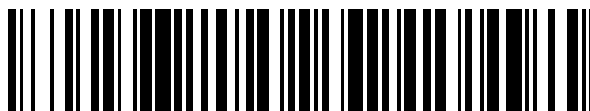


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 543**

51 Int. Cl.:

C07D 471/04 (2006.01)

A01N 43/56 (2006.01)

A61K 31/4439 (2006.01)

A61P 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2013 PCT/EP2013/059430**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13174645**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2013 E 13721700 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2855474**

54 Título: **Compuestos de N-tio-antranilamida y su uso como pesticidas**

30 Prioridad:

24.05.2012 US 201261651050 P

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

27.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KÖRBER, KARSTEN;
WACH, JEAN-YVES;
KAISER, FLORIAN;
VON DEYN, WOLFGANG;
BANDUR, NINA GERTRUD;
DICKHAUT, JOACHIM;
NARINE, ARUN;
CULBERTSON, DEBORAH L.;
NEESE, PAUL;
GUNJIMA, KOSHI;
DAVID, MICHAEL y
BRAUN, FRANZ JOSEF**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

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

ES 2 656 543 T3

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

DESCRIPCIÓN

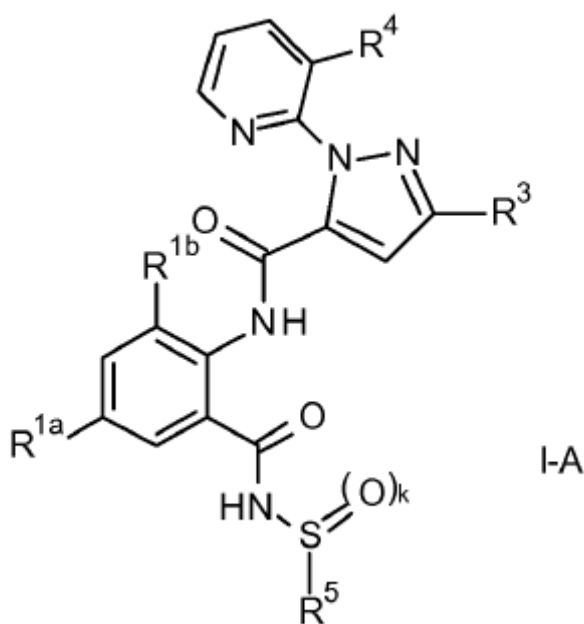
Compuestos de N-tio-antranilamida y su uso como pesticidas

5 La presente invención se refiere a compuestos de N-tio-antranilamida y a los estereoisómeros, N-óxidos, tautómeros y sales de los mismos y a composiciones que los comprenden. La invención también se refiere al uso de los compuestos de N-tio-antranilamida o de las composiciones que comprenden tales compuestos para combatir plagas de invertebrados. Adicionalmente, la invención se refiere a procedimientos de aplicación de dichos compuestos.

10 Las plagas de invertebrados y en particular los insectos, artrópodos y nemátodos destruyen los cultivos en crecimiento y cosechados y atacan las estructuras de vivienda y comerciales de madera, causando así grandes pérdidas económicas al suministro de alimentos y a la propiedad. Aunque se conoce una gran cantidad de agentes pesticidas, debido a la capacidad de las plagas objetivo para desarrollar resistencia a dichos agentes, existe una necesidad continua de nuevos agentes para combatir plagas de invertebrados, en particular insectos, arácnidos y nemátodos.

15 Es un objeto de la presente invención proporcionar compuestos adicionales que tengan una alta actividad pesticida contra plagas de invertebrados, en particular contra plagas de insectos. Los compuestos deberían mostrar un amplio espectro de actividad contra un gran número de plagas de invertebrados diferentes, en particular contra insectos, arácnidos y nemátodos difíciles de controlar.

