensis, tales como a-endotoxinas, por ejemplo, CrylA(b), CrylA(c), CrylF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c; proteínas vegetativas insecticidas (VIP), por ejemplo, VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A; proteínas insecticidas de nemátodos colonizantes de bacterias, 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 insectos; toxinas producidas por hongos, tales como, toxinas de Streptomycetes, lectinas vegetales, tales como lectinas de arveja o cebada; aglutininas; inhibidores de proteinasa, tales como, inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, inhibidores de patatina, cistatina o papaína; proteínas inactivadoras de ribosoma (RIP), tales como ricina, RIP de maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas del metabolismo de esteroides, tales como 3-hidroxisteroide oxidasa, ecdisteroide-IDP-glicosil-transferasa, colesterol oxidasas, inhibidores de ecdisona o HMG-CoA-reductasa; bloqueadores del canal iónico, tales como, bloqueadores de-canales de sodio o calcio; esterasa de hormona juvenil; 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 deben interpretar expresamente también como pretoxinas, proteínas híbridas, proteínas truncadas o de otro modo modificadas. Las proteínas híbridas se caracterizan por una nueva combinación de dominios proteicos, (véase, por ejemplo, documento WO 021015701). Ejemplos adicionales de dichas toxinas o plantas genéticamente modificadas capaces de sintetizar dichas toxinas se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 374 753, WO 93/007278, WO 95/34656, EP-A 427 529, EP-A 451 878, WO 03/018810 y WO 03/052073. En general, los métodos para producir dichas plantas genéticamente modificadas son conocidos por el experto en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones anteriormente mencionadas. Estas proteínas insecticidas contenidas en las plantas genéticamente modificadas le brindan a las plantas que producen estas proteínas protección contra plagas dañinas de ciertos grupos taxonómicos de artrópodos, en particular escarabajos (Coleópteros), moscas (Dípteros) y mariposas y polillas (Lepidópteros), y nemátodos parasitarios de plantas (Nemátodos).

El término "plantas cultivadas" también incluye plantas que son, gracias al uso de técnicas de ADN recombinante, capaces de sintetizar una o más proteínas para aumentar la resistencia o tolerancia de dichas plantas a patógenos bacterianos, virales o fúngicos. Los ejemplos de dichas proteínas son las denominadas "proteínas relacionadas con

la patogenia" (proteínas PR, véase, por ejemplo, EP-A 0 392 225), genes resistentes a las enfermedades de las plantas (por ejemplo, cultivares de papa que expresan genes resistentes que actúan contra Phytophthora infestans derivado de la papa silvestre mexicana Solanum bulbocastanum) o T4-lisozima (por ejemplo, cultivares de papa capaces de sintetizar estas proteínas con mayor resistencia a bacterias, tales como Erwinia amylvora). En general, los métodos para producir dichas plantas genéticamente modificadas son conocidos por el experto en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente. El término "plantas cultivadas" también incluye plantas que se deben al uso de técnicas de ADN recombinante, capaces de sintetizar una o más proteínas para aumentar la productividad (por ejemplo, producción de biomasa, rendimiento del grano, contenido de almidón, contenido de aceite o contenido de proteína), tolerancia a sequía, salinidad u otros factores ambientales que limitan el crecimiento, o la tolerancia a plagas y patógenos fúngicos, bacterianos o virales de aquellas plantas.

10

15

30

35

40

45

50

55

El término "plantas cultivadas" también incluye plantas que contienen, gracias al uso de técnicas de ADN recombinante, una cantidad modificada de sustancias de contenido o nuevas sustancias de contenido, específicamente para mejorar la nutrición humana o animal, por ejemplo, cultivos oleosos que producen ácidos grasos omega-3 de cadena larga que mejoran la salud o ácidos grasos omega-9 insaturados (por ejemplo, colza Nexera®).

El término "plantas cultivadas" también incluye plantas que contienen, por el uso de técnicas de ADN recombinante, una cantidad modificada de sustancias de contenido o nuevas sustancias de contenido, específicamente para mejorar la producción de materias primas, por ejemplo, papas que producen mayor cantidad de amilopectina (por ejemplo, papa Amflora®).

En general, "cantidad plaguicidamente efectiva" significa la cantidad de ingrediente activo (en la presente, del compuesto de la fórmula (I)), necesario para lograr un efecto considerable sobre el crecimiento, que incluye los efectos de necrosis, muerte, retraso, prevención y eliminación, destrucción o, de otro modo, reducir la aparición y actividad del organismo objetivo. La cantidad plaguicidamente efectiva puede variar de acuerdo con los distintos compuestos/composiciones utilizados en la invención. Una cantidad plaguicidamente efectiva de las composiciones también variará de acuerdo con las condiciones predominantes, tales como el efecto y duración plaguicida deseada, clima, especies objetivo, locus, modo de aplicación y similares.

En el caso del tratamiento del suelo o la aplicación a los lugares o nidos donde habitan las plagas, la cantidad de ingrediente activo varía de desde 0.0001 a 500 g por 100 m², preferiblemente desde 0.001 a 20 g por 100 m².

Los índices de aplicación habituales en la protección de materiales son, por ejemplo, desde 0.01 g a 1000 g de ingrediente activo por m² de material tratado, de forma deseable desde 0.1 g a 50 g por m². Las composiciones insecticidas para uso en la impregnación de materiales normalmente contienen desde 0.001 a 95% en peso, preferiblemente desde 0.1 a 45% en peso, y más preferiblemente desde 1 a 25% en peso de por lo menos un repelente y/o insecticida.

Para uso en tratar plantas de cultivo, la tasa de aplicación de los ingredientes activos de su invención puede estar en el rango de 0.1 g a 4000 g por hectárea, de forma deseable desde 25 g a 600 g por hectárea, más de forma deseable desde 50 g a 500 g por hectárea.

Los compuestos de la fórmula (I) son efectivos mediante contacto (a través del suelo, vidrio, pared, mosquitero, alfombra, partes de plantas o partes de animales) y mediante ingestión (cebo o parte de planta).

Los compuestos de la invención también se pueden aplicar contra plagas de insectos que no son propias de cultivos, tales como hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos o cucarachas. Para utilizar contra las plagas que no son propias de cultivos, los compuestos de la fórmula (I) se utilizan, preferiblemente, en una composición de cebo.

El cebo puede ser una preparación líquida, sólida o semisólida (por ejemplo, un gel). Los cebos sólidos pueden adoptar distintas formas adecuadas para la aplicación respectiva, por ejemplo, gránulos, bloques, palillos o discos. Los cebos líquidos se pueden colocar en distintos dispositivos para garantizar una correcta aplicación, por ejemplo, recipientes abiertos, dispositivos de pulverización, fuentes de gotitas o fuentes de evaporación. Los geles pueden tener como base matrices acuosas o aceitosas y se pueden formular de acuerdo con necesidades particulares en términos de adhesividad, retención de humedad o características de estacionamiento.

El cebo empleado en la composición es un producto que es suficientemente atractivo como para incitar insectos, tales como hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos, etc. o cucarachas a que lo coman. El atractivo también se puede manipular utilizando estimulantes alimenticios o feromonas sexuales. Los estimulantes alimenticios se eligen, por ejemplo, pero no exclusivamente, de proteínas animales y/o vegetales (harina de carne, de pescado o de sangre, partes de insectos, yema de huevo), de grasas y aceites de origen animal y/o vegetal, o de mono, oligo o poliorganosacáridos, especialmente de sacarosa, lactosa, fructosa, dextrosa, glucosa, almidón, pectina o incluso melazas o miel. Las partes de frutas frescas o en descomposición, los cultivos, las plantas, los animales, los insectos o sus partes específicas también pueden servir como estimulante alimenticio. Se sabe que las feromonas sexuales son más específicas de insectos. Las feromonas específicas se describen en la literatura y son conocidas por aquellos expertos en la técnica.

Para utilizar en las composiciones de cebo, el contenido típico de ingredientes activos es de 0.001% en peso a 15% en peso, preferiblemente, de 0.001% en peso a 5% en peso de ingredientes activos. Las formulaciones de los compuestos de la fórmula (I), tales como aerosoles (por ejemplo, en latas pulverizadoras), pulverizaciones oleosas o pulverizaciones por bombeo, son muy adecuadas para que el usuario no profesional pueda controlar plagas, tales como moscas, pulgas, garrapatas, mosquitos o cucarachas. Preferiblemente, las recetas de aerosol están compuestas por el ingrediente activo, solventes, tales como alcoholes inferiores (por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol), cetonas (por ejemplo, acetona, metiletilcetona), hidrocarburos de parafina (por ejemplo, querosenos) cuya ebullición varía de aproximadamente 50 a 250°C, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno, agua, adicionalmente auxiliares, tales como emulsificadores, como monooleato de sorbitol, etoxilato de oleilo que tiene 3-7 mol de óxido de etileno, etoxilato de alcohol graso, aceites perfumados, tales como aceites etéreos, ésteres de ácidos grasos medios con alcoholes inferiores, compuestos aromáticos de carbonilo, si correspondiese estabilizadores, tales como benzoato de sodio, surfactantes anfóteros, epóxidos inferiores, ortoformiato de trietilo y, de ser necesario, propulsores, tales como propano, butano, nitrógeno, aire comprimido, dimetiléter, dióxido de carbono, óxido nitroso o mezclas de los mismos gases.

Las formulaciones de pulverización oleosa difieren de las recetas de aerosol en que no se utilizan propulsores.

10

15

20

25

30

35

Para uso en composiciones de pulverización, el contenido del ingrediente activo es de 0.001 a 80% en peso, preferiblemente, de 0.01 a 50% en peso y, con mayor preferencia, de 0.01 a 15% en peso.

Los compuestos de la fórmula (I) y sus respectivas composiciones también se pueden utilizar en espirales contra mosquitos y de fumigación, cartuchos de humo, placas vaporizadoras o vaporizadores a largo plazo y también en papeles contra polillas, almohadillas contra polillas u otros sistemas vaporizadores independientes del calor.

Los métodos para controlar enfermedades infecciosas transmitidas por insectos (por ejemplo, malaria, dengue y fiebre amarilla, filariasis linfática y leishmaniasis) con compuestos de la fórmula (I) y sus respectivas composiciones también comprenden el tratamiento de superficies de cabañas y casas, pulverización de aire e impregnación de cortinas, tiendas, vestimenta, mosquiteros, trampas para mosca tse-tse o similares. Las composiciones insecticidas para la aplicación a fibras, telas, telidos, tramados, material de telido o láminas y lonas comprenden, preferiblemente, una mezcla que incluye el insecticida, opcionalmente un repelente y por lo menos un aglutinante. Los repelentes adecuados son, por ejemplo, N,N-dietil-meta-toluamida (DEET), N,N-dietilfenilacetamida (DEPA), 1-(3-ciclohexan-1il-carboni1)- 2-metilpiperina, lactona del ácido (2-hidroximetilciclohexil) acético, 2-etil-1,3-hexandiol, indalona, metilneodecanamida (MNDA), un piretroide que no se utiliza para el control de insectos, tal como {(+/-)-3-alil-2-metil-4-oxociclopent-2-(+)-enil-(+)-trans-crisantemato (Esbiotrina), un repelente derivado o idéntico a extractos vegetales, tal como limoneno, eugenol, (+)-Eucamalol (I)(-,)-1-epi-eucamalol o extractos crudos de plantas provenientes de plantas como Eucalyptus maculata, Vitex rotundifolia, Cymbopogan martinii, Cymbopogan citratus (limoncillo), Cymopogan nartdus (citronela). Los aglutinantes adecuados se seleccionan, por ejemplo, de polímeros y copolímeros de ésteres vinílicos de ácidos alifáticos (tales como acetato de vinilo y versatato de vinilo), ésteres acrílicos y metacrílicos de alcoholes, tales como acrilato de butilo, 2-etilhexilacrilato y acrilato de metilo, hidrocarburos mono- y dietilénicamente insaturados, tales como estireno, y dienos alifáticos, tales como butadieno.

En general, la impregnación de cortinas y mosquiteros se realiza mediante la inmersión del material textil en emulsiones o dispersiones del insecticida o su pulverización en los mosquiteros.

Los compuestos de la fórmula (I) y sus composiciones se pueden utilizar para proteger materiales de madera tales como árboles, cercas, durmientes, etc. y construcciones tales como casas, letrinas exteriores, fábricas, y también materiales de construcción, muebles, cueros, fibras, artículos de vinilo, cableados y alambres eléctricos, etc. contra hormigas y/o termitas, y para evitar que las hormigas y termitas dañen cultivos o seres humanos (por ejemplo, cuando las plagas invaden casas e instalaciones públicas). Los compuestos de la fórmula (I) se aplican no solo a la superficie del suelo circundante o al suelo subterráneo, a fin de proteger los materiales de madera, sino que también se pueden aplicar a artículos de madera, tales como superficies de cemento subterráneo, postes huecos, vigas, maderas terciadas, muebles, etc., artículos de madera, tales como planchas de aglomerado, semiaglomerados, etc. y artículos de vinilo, tales como cableados eléctricos recubiertos, láminas de vinilo, material termoaislante, tal como espumas de estireno, etc. En el caso de aplicación contra hormigas que dañan cultivos o seres humanos, el controlador de hormigas de la presente invención se aplica a los cultivos o al suelo circundante, o se aplica directamente a los hormigueros o similares.

Los compuestos de la fórmula (I) son adecuados para el tratamiento de semillas, con el fin de proteger la semilla de la plaga de insectos, en particular, de plagas de insectos que viven en el suelo, y las raíces y los brotes resultantes de la planta de las plagas que viven en el suelo y de los insectos foliares.

Los compuestos de la fórmula (I) son particularmente útiles para la protección de las semillas de las plagas que viven en el suelo, y las raíces y los brotes resultantes de la planta de las plagas que viven en el suelo y de los insectos foliares. Se prefiere la protección de las raíces y de los brotes resultantes de la planta. Se prefiere en mayor medida la protección de los brotes resultantes de la planta contra insectos incisivos y chupadores; la protección contra áfidos es la más preferida.

Por lo tanto, la presente invención comprende un método para la protección de semillas contra insectos, en particular, contra insectos que habitan en el suelo, y para protección de las raíces y de los brotes de la plántula

contra insectos, en particular, contra insectos foliares y del suelo, en donde dicho método comprende poner en contacto las semillas antes de la siembra y/o después de la pregerminación con un compuesto de la fórmula general (1) o sal del mismo. Particularmente, se prefiere un método mediante el cual se protegen las raíces y los brotes de la planta, con mayor preferencia, un método mediante el cual se protegen los brotes de las plantas contra los insectos incisivos y chupadores, aún más preferiblemente, un método mediante el cual se protegen los brotes de las plantas de los áfidos.

El término semilla abarca todo tipo de semillas y propágulos de plantas, que incluyen, entre otros, semillas verdaderas, partes de semillas, chupones, cormos, bulbos, frutas, tubérculos, granos, esquejes, brotes cortados y similares, y en una realización preferida, significa semillas verdaderas.

10 El término tratamiento de semillas comprende todas las técnicas adecuadas conocidas en la técnica para el tratamiento de semillas, tales como recubrimiento, revestimiento, espolvoreo, impregnado y peleteo de semillas.

La presente invención también comprende semillas recubiertas con o que contienen el compuesto de la fórmula (I). En general, el término "recubierto y/o que contiene" significa que el ingrediente activo se encuentra, principalmente, en la superficie del producto de propagación al momento de la aplicación, aunque una parte mayor o menor del ingrediente puede penetrar en el producto de propagación, dependiendo del método de aplicación. Cuando el producto de propagación se (re)planta, puede absorber el ingrediente activo.

Las semillas adecuadas son semillas de cereales, cultivos de raíz, cultivos oleosos, vegetales, especias, ornamentales, por ejemplo, semilla de trigo duro y otro tipo de trigo, cebada, avena, centeno, maíz (maíz forrajero y maíz azucarero /maíz dulce y de campo), soja, cultivos oleosos, crucíferas, algodón, girasol, banana, arroz, colza oleaginosa, nabo, remolacha azucarera, remolacha forrajera, berenjena, papas, pasto, césped, turf, pasto forrajero, tomate, puerro, zapallo/calabaza, repollo, lechuga iceberg, pimiento, pepino, melón, especies de Brassica, melón, poroto, arveja, ajo, cebolla, zanahoria, plantas tuberosas tales como papa, caña de azúcar, tabaco, vid, petunia, geranio/pelargonio, pensamientos y balsaminas.

Adicionalmente, el compuesto de la fórmula (I) también se puede utilizar para el tratamiento de semillas de plantas, que son tolerantes a la acción de herbicidas, fungicidas o insecticidas debido a métodos de reproducción, que incluyen métodos de ingeniería genética.

Por ejemplo, el compuesto de la fórmula (I) se puede utilizar para el tratamiento de semillas de plantas, que son resistentes a los herbicidas del grupo que consiste en sulfonilureas, imidazolinonas, glufosinatoamonio o glifosato-isopropilamonio y sustancias activas análogas (véanse, por ejemplo, documentos EP-A-0242236, EP-A-242246) (WO 92100377) (EPA- 0257993, patente estadounidense No. 5,013,659) o en plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo, algodón, con la capacidad de producir toxinas Bacillus thuringiensis (toxinas Bt) que vuelven a las plantas resistentes a determinadas plagas (documentos EP-A-0142924, EP-A-0193259)

Adicionalmente, el compuesto de la fórmula (I) también se pueden utilizar para el tratamiento de semillas de plantas, que tienen características modificadas en comparación con las plantas existentes, que se pueden generar, por ejemplo, mediante métodos de reproducción tradicionales y/o la generación de mutantes, o mediante procedimientos recombinantes). Por ejemplo, se han descrito varios casos de modificaciones recombinantes de plantas de cultivo a fin de modificar el almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo, documentos WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806) o de plantas de cultivo transgénicas que tienen una composición modificada de ácidos grasos (WO 91/13972).