20 Se ha encontrado que los objetivos anteriores se pueden conseguir mediante compuestos de N-tio-antranilamida de fórmula general (IA), como se define a continuación, que incluyen sus estereoisómeros, N-óxidos, tautómeros y sus sales, en particular sus sales agrícola o veterinariamente aceptables. Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a compuestos de N-tioantranilamida de fórmula (I-A),



en la que

R^{1a} y R^{1b} se seleccionan de cloro, bromo, yodo, ciano, alquilo C₁-C₆ que puede estar parcial o completamente halogenado;

25 R³ se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo, yodo, CF₃, CHF₂, OCH₃, OCHF₂;

R⁴ se selecciona de cloro, bromo, yodo, CF₃, CHF₂, metoxi, difluorometoxi;

R⁵ se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butil (sec-butilo), isobutilo, ter-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclopropilpropilo, ciclobutilmetilo, ciclobutiletilo, ciclobutilpropilo;

30 k es 0, 1 o 2;

y los estereoisómeros, N-óxidos, tautómeros y sales agrícola o veterinariamente aceptables de los mismos.

Los compuestos de antranilamida se han descrito en una serie de solicitudes de patente (por ejemplo, WO 01/70671, WO 03/015518, WO 03/024222, WO 2006/000336, WO 2006/068669, WO 2007/043677, WO 2008/130021, WO 03/015519, WO 2004/046129). El documento WO 03/016300 describe una fórmula de antranilamida genérica que abarca compuestos de N-tio-antranilamida. El documento WO 03/016284 describe, entre otros, ciertos compuestos de N-tio-antranilamida, en los que el nitrógeno de la amida del ácido benzoico está sustituido por dos sustituyentes, uno de los cuales puede estar unido a través de un átomo de azufre. El documento WO 2007/006670 describe compuestos de N-tio-antranilamida con un grupo sulfilimina o sulfoximina y su uso como pesticidas, en los que el sustituyente tio es $-S[O]_m-NR^{12}R^{13}$.

5

10 Ninguno de los documentos describe compuestos de N-tio-antranilamida de la presente invención.

La invención se refiere a los compuestos de fórmula (I-A), sus estereoisómeros, N-óxidos, tautómeros y sus sales que son particularmente útiles para controlar plagas de invertebrados, en particular para controlar artrópodos y nemátodos y especialmente insectos. Adicionalmente, la invención se refiere a procedimientos para la síntesis de compuestos según la invención y a compuestos intermedios para la síntesis de compuestos de fórmula (I-A).

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

- una composición agrícola o veterinaria que comprende al menos un compuesto de fórmula (I-A) o un estereoisómero, N-óxido o una sal agrícola o veterinariamente aceptable del mismo, y al menos un portador líquido y/o sólido.

20

- un procedimiento para combatir o controlar plagas de invertebrados, cuyo procedimiento comprende poner en contacto dicha plaga o su suministro de alimentos, hábitat o zonas de cría con una cantidad eficaz como pesticida de al menos un compuesto, compuesto de fórmula (IA) o un estereoisómero, N-óxido o una sal agrícola o veterinariamente aceptable del mismo, o una composición como se define en este documento.

25

- un procedimiento para proteger las plantas en crecimiento del ataque o infestación por plagas de invertebrados, cuyo procedimiento comprende poner en contacto una planta, o suelo o agua en la que la planta está creciendo, con una cantidad eficaz como pesticida de al menos un compuesto, compuesto de fórmula (IA) o un estereoisómero, N-óxido o una sal agrícola o veterinariamente aceptable del mismo, o una composición como se define en este documento.

30

- un procedimiento para la protección del material de propagación de la planta, especialmente semillas, de insectos del suelo y de las raíces y brotes de plántulas de insectos foliares y del suelo que comprende poner en contacto el material de propagación de la planta respectivamente semillas antes de la siembra y/o después de la pregerminación con al menos un compuesto, compuesto de fórmula (IA) o un estereoisómero, N-óxido o una sal agrícola o veterinariamente aceptable del mismo, o una composición como se define en este documento.