40 La aplicación del compuesto de la fórmula (I) para el tratamiento de semillas se realiza mediante pulverización o espolvoreo de las semillas antes de la siembra de las plantas y antes del surgimiento de las plantas. Las composiciones que son especialmente útiles para el tratamiento de semillas son, por ejemplo:

A Concentrados solubles (SL, LS)

D Emulsiones (EW, EO, ES)

45 E Suspensiones (SC, OD, FS)

15

20

25

30

35

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

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

H Formulaciones de gel (GF)

I Polvos que se pueden convertir en polvillos (DP, DS)

Las formulaciones convencionales para el tratamiento de semillas incluyen, por ejemplo, concentrados fluidos FS, soluciones LS, polvos para tratamiento seco DS, polvos dispersables en agua para tratamiento con suspensiones WS, polvos hidrosolubles SS y emulsiones ES y EC y formulaciones en gel GF. Estas formulaciones se pueden aplicar diluidas o no diluidas a la semilla. La aplicación a las semillas se realiza antes de la siembra, ya sea en forma directa sobre las semillas o después de la pregerminación de estas.

55 En una realización preferida, se utiliza una formulación FS para el tratamiento de semillas. Normalmente, una formulación FS puede comprender 1-800 g/l de ingrediente activo, 1-200 g/l de surfactante, de 0 a 200 g/l de agente

anticongelante, de 0 a 400 g/l de aglutinante, de 0 a 200 g/l de un pigmento y hasta 1 litro de un solvente, preferiblemente, agua.

Usualmente, las formulaciones FS especialmente preferidas de los compuestos de la fórmula (I) para el tratamiento de semillas comprenden de 0.1 a 80% en peso (de 1 a 800 g/l) de ingrediente activo, de 0.1 a 20% en peso (de 1 a 200 g/l) de por lo menos un surfactante, por ejemplo, de 0.05 a 5% en peso de un humectante y de 0.5 a 15% en peso de un agente dispersante, hasta 20% en peso, por ejemplo, de 5 a 20 % de un agente anticongelante, de 0 a 15% en peso, por ejemplo, de 1 a 15% en peso de un pigmento y/o una tintura, de 0 a 40% en peso, por ejemplo, de 1 a 40% en peso de un aglutinante (agente de pegajosidad/adhesión), opcionalmente hasta 5% en peso, por ejemplo, de 0.1 a 5% en peso de un espesante, opcionalmente de 0.1 a 2% de un agente antiespuma y, opcionalmente, un conservante, tal como un biocida, antioxidante o similar, por ejemplo, en una cantidad de 0.01 a 1% en peso y un agente de relleno/vehículo hasta 100% en peso.

Las formulaciones para el tratamiento de semillas también pueden contener aglutinantes y, opcionalmente, colorantes.

Se pueden agregar aglutinantes para mejorar la adhesión de los materiales activos en las semillas después del tratamiento. Los aglutinantes adecuados son homo- y copolímeros de óxidos de alquileno, tales como óxido de etileno u óxido de propileno, polivinilacetato, polivinilalcoholes, polivinilpirrolidonas y copolímeros de los mismos, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, homo- y copolímeros acrílicos, polietilenaminas, polietilenamidas y polietileniminas, polisacáridos como celulosas, tilosa y almidón, homo- y copolímeros de poliolefina, tales como copolímeros de olefina/anhídrido maleico, poliuretanos, poliésteres, homo- y copolímeros de poliestireno.

Opcionalmente, también se pueden incluir colorantes en la formulación. Los colorantes o las tinturas adecuadas para formulaciones para el tratamiento de semillas Rodamina B, C.I. Pigmento rojo 112, C.I. Solvente rojo 1, pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:1, pigmento azul 80, pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 13, pigmento rojo 112, pigmento rojo 48:2, pigmento rojo 48: 1, pigmento rojo 57: 1, pigmento rojo 53: 1, pigmento naranja 43, pigmento naranja 34, pigmento naranja 5, pigmento verde 36, pigmento verde 7, pigmento blanco 6, pigmento marrón 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 51, rojo ácido 52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo ácido 23, rojo básico 10, rojo básico 108.

Ejemplos de un agente gelificante es carragenina (Satiagel®).

10

30

40

50

55

En el tratamiento de semillas, las tasas de aplicación de los compuestos I generalmente varían de 0.1 g a 10 kg por 100 kg de semillas, preferiblemente, de 1 g a 5 kg por 100 kg de semillas, con más preferiblemente de 1 g a 1000 g por 100 kg de semillas y, en particular, de 1 g a 200 g por 100 kg de semilla. Por lo tanto, la invención también se refiere a semillas que comprenden un compuesto de la fórmula (I) o una sal de I útil en la agricultura, como se define aquí. En general, la cantidad de compuesto I o su sal útil en la agricultura varía de 0.1 g a 10 kg por 100 kg de semillas, preferiblemente de 1 g a 5 kg por 100 kg de semillas, en particular, de 1 g a 1000 g por 100 kg de semillas. Para cultivos específicos, tales como la lechuga, la tasa puede ser mayor.

En particular, los compuestos de la fórmula (I) o los enantiómeros o sales veterinarias aceptables de estos, también son apropiados para combatir parásitos en y sobre animales.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención también es proporcionar nuevos métodos para controlar parásitos en y sobre animales. Otro objeto de la invención es proporcionar plaguicidas más seguros para animales. Otro objeto de la invención también es proporcionar plaguicidas para animales que se pueden utilizar en dosis más bajas que los plaguicidas existentes. Y otro objeto de la invención es proporcionar plaguicidas para animales que proporcionan un prolongado control residual de los parásitos.

La invención también se refiere a composiciones que contienen una cantidad parasiticidamente efectiva de compuestos de la fórmula (I), o los enantiómeros o sales veterinariamente aceptables y un portador aceptable para combatir parásitos en y sobre animales.

La presente invención también proporciona un método para tratar, controlar, prevenir y proteger los animales contra la infestación e infección por parásitos, que comprende aplicar o administrar de manera oral, tópica o parenteral a los animales una cantidad parasíticamente efectiva de un compuesto de la fórmula (I) o los enantiómeros o sales veterinariamente aceptables o una composición que los comprende.

La invención también proporciona un proceso para la preparación de una composición para tratar, controlar, prevenir o proteger los animales contra la infestación o infección por parásitos, que comprende una cantidad parasíticamente efectiva de un compuesto de la fórmula (I) o los enantiómeros o las sales veterinariamente aceptables o una composición que los comprende.

La actividad de los compuestos contra las plagas agrícolas no quiere decir que sean adecuados para controlar endoparásitos ni ectoparásitos en animales, lo que requiere, por ejemplo, dosis bajas, no eméticas, en el caso de la aplicación oral, compatibilidad metabólica con el animal, baja toxicidad y un manejo seguro.

Sorprendentemente, se ha descubierto que los compuestos de la fórmula (I) son adecuados para combatir endo- y ectoparásitos en y sobre animales.

Los compuestos de la fórmula (I) o los enantiómeros o sales veterinariamente aceptables y las composiciones que los comprenden se utilizan, preferiblemente, para controlar y prevenir infestaciones e infecciones en animales, que incluyen animales de sangre caliente (incluso seres humanos) y peces. Por ejemplo, son adecuados para controlar y prevenir infestaciones e infecciones en mamíferos, tales como ganado bovino, ovejas, cerdos, camellos, ciervos, caballos, puercos, aves de corral, conejos, cabras, perros y gatos, búfalo de agua, burros, ciervos y renos en barbecho, y también en animales con pelaje, tales como visones, chinchillas y mapaches, aves, tales como gallinas, gansos, pavos y patos, y peces, tales como peces de agua dulce y salada, tales como truchas, carpas y anguilas.

Los compuestos de la fórmula (I) o los enantiómeros o las sales veterinariamente aceptables y las composiciones que los comprenden se utilizan, preferiblemente, para controlar y prevenir infestaciones e infecciones en animales domésticos, tales como perros o gatos.

Las infestaciones en animales de sangre caliente y peces incluyen, entre otras, piojos, piojos picadores, garrapatas, tábano nasal, melófago, moscas picadoras, moscas muscoides, moscas, larvas miasicas voladoras, niguas, jején, mosquitos y pulgas.

Los compuestos de la fórmula (I) o los enantiómeros o sales veterinariamente aceptables y las composiciones que los comprenden son adecuados para el control sistémico y/o no sistémico de ectoparásitos y/o endoparásitos. Son activos en todos o algunos estadios del desarrollo.

Los compuestos de la fórmula (I) son especialmente útiles para combatir ectoparásitos.

Los compuestos de la fórmula (I) son especialmente útiles para combatir parásitos de los siguientes órdenes y especies (por ejemplo, como se detalló anteriormente en las plagas objetivo si no se detalla explícitamente en la presente), respectivamente:

pulgas (Siphonaptera);

5

10

20

30

35

cucarachas (Blattaria - Blattodea);

moscas, mosquitos (Díptera);

piojos (Phthiraptera);

25 garrapatas y ácaros parásitos (Parasitiformes) de aracnoidea;

Actinedida (Prostigmata) y Acaridida (Astigmata);

Chinches (Heteroptérida):

Anoplurida, por ejemplo, Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp. y Solenopotes spp; Mallophagida (subórdenes Arnblycerina y Ischnocerina), por ejemplo, Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Trichodectes spp., y Felicola spp; Nemátodos redondos, por ejemplo, tricocéfalos y triquinosis (Trichosyringida), por ejemplo Trichinellidae (Trichinella spp.), (Trichuridae) Trichuris spp., Capillaria spp; Rhabditida, por ejemplo, Rhabditis spp, Strongyloides spp., Helicephalobus spp, Strongylida, por ejemplo, Strongylus spp., Ancylostoma spp., Necator americanus, Bunostomum spp. (Anquilostoma), Trichostrongylus spp., Haemonchus contortus, Ostertagia spp., Cooperia spp., Nematodirus spp., Dictyocaulus spp., Cyathostoma spp., Oesophagostomum spp., Stephanurus dentatus, Ollulanus spp., Chabertia spp., Stephanurus dentatus, Syngamus trachea, Ancylostoma spp., Uncinaria spp., Globocephalus spp., Necator spp., Metastrongylus spp., Muellerius capillaris, Protostrongylus spp., Angiostrongylus spp., Parelaphostrongylus spp., Aleurostrongylus abstrusus y Dioctophyma renale:

gusanos redondos intestinales (Ascaridida), por ejemplo, Ascaris lumbricoides, Ascaris suum, Ascaridia galli,
40 Parascaris equorum, Enterobius vermicularis (oxiuros), Toxocara canis, Toxascaris leonine, Skrjabinema spp. y
Oxyuris equi, Camallanida, por ejemplo, Dracunculus medinensis (gusano de Guinea)

Spirurida, por ejemplo, Thelazia spp. Wuchereria spp., Brugia spp., Onchocerca spp., Dirofilari spp.a, Dipetalonema spp., Setaria spp., Elaeophora spp., Spirocerca lupi y Habronerna spp., Gusanos de cabeza espinosa (Acanthocephala), por ejemplo, Acanthocephalus spp., Macracanthorhynchus hirudinaceus y Oncicola spp.

45 Planarias (Platihelmintos):

Trematodos (Trematodo), por ejemplo, Faciola spp., Fascioloides magna, Paragonimus spp., Dicrocoelium spp., Fasciolopsis buski, Clonorchis sinensis, Schistosoma spp., Trichobilharzia spp., Alaria alata, Paragonimus spp. y Nanocyetes spp,

Cercómeromorfa, en particular, Cestoda (gusanos acintados), por ejemplo, Diphyllobothrium spp., Tenia spp., Echinococcus spp., Dipylidium caninum, Multiceps spp., Hymenolepis spp., Mesocestoides spp., Vampirolepis spp., Moniezia spp., Anoplocephala spp., Sirometra spp., Anoplocephala spp. y Hymenolepis spp.

Los compuestos de la fórmula (I) y composiciones que los contienen son particularmente útiles para controlar plagas de los órdenes Díptera, Siphonaptera e Ixodida.

ES 2 639 487 T3

Más aún, se prefiere especialmente el uso de los compuestos de la fórmula (I) y las composiciones que los contienen para combatir mosquitos.

El uso de los compuestos de la fórmula I y composiciones que los contienen para combatir moscas es una realización preferida de la presente invención.

5 Adicionalmente, se prefiere especialmente el uso de los compuestos de la fórmula (I) y las composiciones que los contienen para combatir pulgas.

El uso de los compuestos de la fórmula (I) y composiciones que los contienen para combatir garrapatas es una realización preferida de la presente invención.

Los compuestos de la fórmula (I) también son especialmente útiles para combatir endoparásitos (nemátodos redondos, gusanos de cabeza espinosa y planarias).

10

25

30

35

40

45

55

La administración se puede realizar tanto de manera profiláctica como terapéutica. La administración de los componentes activos se realiza de manera directa o en forma de preparaciones adecuadas, de manera oral, tópica/dérmica o parenteral. El término componentes activos, como se utilizó anteriormente, significa que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (I) y, eventualmente, compuestos activos adicionales.

Para la administración oral a animales de sangre caliente, los compuestos de la fórmula (I) se pueden formular como alimentos para animales, premezclas de alimentos para animales, concentrados de alimentos para animales, píldoras, soluciones, pastas, suspensiones, enjuagues, geles, comprimidos, bolos y cápsulas. Adicionalmente, los compuestos de la fórmula (I) se les pueden administrar a los animales en su agua de beber. Para administración oral, la forma de dosificación elegida debe proporcionarle al animal de 0.01 mg/kg a 100 mg/kg del peso corporal del animal por día del compuesto de la fórmula (I), preferiblemente, de 0.5 mg/kg a 100 mg/kg del peso corporal del animal por día.

Alternativamente, los compuestos de la fórmula (I) pueden ser administrados a los animales de manera parenteral, por ejemplo, mediante inyección intrarruminal, intramuscular, intravenosa o subcutánea. Los compuestos de la fórmula (I) se pueden dispersar o disolver en un portador aceptable desde el punto de vista fisiológico para la inyección subcutánea. Alternativamente, los compuestos de la fórmula (I) se pueden formular en un implante para la administración subcutánea. Adicionalmente, el compuesto de la fórmula (I) puede ser administrado de manera transdérmica a los animales. Para la administración parenteral, la forma de dosificación elegida debe proporcionar al animal de 0.01 mg/kg a 100 mg/kg de peso corporal del animal por día del compuesto de la fórmula (I).

Los compuestos de la fórmula (I) también se pueden aplicar de manera tópica a los animales en forma de inmersiones, polvos, polvillos, collares, medallones, pulverizaciones, champús, formulaciones para aplicar en el lugar o para verter y pomadas o emulsiones de agua en aceite o de aceite en agua. Para la aplicación tópica, las inmersiones y pulverizaciones habitualmente contienen de 0.5 ppm a 5.000 ppm y, preferiblemente, de 1 ppm a 3.000 ppm del compuesto de la fórmula (I). Adicionalmente, los compuestos de la fórmula (I) se pueden formular como etiquetas para orejas de animales, particularmente, cuadrúpedos, tales como ganado bovino y ovino. Las preparaciones adecuadas son:

- Soluciones, tales como soluciones orales, concentrados para administración oral luego de dilución, soluciones para utilizar sobre piel o en cavidades corporales, formulaciones para verter, geles;
- Emulsiones y suspensiones para administración oral O dérmica; preparaciones semisólidas;
- Formulaciones en las cuales el componente activo se procesa en una base de pomada o en una base de emulsión de aceite en agua o de agua en aceite;
- Preparaciones sólidas, tales como polvos, premezclas o concentrados, gránulos, glóbulos, comprimidos, bolos, cápsulas; aerosoles e inhaladores, y artículos de diferentes formas que contienen el componente activo. Las composiciones adecuadas para la inyección se preparan disolviendo el ingrediente activo en un solvente adecuado y, opcionalmente, agregar otros ingredientes, tales como ácidos, bases, sales reguladores, conservantes y solubilizantes. Las soluciones se filtran y se rellenan estériles.

Los solventes adecuados son solventes fisiológicamente tolerables, tales como agua, alcanoles, tales como etanol, butanol, alcohol bencílico, glicerol, propilenglicol, polietilenglicol, N-metilpirrolidona, 2-pirrolidona y mezclas de los mismos. Los componentes activos se pueden disolver opcionalmente en aceites vegetales o sintéticos fisiológicamente tolerables, que son adecuados para inyección.

50 Los solubilizantes adecuados son solventes que promueven la disolución del componente activo en el solvente principal o evitan su precipitación. Ejemplos son polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico, aceite de ricino polioxietilado y éster de sorbitán polioxietilado.

Los conservantes adecuados son alcohol bencílico, triclorobutanol, ésteres de ácido p-hidroxibenzoico y n-butanol.

Las soluciones orales se administran directamente. Los concentrados se administran de manera oral luego de la dilución previa a la concentración de uso. Las soluciones orales y concentrados se preparan de acuerdo con el estado de la técnica y como se describió anteriormente para las soluciones de inyección, sin que sea necesario utilizar procedimientos estériles.

Las soluciones para utilizar en la piel se aplican por goteo, por dispersión, por frotación, por esparcimiento o pulverización.

Las soluciones para utilizar sobre la piel se preparan de acuerdo con el estado de la técnica y como se describió anteriormente para las soluciones inyectables, sin que sea necesario utilizar procedimientos estériles.

En general, "cantidad parasíticamente efectiva" significa la cantidad de ingrediente activo necesaria para lograr un efecto considerable sobre el crecimiento, incluso los efectos de necrosis, muerte, retraso, prevención y eliminación, destrucción o, de otro modo, reducir la aparición y actividad del organismo objetivo. La cantidad parasíticamente efectiva puede variar de acuerdo con los distintos compuestos/composiciones utilizados en la invención. Una cantidad parasíticamente efectiva de las composiciones también variará de acuerdo con las condiciones predominantes, tales como el efecto y la duración parasiticida deseada, las especies objetivo, el modo de aplicación y similares.

Las composiciones que se pueden utilizar en la invención pueden comprender, generalmente, de alrededor de 0.001 a 95% del compuesto de la fórmula (I).

Generalmente, es ventajoso aplicar los compuestos de la fórmula (I) en cantidades totales de 0.5 mg/kg a 100 mg/kg por dia, preferiblemente, de 1 mg/kg a 50 mg/kg por día.

Las preparaciones listas para uso contienen los compuestos que actúan contra parásitos, preferiblemente, ectoparásitos, en concentraciones de 10 ppm a 80% en peso, preferiblemente, de 0.1 a 65% en peso, más preferiblemente, de 1 a 50% en peso, con máxima preferencia, de 5 a 40% en peso.

Las preparaciones que se diluyen antes de utilizarlas contienen los compuestos que actúan contra ectoparásitos en concentraciones de 0.5 a 90% en peso, preferiblemente, de 1 a 50% en peso.