35

- semilla que comprende un compuesto de fórmula (I-A) o un estereoisómero, N-óxido o una sal agrícola o veterinariamente aceptable del mismo, en una cantidad de 0.1 g a 10 kg por 100 kg del material de propagación de la planta.

- uso de un compuesto, compuesto de fórmula (I-A) o un estereoisómero, N-óxido o una sal agrícola o veterinariamente aceptable del mismo, o una composición como se define en la reivindicación y para combatir o controlar plagas de invertebrados del grupo de insectos, arácnidos o nemátodos.

40

- uso de un compuesto, compuesto de fórmula (I-A) o un estereoisómero, N-óxido o una sal agrícola o veterinariamente aceptable del mismo, o una composición como se define en la reivindicación y para proteger las plantas en crecimiento del ataque o infestación por plagas de invertebrados.

- uso de un compuesto, compuesto de fórmula (I-A) o un estereoisómero, N-óxido o una sal veterinariamente aceptable del mismo o una composición como se define en este documento para combatir o controlar parásitos invertebrados en y sobre animales.

45

- un procedimiento para tratar a un animal no humano infestado o infectado por parásitos o para evitar que un animal no humano sea infestado o infectado por parásitos o para proteger a un animal no humano contra la infestación o infección por parásitos que comprende la administración por vía oral, tópica o parenteral o la aplicación al animal no humano una cantidad eficaz como parasiticida de un compuesto, compuesto de fórmula (IA) o un estereoisómero, N-óxido o una sal veterinariamente aceptable del mismo o una composición como se define en la reivindicación de este documento.

50

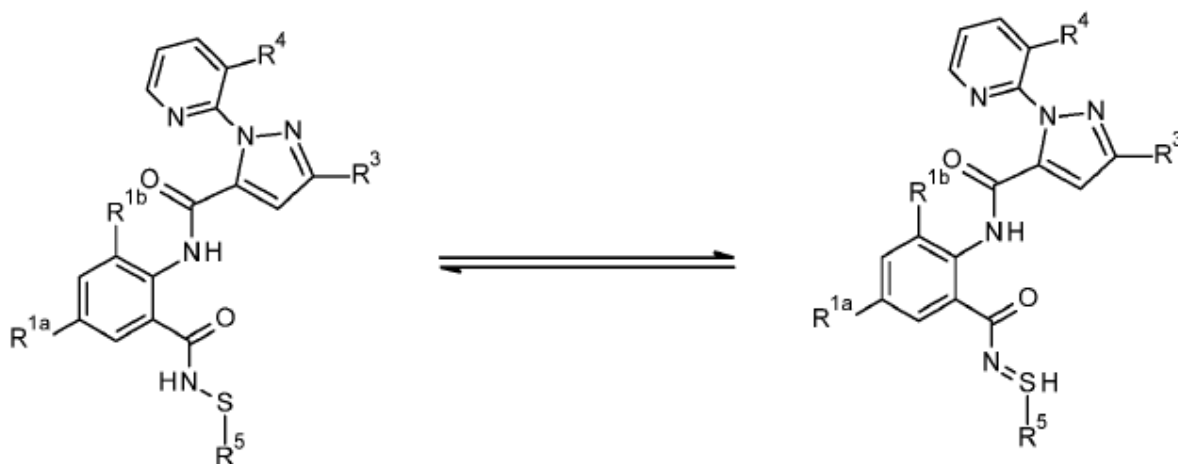
- un compuesto, compuesto de fórmula (I-A) o un estereoisómero, N-óxido o una sal veterinariamente aceptable del mismo para uso como medicamento.

- un compuesto, compuesto de fórmula (I-A) o un estereoisómero, N-óxido o una sal veterinariamente aceptable del mismo para usar en el tratamiento, control, prevención o protección de animales contra la infestación o infección por parásitos.