Adicionalmente, las preparaciones comprenden los compuestos de la fórmula (I) contra endoparásitos en concentraciones de 10 ppm a 2% en peso, preferiblemente, de 0.05 a 0.9% en peso, con muy particular preferencia, de 0.005 a 0.25% en peso.

En una realización preferida de la presente invención, las composiciones que comprenden los compuestos de la fórmula (I) se aplican de manera dérmica/tópica.

En una realización preferida adicional, la aplicación tópica se realiza en forma de artículos de diferentes formas que contienen el compuesto, tales como collares, medallones, orejas, bandas para fijar a partes del cuerpo, y láminas y tiras adhesivas.

Generalmente, es ventajoso aplicar formulaciones sólidas que liberan los compuestos de la fórmula (I) en cantidades totales de 10 mg/kg a 300 mg/kg, preferiblemente, de 20 mg/kg a 200 mg/kg, con maxima preferencia, de 25 mg/kg a 160 mg/kg del peso corporal del animal tratado en el curso de tres semanas.

Para la preparación de los artículos de diferentes formas, se utilizan plásticos flexibles y termoplásticos, así como elastómeros y elastómeros termoplásticos. Los plásticos y elastómeros adecuados son resinas de polivinilo, poliuretano, poliacrilato, resinas de epoxi, celulosa, derivados de celulosa, poliamidas y poliésteres que son suficientemente compatibles con los compuestos de la fórmula (I). Una lista detallada de plásticos y elastómeros, así como de procedimientos de preparación para los artículos con forma, se da, por ejemplo, en el documento WO 03/086075.

La presente invención se ilustra en mayor detalle mediante los siguientes ejemplos sin imponer ninguna limitación a estos

S. Ejemplos de síntesis

15

20

25

35

40

45

Ejemplo 1: Síntesis S1:

2-[6-Cloro-3-piridil]-3H-5a-aza-2a-azoniaacenaftileno, 4,5-dihidro-3,5-dioxo-4-fenil-, sal interna:

Etapa 1: 2-(6-cloro-3-piridil)-1H-pirrolo[2,3-b]piridina

1.56 g (10 mmol) de 1-(6-cloro-3-piridinil)-1-etanona se disolvió en 5 ml de THF y 2 eq. de una solución de sodio hexametildisilazano en THF se agregó bajo argón y se agitó durante 5 minutos. 0.43 g (2.5 mmol) de 2-amino-3-bromopiridina junto con 0.29 g (0.5 mmol) de Pd(dba)₂ se disolvieron en 5 ml de THF y se agregaron. Después de cinco minutos más de agitación, 0.29 g (1 mmol) de se agregó tetrafluoro borato de tri-tert-butilfospina y la mezcla se mantuvo bajo reflujo gentil durante 3 d. Después de adición de acetato de etilo los residuos sólidos se filtraron y la solución se extrajo con agua y se secó sobre sulfato de magnesio. Después de retiro del solvente, el residuo se tomó en cloruro de metileno y se filtró. Este produjo 63 mg del producto deseado, que se utilizó en la siguiente etapa.

Etapa 2: 2-[6-Cloro-3-piridil]-3H-5a-aza-2a-azoniaacenaftileno, 4,5-dihidro-3,5-dioxo-4-fenil-, sal interna

El producto de la etapa 1 (63 mg, 0.27 mmol) y bis(2,4,6-triclorofenil) 2-fenilpropanodioato (250 mg, 0.46 mmol) se tomó en bromobenceno (5 ml) y se calentó a 185°C durante diez minutos. El solvente se eliminó para dar el material crudo. La purificación mediante cromatografía de columna proporciona el producto puro (17 mg, rendimiento: 17 %).

 1H RMN (400 MHz, D6-DMSO): δ 9.21 (d, 1H), 8.88 (d, 1H), 8.72 (s, 1H), 8.19 (d, 1H), 7.92 (t, 1H), 7.63-7.18 (m, 7H).

Por lo general, los compuestos se pueden caracterizar, por ejemplo, mediante cromatografía líquida de alto rendimiento/espectroscopia de masa combinadas (HPLC/MS), mediante ¹H-RMN y/o mediante sus puntos de fusión.

Condiciones:

5

20

30

Columna 1 de HPLC analítica: Columna RP-18 Chromolith Speed ROD de Merck KgaA (Alemania). Elución: acetonitrilo + 0.1% de ácido trifluoroacético (TFA) 1 agua + 0.1% de ácido trifluoroacético (TFA) en una relación de 5:95 a 95:5 en 5 minutos a 40°C.

r.t. = tiempo de retención de HPLC (temperatura ambiente) en minutos; m/z de los picos [M+H]+, [M+Na]+ o [M+K]+. Columna 2 de HPLC analítica: Phenomenex Kinetex 1.7 µm XBC₁8 100A; 50 x 2.1 mm

Elución: A: acetonitrilo + 0.1% de ácido trifluoroacético (TFA)/agua + 0.1% de ácido trifluoroacético (TFA) en una relación de 5:95 a 95:1.5 en 5 minutos a 50°C.

25 Método de MS: ES1 positivo.

 1 H-RMN, respectivamente, 13 C-RMN: Las señales se caracterizan por desplazamiento químico δ (ppm) vs. tetrametilsilano, respectivamente, CDCl $_3$ para 13C-RMN, por su multiplicidad y su integral (número relativo de átomos de hidrógeno determinados). Las siguientes abreviaturas se utilizan para caracterizar la multiplicidad de señales: m = multiplete, q = cuartete, t = triplete, d = doblete y s = singulete. La constante del acoplamiento (J) se expresa en Hertz (Hz).

Ejemplos de compuestos adicionales de la presente invención se prepararon de manera análoga a los métodos de síntesis descritos anteriormente, y la siguiente tabla ilustra, sin que ello implica ninguna limitación a estos, ejemplos de compuestos de la fórmula (I), que incluye sus datos de caracterización correspondientes:

N°	Fórmula	Caracterización ¹ H-RMN y/o HPLC/MS
		Δ (ppm); J (Hz)
C-1	CI	LC-MS RT 0,966 min m/z 374,1 H-RMN (DMSO/ppm) 9.25(d, 1H), 8.90(d, 1H), 8.70(s, 1H), 8.20(dd, 1H), 7.95(t, 1H), 7.65(d, 1H), 7.60(d, 2H), 7.35(d, 1H), 7.30(d, 2H), 7.15(t, 1H)

N°	Fórmula	Caracterización ¹ H-RMN y/o HPLC/MS
		Δ (ppm); J (Hz)
C-2	O N N S CI	LC-MS RT 0,706 min m/z 386,1 H-RMN (DMSO/ppm/400 MHz) 7.66-7.58(m, 2H), 7.24(q, 2H), 7.10-7.09(m, 1H), 5.94-5.88(m, 1H), 4.22-4.13(m, 1H), 3.84-3.77(m, 1H), 3.58-3.56(m, 1H), 3, 45-3.25(m, 2H), 2.45-2.40(m, 2H), 2.32-2.29(m, 2H), 2.13-2.10(m, 1H)
C-3	S N	LC/MS RT 0,697min m/z 386,1 H-NMR(CDCl3/ppm/400MHz) 7.68(d,2H),7.60(s,1H),7.36(t,2H),7.21 (t,1H),5.99(d,1H),4.23(q,1H),3.72-3.68(m,1H),3.57-3.54(m,1H),2.93-2.88(q,1H),2.50(q,1H),2.42-2.39(m,2H),1.99-1.87(m,1H),1.59(q,1H)
C-4	S CI	LC/MS RT 0,706 min m/z 386,1 H-RMN (DMSO/ppm/400 MHz) 7.66-7.58(m, 2H), 7.24(q, 2H), 7.21-7.09(m, 1H), 5.94-5.88(m, 1H), 4.22-4.13(m, 1H), 3.84-3.77(m, 1H), 3.58-3.57(m, 1H), 3.45-3.25(m, 2H), 2.60-2.40(m, 2H), 2.32-2.29(m, 2H), 2.13-1.99(m, 1H)

N°	Fórmula	Caracterización ¹ H-RMN y/o HPLC/MS
		Δ (ppm); J (Hz)
C-5	,CI	LC-MS RT 1,128 min m/z 442,5 H-RMN (CDCl3/ppm)
		9.35(d, 1H), 8.65(s, 1H), 8.60(d, 1H), 8.10(dd, 1H), 8.00(s, 1H), 7.85(t, 1H), 7.80(t, 1H), 7.50(d, 2H), 7.40(d, 1H), 7.00(s, 1H)
	Ė	
C-6	CI S	LC/MS RT 0, 792 min m/z 400, 1 H-RMN (DMSO/ppm/400 MHz) 7.63(q, 2H), 7.25(q, 2H), 7.11(q, 1H), 6.14(s, 1H), 4.82-4.79(m, 1H), 4.14-4.09(m, 1H), 3.77-3.74(m, 1H), 3.35-3.25-(m, 1H), 3.10-2.99(m, 1H), 2.4 0-2.15(m, 3H), 2.06-2.02(m, 1H), 1.83-1.54(m, 3H)
C-7		H-RMN (MeOD/ppm/400 MHz) 7.572(s, 1H), 7.47(d, 2H), 7.29(t, 2H), 7.15(t, 1 H), 6.41(s, 1H), 4.57(q, 1H), 3.64-3.56(m, 5H), 2.56(d(1H), 2.45-2.43(m, 1H), 2.26-2.21(m, 1H), 2.09 -2.08(m, 1H)

N°	Fórmula	Caracterización ¹ H-RMN y/o HPLC/MS
		Δ (ppm); J (Hz)
C-8	O _N N	LC-MS RT 0,734 m/z 396,0 H-RMN (CDCl3/ppm/400 MHz) 9.46(d, 1H), 7.90(d, 1H), 7.76(d, 2H), 7.39(t, 2 H), 7.35(t, 1H), 7.33(s, 1H), 7.27(t, 1H), 6.69(s, 1H), 3.24-3.16(m,
	S CI	2H), 2.64-2.57(m, 1H), 2.38-2.29(m, 1H)
C-9	F_F	m/z=464,3 g/mol Rt=1,137 min
	F	
	S	
C-10	CI	m/z=466,1 g/mol Rt=1,219 min
	O CI	
	Ň	

N°	Fórmula	Caracterización ¹ H-RMN y/o HPLC/MS
		Δ (ppm); J (Hz)
C-11		m/z=425,8 g/mol Rt=0,937 min
C-12		m/z=468,8 g/mol Rt=1,076 min
C-13	Z Z O L L L	m/z=468,8 g/mol Rt=1,006 min

N°	Fórmula	Caracterización ¹ H-RMN y/o HPLC/MS
		Δ (ppm); J (Hz)
C-14		m/z=431,2 g/mol Rt=0,808 min
C-15	S N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	m/z=454, 8 g/mol Rt=0, 959 min
C-16		m/z=454,8 g/mol Rt=1,025 min

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

Condiciones generales: A menos que se especifique lo contrario, la mayoría de las soluciones de prueba se preparan como sigue:

El compuesto activo se disuelve en la concentración deseada en una mezcla de 1:1 (vol:vol) de agua destilada:acetona. La solución de prueba se prepara el día de uso.

En general, las soluciones de prueba se prepararon a concentraciones de 2500 ppm, 1000 ppm, 500 ppm, 300 ppm, 100 ppm y 30 ppm (p/vol).

Picudo del algodonero (Anthonomus grandis)

5

10

25

30

35

50

Para evaluar el control del picudo del algodonero (Anthonomus grandis), la unidad de prueba consistió en placas de microtitulación de 96 pozos que contenían una dieta para insectos y 5-10 huevos de A. grandis.

Los compuestos se formularon con una solución que contenía 75% v/v de agua y 25% v/v de DMSO. Sobre la dieta para insectos, se pulverizaron diferentes concentraciones de los compuestos formulados a 5 µl, utilizando un microatomizador hecho a medida, con dos réplicas.

Después de aplicación, se incubaron las placas de microtitulación a alrededor de 25 ± 1°C y alrededor de 75 ± 5% de humedad relativa durante 5 días. Luego, se evaluó visualmente la mortalidad de los huevos y de las larvas.

En esta prueba, los compuestos C-7 y C-8 a 2500 ppm mostraron más del 75% de mortalidad en comparación con controles no tratados.

Áfido verde del durazno (Myzus persicae)

Para evaluar el control del áfido verde del durazno (Myzus persicae) con medios sistémicos, la unidad de prueba consistió en placas de microtitulación con 96 pozos, que contenían una dieta artificial líquida debajo de una membrana artificial.

Los compuestos se formularon con una solución que contenía 75% v/v de agua y 25% v/v de DMSO. Con una pipeta hecha a medida, se colocaron diferentes concentraciones de los compuestos formulados en la dieta de los áfidos, con dos réplicas.

Después de aplicación, se colocaron 5-8 áfidos adultos en la membrana artificial dentro de los pozos de las placas de microtitulación. Luego, se permitió que los áfidos succionaran la dieta tratada de los áfidos y se incubaron a alrededor de 23 ± 1°C y con alrededor de 50 ± 5% de humedad relativa durante 3 días. Luego, se incubaron visualmente la mortalidad y la fecundidad de los áfidos.

En esta prueba, los compuestos C-2, C-6, C-3, C-7, C-4, C-8, C-9 y C-11 a 2500 ppm mostraron más del 75% de mortalidad en comparación con los controles sin tratar.

Tisanópteros de orquídea (dichromothrips corbetti)

Los adultos de Dichromothrips corbetti utilizados para el bioensayo se obtuvieron de una colonia mantenida continuamente bajo condiciones de laboratorio. Para los propósitos del ensayo, el compuesto de prueba se diluye en una mezcla 1:1 de acetona:agua (vol:vol), más 0.01 % vol/vol de surfactante Alkamuls® EL 620. La potencia de cada compuesto contra los tisanópteros se evaluó con una técnica de inmersión floral. Se utilizaron placas de Petri de plástico como arenas de prueba. Todos los pétalos de cada flor de orquídea intacta individual se sumergieron en solución de tratamiento y se dejaron secar. Las flores tratadas se colocaron en diferentes placas de Petri junto con alrededor de 20 tisanópteros adultos. Las placas de Petri se cubrieron con tapas. Todas las arenas de prueba se mantuvieron bajo condiciones de luz continua y a una temperatura de alrededor de 28°C mientras dura el ensayo. Después de 3 días, se contó la cantidad de tisanópteros vivos en cada flor y en las paredes internas de cada placa

Despues de 3 días, se conto la cantidad de tisanopteros vivos en cada flor y en las paredes internas de cada placa de Petri. El porcentaje de mortalidad se registró 72 horas después del tratamiento.

En esta prueba, los compuestos C-2, C-6, C-3, C-7, C-4 y C-8 a 500 ppm mostraron más del 75% de mortalidad en comparación con los controles sin tratar.

Cigarra verde del arroz (Nephotettix virescens)

Las plántulas de arroz se limpiaron y se lavaron 24 horas antes de pulverizarlas. Los compuestos activos se formularon en 50:50 de acetona:agua (vol:vol), y se agregó 0.1 % vol/vol de surfactante (EL 620). Las plántulas de arroz en macetas se pulverizaron con 5 ml de solución de prueba, se secaron al aire, se colocaron en cajas y se inocularon con 10 adultos. Las plantas de arroz tratadas se mantuvieron a alrededor de 28-29°C y con una humedad relativa de alrededor de 50-60%. El porcentaje de mortalidad se registró luego de 72 horas.

45 En esta prueba, los compuestos C-2, C-6, C-3, C-7, C-4 y C-8 a 500 ppm mostraron más del 75% de mortalidad en comparación con los controles sin tratar.

Saltamontes marrón del arroz (Nilaparvata lugens)

Las plántulas de arroz se limpiaron y se lavaron 24 horas antes de pulverizarlas. Los compuestos activos se formularon en 50:50 de acetona:agua (vol:vol), y se agregó 0.1 % vol/vol de surfactante (EL 620). Las plántulas de arroz en macetas se pulverizaron con 5 ml de solución de prueba, se secaron al aire, se colocaron en cajas y se inocularon con 10 adultos. Las plantas de arroz tratadas se mantuvieron a alrededor de 28-29°C y con una humedad relativa de alrededor de 50- 60%. El porcentaje de mortalidad se registró luego de 72 horas.

En esta prueba, los compuestos C-2, C-3, C-6, C-7 y C-8 a 500 ppm mostraron más del 75% de mortalidad en comparación con los controles sin tratar.

Gusano del tabaco (Heliothis virescens)

Para evaluar el control del gusano del tabaco (Heliothis virescens), la unidad de prueba consistió en placas de microtitulación de 96 pozos que contenían una dieta para insectos y 15-25 huevos de H. virescens.

Los compuestos se formularon utilizando una solución que contenía 75% v/v de agua y 25% v/v de DMSO. Sobre la dieta para insectos, se pulverizaron diferentes concentraciones de los compuestos formulados a 10 µl, utilizando un microatomizador hecho a medida, con dos réplicas.

Después de la aplicación, se incubaron las placas de microtitulación a alrededor de $28 \pm 1^{\circ}$ C y alrededor de $80 \pm 5\%$ de humedad relativa durante 5 días. Luego, se evaluó visualmente la mortalidad de los huevos y de las larvas.

En esta prueba, los compuestos C-8, C-9, C-10 y C-11 a 2500 ppm mostraron más del 75% de mortalidad en comparación con los controles sin tratar.

Áfido de la arveja (Megoura viciae)

5

10

20

Para evaluar el control del áfido de la arveja (Megoura viciae) mediante el contacto o con medios sistémicos, la unidad de prueba consistió en placas de microtitulación de 24 pozos que contenían discos de hojas de habas.

Los compuestos se formularon con una solución que contenía 75% v/v de agua y 25% v/v de DMSO. Sobre los discos de hoja se pulverizaron diferentes concentraciones de los compuestos formulados a 2.5 µl, utilizando un microatomizador hecho a medida, con dos réplicas.

Después de aplicación, los discos de hoja se secaron al aire, y se colocaron 5-8 áfidos adultos en los discos de hoja dentro de los pozos de las placas de microtitulación. Luego, se permitió que los áfidos succionaran los discos de hojas tratadas y se incubaron a alrededor de 23 ± 1°C y a alrededor de 50 ± 5% de humedad relativa durante 5 días. Luego, se incubaron visualmente la mortalidad y la fecundidad de los áfidos.