5 Dependiendo del patrón de sustitución, los compuestos de fórmula (I-A) pueden tener uno o más centros de quiralidad, en cuyo caso están presentes como mezclas de enantiómeros o diastereómeros. La invención proporciona tanto los enantiómeros puros como los diastereómeros puros de los compuestos de fórmula (I-A), y sus mezclas y el uso según la invención de los enantiómeros puros o diastereómeros puros del compuesto de fórmula (I-A) o sus mezclas. Los compuestos apropiados de la fórmula (I-A) también incluyen todos los posibles estereoisómeros geométricos (isómeros cis/trans) y mezclas de los mismos. Los isómeros cis/trans pueden estar
10 presentes con respecto a un alqueno, doble enlace carbono-nitrógeno, doble enlace nitrógeno-azufre o grupo amida. El término "estereoisómero(s)" abarca ambos isómeros ópticos, tales como enantiómeros o diastereómeros, este último existente debido a más de un centro de quiralidad en la molécula, así como a isómeros geométricos (isómeros cis/trans).

15 Los compuestos de fórmula (I-A) pueden estar presentes en forma de sus N-óxidos. El término "N-óxido" incluye cualquier compuesto de la presente invención que tiene al menos un átomo de nitrógeno terciario que se oxida a una unidad estructural de N-óxido. Los N-óxidos de los compuestos (I-A) se pueden preparar en particular oxidando el (los) átomo(s) de nitrógeno del anillo de piridina y/o el anillo de pirazol con un agente oxidante apropiado, como ácidos peroxocarbónicos u otros peróxidos. El experto en el arte sabe si y en qué posiciones los compuestos de la presente invención pueden formar N-óxidos.

20 Dependiendo del patrón de sustitución, los compuestos de fórmula (I-A) pueden estar presentes en forma de sus tautómeros. Por lo tanto, la invención también se refiere a los tautómeros de la fórmula (I-A) y los estereoisómeros, sales y N-óxidos de dichos tautómeros. Por ejemplo, si $k = 0$, los compuestos de fórmula (I-A) pueden estar presentes en las formas tautómeras a continuación.



25 El experto en el arte sabe si y en qué posiciones los compuestos de la presente invención pueden estar presentes como tautómeros.

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

35 Las sales de los compuestos de la presente invención son preferiblemente sales agrícola y veterinariamente aceptables. Se pueden formar según un procedimiento habitual, por ejemplo, haciendo reaccionar el compuesto con un ácido si el compuesto de la presente invención tiene una función básica o haciendo reaccionar el compuesto con una base apropiada si el compuesto de la presente invención tiene una función ácida.

40 Las sales apropiadas agrícolamente aceptables son especialmente las sales de aquellos cationes o las sales de adición de ácido de aquellos ácidos cuyos cationes y aniones, respectivamente, no tienen ningún efecto adverso sobre la acción pesticida de los compuestos según la presente invención. Los cationes apropiados son en particular los iones de los metales alcalinos, preferiblemente litio, sodio y potasio, de los metales alcalinotérreos, preferiblemente calcio, magnesio y bario, y de los metales de transición, preferiblemente manganeso, cobre, zinc y

5 hierro, y también amonio (NH_4^+) y amonio sustituido en el que de uno a cuatro de los átomos de hidrógeno son reemplazados por alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ - alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxialcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo o bencilo. Ejemplos de iones de amonio sustituido comprenden metilamonio, isopropilamonio, dimetilamonio, diisopropilamonio, trimetilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, 2-hidroxietilamonio, 2-(2-hidroxietoxi)etilamonio, bis(2-hidroxietil)amonio, benciltrimetilamonio y benciltrietilamonio, adicionalmente iones fosfonio, iones sulfonio, preferiblemente iones tri(alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfonio, y sulfoxonio, preferiblemente tri(alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfoxonio.