En esta prueba, los compuestos C-2, C-6, C-3, C-7, C-8, C-9, C-10 y C-11 a 2500 ppm mostraron más del 75% de mortalidad en comparación con los controles sin tratar.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de pirimidinio sustituido de la fórmula (I)

$$R^{1} \xrightarrow{A^{2}} N \xrightarrow{X} Z \xrightarrow{R^{2}} R^{2}$$

$$R^{1} \xrightarrow{A^{2}} N \xrightarrow{A^{1}} Y \xrightarrow{Y^{1}} (I)$$

en la que

30

35

40

45

5 X, Y son cada uno independientemente O o S;

Z es un enlace directo, O, $S(O)_m$, NR^b , $C(R^aR^{aa})O$, $C(=X^1)$, $C(=X^1)Y^1$, o $Y^1C(=X^1)$;

X1 es O, S, o NRb;

Y1 es O, S, o NRc;

A es C o N y, en la que los dos nitrógenos del anillo de pirimidinio tomados juntos con el átomo de carbono del enlace contiguo y con A, A¹, y A² que se representa en la fórmula (I), forman un sistema de anillos bicíclicos de ocho a catorce miembros que se sustituye mediante por lo menos un R¹ que no es H, y en el que cada miembro del anillo restante del sistema de anillos bicíclicos se selecciona de átomos de carbono y hasta 4 heteroátomos independientemente seleccionados de hasta 2 O, hasta 2 S, y hasta 3 N(R°)_p en cada anillo, en el que los miembros del anillo del átomo de azufre se seleccionan independientemente de S(=O)_m, en el que cada anillo se puede sustituir parcial o completamente por R¹; o dos grupos R¹ geminálmente unidos juntos pueden formar un grupo seleccionado de =O, =S, =CR^bR°, =NR°, =NOR°, y =NNR°R°;

 A^1 , A^2 son cada uno independientemente C, CR^1 , O, S, o NR^1 , con la condición de que R^1 no sea halógeno o CN en NR^1 :

R¹ es cada uno independientemente H, halógeno, CN, alquilo C₁-C₂, alquenilo C₂-C₂, alquinilo C₂-C₂, cicloalquilo C₃-C₁0, alquilcicloalquilo C₄-C₁0, cicloalquilalquilo C₄-C₁0, cicloalquilcicloalquilo C₆-C₁4, alquilcicloalquilalquilo C₅-C₁0, o cicloalquenilo C₃-C₆, en los que los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos, parcialmente, o completamente sustituidos con R², o R¹ pueden formar un anillo de tres a diez miembros carbo o heterocíclico o un sistema de anillos de siete a once miembros, cuyo anillo o sistema de anillos puede ser saturado, parcialmente insaturado, o aromático, y cuyo anillo o sistema de anillos puede contener 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N(R²)p, O, y S, en los que S se puede oxidar, y en el que el anillo o sistema de anillos carbo o heterocíclico puede ser no sustituido, parcialmente, o completamente sustituido por R²;

 $R^{a} \ es \ cada \ uno \ independientemente \ halógeno, \ alquilo \ C_{1}\text{-}C_{6}, \ haloalquilo \ C_{1}\text{-}C_{6}, \ alcoxi \ C_{1}\text{-}C_{6}, \ haloalcoxi \ C_{1}\text{-}C_{6}, \ alquenilo \ C_{2}\text{-}C_{4}, \ diquenilo \ C_{2}\text{-}C_{2}\text{-}C_{2}\text{-}C_{2}\text{-}C_{2}\text{-}C_{2}\text{-}C_{2}\text{-}C_{2}\text{-}C_{2}\text{-}C_{2$

 $R^{1aa} \ es \ cada \ uno \ independientemente \ halógeno, \ alquilo \ C_1\text{-}C_6, \ haloalquilo \ C_1\text{-}C_6, \ haloalcoxi \ C_1\text{-}C_1, \ haloalcoxi \ C$

 R^b es cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , haloalquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 o un anillo carbo- o heterocíclico saturado, o parcialmente insaturado o aromático de tres a seis miembros, que puede contener 1 a 3 heteroátomos seleccionados de $N(R^c)_p$, O, y S, en los que S se puede oxidar y cuyo anillo carbo- o heterocíclico se puede sustituir parcial o completamente por R^{aa} ;

Raa es cada uno independientemente halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆;

 R^c es cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_4 , alquilcarbonilo C_1 - C_4 , cicloalquilo C_1 - C_6 , o un anillo carbo- o heterocíclico saturado, o parcialmente insaturado o aromático de tres a seis miembros, que puede contener 1 a 3 heteroátomos seleccionados de $N(R^{aa})_p$, O y S, en los que S se puede oxidar y en los que el anillo carbo- o heterocíclico se puede sustituir parcial o completamente por R^{aa} :

en el que dos grupos geminálmente unidos R^bR^b, R^cR^b o R^cR^c juntos con el átomo al cual se unen, pueden formar un anillo carbo- o heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de 3, 4, 5, 6, o 7 miembros, que puede contener 1 a 2 heteroátomos o grupos de heteroátomos seleccionados de N, O, S, NO, SO y SO₂ y en los que el anillo carbo- o heterocíclico se puede sustituir parcial o completamente por R³;

10 R^d es cada uno independientemente hidrógeno, fenilo, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₈, o alcoxialquilo C₁-C₆, en el que los grupos mencionados anteriormente se pueden sustituir por uno o más halógenos;

 R^e es cada uno independientemente, alquilo C_1 - C_4 , haloalquilo C_1 - C_4 , alquilcarbonilo C_1 - C_4 , cicloalquilo C_1 - C_6 , o un anillo carbo- o heterocíclico saturado, o parcialmente insaturado o aromático de tres a seis miembros, que puede contener 1 a 3 heteroátomos seleccionados de $N(R^{aa})_p$, O y S, en los que S se puede oxidar y en los que el anillo carbo- o heterocíclico se puede sustituir parcial o completamente por R^{aa} :

n es 0, 1 o 2;

5

15

m es 0, 1, o 2;

p es 0 o 1;

R² es H, halógeno, CN, alquilo C₁-C8, alquenilo C₂-C8, alquinilo C₂-C8, cicloalquilo C₃-C10, alquilcicloalquilo C₄-C10, cicloalquilalquilo C₄-C10, cicloalquilalquilo C₄-C10, cicloalquilalquilo C₄-C10, cicloalquilalquilo C₃-C6, en los que los grupos mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos, parcialmente, o completamente sustituidos con R²a, o R² pueden formar un anillo de tres a diez miembros carbo o heterocíclico o un sistema de anillos de siete a once miembros, cuyo anillo o sistema de anillos puede ser saturado, parcialmente insaturado, o aromático, y cuyo anillo o sistema de anillos puede contener 1 a 4 heteroátomos seleccionados de N(R°)p, O, y S, en los que S se puede oxidar, y en los que el anillo o sistema de anillos carbo o heterocíclico puede ser no sustituido, parcialmente, o completamente sustituido por R²a;

con la condición de que si R² es halógeno o CN, entonces Z es un enlace directo;

- R^{2a} es cada uno independientemente halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, CN, OR^c, NR^bR^c, NO₂, C(=O)(O)_pR^c, OC(=O)(O)_pR^e, C(=O)NR^bR^c, OC(=O)NR^bR^c, OC(=O)NR^bR^c, NR^bC(=O)(O)_pR^e, NR^bC(=O)NR^bR^c, C(=S)NR^bR^c, S(O)_mR^b, SO₂NR^bR^c, OSO₂R^c, OSO₂R^c, OSO₂NR^bR^c, NR^bSO₂R^c, NR^bSO₂NR^bR^c, S(=O)_o(=NR^b)_qR^c, SO₂NR^b(=O)NR^bR^c, P(=X²)R^bR^c, OP(=X²)(O_pR^c)R^b, OP(=X²)(OR^c)₂, N=CR^bR^c, NR^bN=CR^bR^c, NR^bNR^bR^c, NR^bNR^bR^c, NR^bC(=S)NR^bR^c, NR^bC(=NR^b)NR^bR^c, NR^bNR^bC(=X²)NR^bR^c, NR^bNR^bSO₂NR^bR^c, N=S(=O)_pR^cR^c, o un anillo carbo- o heterocíclico saturado, o parcialmente insaturado o aromático de tres a seis miembros, que puede contener 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N-(R^c)_p, O, y S, en los que S se puede oxidar, y en los que los grupos mencionados anteriormente y el anillo carbo- o heterocíclico se puede sustituir parcial o completamente por R^{2aa}; o dos grupos geminálmente unidos R^{2a} juntos pueden formar un grupo seleccionado de =O, =S, =CR^bR^c, =NG^c, =NOR^c, y =NNR^cR^c;
- R^{2aa} es cada uno independientemente halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, CN, OR^c, NR^bR^c, NO₂, C(=O)(O)_pR^c, OC(=O)(O)_pR^e, C(=O)NR^bR^c, OC(=O)NR^bR^c, NR^bC(=O)NR^bR^c, NR^bC(=O)NR^bR^c, C(=S)NR^bR^c, S(O)_mR^b, SO₂NR^bR^c, OSO₂R^c, OSO₂NR^bR^c, NR^bSO₂R^c, NR^bSO₂NR^bR^c, SF₅, OCN, SCN, Si(R^d)₃, C(=N(O)_pR^b)R^b, C(=NNR^bR^c)R^b, C(=NN(C(=O)O_pR^c)R^b)R^b, ON=CR^bR^c, ONR^bR^c, S(=O)_o(=NR^b)_qR^c, SO₂NR^b(=O)NR^bR^c, P(=X²)R^bR^c, OP(=X²)(O_pR^c)R^b, OP(=X²)(OR^c)₂, N=CR^bR^c, NR^bN=CR^bR^c, NR^bNR^bR^c, NR^bNR^bSO₂NR^bR^c, NR^bNR^bSO₂NR^bR^c, ON=S(=O)_pR^cR^c, o dos grupos geminálmente unidos R^{2aa} juntos pueden formar un grupo seleccionado de =O, =S, =CR^bR^c, =NR^c, =NOR^c, y =NNR^cR^c;
- $R^3 \ \text{es cada uno independientemente halógeno, alquilo} \ C_1\text{-}C_6, \ \text{haloalquilo} \ C_1\text{-}C_6, \ \text{alcoxi} \ C_1\text{-}C_6, \ \text{haloalcoxi} \ C_1\text{-}C_6, \ \text{alquenilo} \ C_2\text{-}C_4, \ \text{alquinilo} \ C_2\text{-}C_4, \ \text{cicloalquilo} \ C_3\text{-}C_6, \ \text{CN}, \ \text{OR}^c, \ \text{NR}^b\text{R}^c, \ \text{NO}_2, \ \text{C}(=\text{O})(\text{O})_p\text{R}^c, \ \text{OC}(=\text{O})(\text{O})_p\text{R}^e, \ \text{C}(=\text{O})\text{NR}^b\text{R}^c, \ \text{OC}(=\text{O})\text{NR}^b\text{R}^c, \ \text{OC}(=\text{O})\text{NR}^b\text{R}^c, \ \text{OS}_2\text{R}^c, \ \text{OS}_2\text{R}^c, \ \text{OS}_2\text{R}^c, \ \text{OS}_2\text{R}^c, \ \text{OS}_2\text{NR}^b\text{R}^c, \ \text{OP}(=\text{X}^2)(\text{O}_p\text{R}^c)\text{R}^b, \ \text{OP}(=\text{X}^2)(\text{O}_p\text{R}^c)\text{R}^b, \ \text{OP}(=\text{X}^2)(\text{OR}^c)_2, \ \text{N}=\text{CR}^b\text{R}^c, \ \text{NR}^b\text{NR}^b\text{SO}_2\text{NR}^b\text{R}^c, \ \text{NR}^b\text{NR}^b\text{SO}_2\text{NR}^b\text{R}^c, \ \text{OR}^c, \ \text{NR}^b\text{NR}^b\text{SO}_2\text{NR}^b\text{R}^c, \ \text{OR}^c, \ \text{NR}^b\text{NR}^b\text{SO}_2\text{NR}^b\text{R}^c, \ \text{OR}^c, \ \text{NR}^b\text{NR}^b\text{SO}_2\text{NR}^b\text{R}^c, \ \text{OR}^c, \ \text{NR}^b\text{NR}^c, \ \text{NR}^b\text{NR}^b\text{SO}_2\text{NR}^b\text{R}^c, \ \text{OR}^c, \ \text{NR}^b\text{NR}^c, \ \text{NR}^b\text{NR}$

y/o estereoisómeros o sales o tautómeros o N-óxidos veterinaria o agrícolamente aceptables de los mismos.

2. Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en los que A es C o N, y en los que los dos nitrógenos del anillo de pirimidinio tomados juntos con el átomo de carbono del enlace contiguo, y con A, A¹, y A²

que se representan en la fórmula (I), forman un sistema de anillos bicíclicos de nueve a diez miembros que es un sistema de anillos de cinco a seis miembros, en los que cada miembro del anillo restante del sistema de anillo bicíclicos se selecciona de átomos de carbono y hasta 3 heteroátomos independientemente seleccionados de hasta 2 O, hasta 2 S, y hasta 3 $N(R^c)_p$ en cada anillo, en los que los miembros del anillo del átomo de azufre se seleccionan independientemente de $S(=O)_m$, en los que cada anillo se puede sustituir parcial o completamente por R^1 ; o dos grupos R^1 geminálmente unidos juntos pueden formar un grupo seleccionado de E^1 0, E^2 1, E^3 2, E^3 3, E^3 4, E^3 5, E^3 6, E^3 6, E^3 7, E^3 8, E^3 8, E^3 9, E^3 9,

5

15

20

3. Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en los que A es C, y en los que A, A¹, A² y el anillo de pirimidinio forman un sistema de anillos tricíclicos seleccionados de las fórmulas (II-1) a (II-7):

$$R^{1} \xrightarrow{Z} R^{2}$$

$$R^{1} \xrightarrow{Z} R^{2}$$

$$R^{1} \xrightarrow{R^{1}}$$

$$(II-2)$$

$$R^{1} \xrightarrow{R^{1}}$$

$$R^{2} \xrightarrow{R^{2}}$$

$$R^{2} \xrightarrow{R^{1}}$$

$$R^{2} \xrightarrow{$$

4. Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que por lo menos un R¹ que no es hidrógeno es el sustituyente del átomo de carbono adyacente a un nitrógeno del anillo pirimidinio, y en el que R¹ es alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, o un anillo carbo o heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de cinco o seis miembros, cuyo anillo puede contener 1 a 2 heteroátomos independientemente seleccionados de N(Rc)p, O y S, y en los que los grupos mencionados anteriormente se pueden sustituir con hasta 2 Rª.

5. Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que R^1 es un anillo heterocíclico saturado, parcialmente insaturado o aromático de cinco o seis miembros, cuyo anillo puede contener 1 a 2 heteroátomos independientemente seleccionados de $N(R^c)_p$, O y S, y cuyo anillo se puede sustituir por hasta 2 R^a , en la que R^a es halógeno, haloalquilo C_1 - C_6 , haloalcoxi C_1 - C_6 , OR^c , fenilo, o piridilo, que se puede sustituir por halógeno, haloalquilo OR^c 0 haloalcoxi OR^c 1.

6. Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que R¹ se selecciona de las estructuras mencionadas a continuación D-2, D-9, D-22, D25, D28, D-29 y D-54:

en las que

Ra es halógeno o haloalquilo C₁-C₄,

n es 0, 1 o 2, y dondequiera que se utilice en una estructura, lo siguiente:

denota el enlace para A en la fórmula (I).

- 7. Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que X e Y son O.
 - 8. Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en los que

Z es un enlace directo, y

- R² es un anillo carbo o heterocíclico de de seis miembros, cuyo anillo puede ser no sustituido, parcialmente, o completamente sustituido por R^{2a}, y en el que R^{2a} es halógeno, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, OR^c, C(=O)OR^c, C(=O)NR^bR^c, fenilo, o piridilo, cuyos grupos se pueden sustituir por halógeno, haloalquilo C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆.
 - 9. Los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con reivindicaciones 3 y 6, en los que

X, Y son cada uno O;

A es C, y en los que A, A¹, A² y el anillo de pirimidinio forman un sistema de anillos tricíclicos de la fórmula (II-1), (II-15 2) o (II-3);

R¹ es D-2, D-9 o D-25;

R² es fenilo que se puede sustituir por halógeno, haloalquilo C₁-C₆ o haloalcoxi C₁-C₆.

Z es un enlace directo;

Ra es Cl, Br, F, o CF₃.

35

40

45

- 20 10. Una composición que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y por lo menos un portador líquido y/o sólido inerte.
 - 11. Una composición agrícola para combatir plagas animales que comprende por lo menos un compuesto de la fórmula (I) como se define en una cualquiera de la reivindicación 1 a 9 y por lo menos un portador líquido y/o sólido inerte aceptable y, si se desea, por lo menos un surfactante.
- 25 12. Un método para proteger cultivos, plantas, material de propagación de plantas y/o plantas en crecimiento del ataque o infestación por plagas invertebradas que comprende poner en contacto o tratar los cultivos, plantas, material de propagación de plantas y plantas en crecimiento, o suelo, material, superficie, espacio, área o agua en la que se almacenan los cultivos, plantas, material de propagación de plantas o se hace crecer la planta con una cantidad plaguicidamente efectiva de por lo menos un compuesto de la fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o con una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11.
 - 13. Un método no terapéutico para combatir, controlar, prevenir o proteger contra infestación o infección por plagas invertebradas, cuyo método comprende poner en contacto dicha plaga o su suministro de alimento, hábitat o criaderos con una cantidad plaguicidamente efectiva de por lo menos un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, o una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11
 - 14. Un método no terapéutico para tratar animales infestados o infectados por parásitos o prevenir que los animales contraigan infestación o infección por parásitos o proteger los animales contra infestación o infección por parásitos que comprende administrar tópicamente o aplicar a los animales una cantidad parasíticamente efectiva de un compuesto como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
 - 15. Semilla que comprende un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, o los enantiómeros, diastereómeros o sales de los mismos, en una cantidad de 0.1 g a 10 kg por 100 kg de semilla.
 - 16. El uso de los compuestos de la fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para proteger plantas en crecimiento o material de propagación de plantas del ataque o infestación por plagas invertebradas.
 - 17. Los compuestos como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para uso en el tratamiento de animales infestados o infectados por parásitos, o en la prevención de que los animales contraigan infestacción o infección por parásitos o en la protección de animales contra infestación o infección por parásitos.