10 Los aniones de sales de adición de ácidos útiles son principalmente cloruro, bromuro, fluoruro, hidrogenosulfato, sulfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato, fosfato, nitrato, bicarbonato, carbonato, hexafluorosilicato, hexafluorofosfato, benzoato y los aniones de ácidos alcanóicos $\text{C}_1\text{-C}_4$, preferiblemente formiato, acetato, propionato y butirato. Se pueden formar haciendo reaccionar compuestos de la presente invención con un ácido del anión correspondiente, preferiblemente con ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido nítrico.

15 Las sales veterinariamente aceptables de los compuestos de la presente invención abarcan las sales de esos cationes o las sales de adición de ácido que son conocidas y aceptadas en la técnica para la formación de sales para uso veterinario. Las sales de adición de ácido apropiadas, por ejemplo, formadas por compuestos de la presente invención que contienen un átomo de nitrógeno básico, por ejemplo, un grupo amino, incluyen sales con ácidos inorgánicos, por ejemplo clorhidratos, sulfatos, fosfatos y nitratos y sales de ácidos orgánicos, por ejemplo, ácido acético, ácido maleico, por ejemplo, las sales monoácidas o las sales diácidas de ácido maleico, ácido dimaleico, ácido fumárico, por ejemplo, las sales monoácidas o las sales diácidas de ácido fumárico, ácido difúnic, ácido metanosulfénico, ácido metanosulfónico y ácido succínico.

En una realización, los compuestos según la invención comprenden los estereoisómeros, N-óxidos y sales agrícola o veterinariamente aceptables de los mismos.

25 En otra realización, los compuestos según la invención comprenden los estereoisómeros, N-óxidos, tautómeros y sales agrícola o veterinariamente aceptables de los mismos.

Las unidades estructurales orgánicas mencionadas en las definiciones anteriores de las variables son, como el término halógeno, términos colectivos para listados individuales de los miembros individuales del grupo. El prefijo $\text{C}_n\text{-C}_m$ indica en cada caso el número posible de átomos de carbono en el grupo.

El término halógeno representa en cada caso flúor, bromo, cloro o yodo, en particular flúor, cloro o bromo.

30 El término "parcial o completamente halogenado" se tomará para significar que 1 o más, por ejemplo, 1, 2, 3, 4 o 5 o todos los átomos de hidrógeno de un radical dado han sido reemplazados por un átomo de halógeno, en particular por flúor o cloro. Un radical parcial o completamente halogenado se denomina a continuación también "radical halo". Por ejemplo, alquilo parcial o completamente halogenado también se denomina haloalquilo.

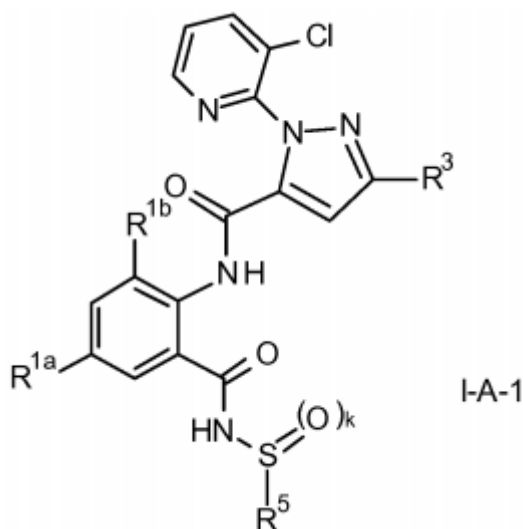
35 El término "alquilo" como se usa en este documento (y en las unidades estructurales alquilo de otros grupos que comprenden un grupo alquilo, por ejemplo, alcoxi, alquilcarbonilo, alquiltio, alquilsulfino, alquilsulfonilo y alcoxialquilo) representa en cada caso un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene usualmente desde 1 a 12 o desde 1 a 10 átomos de carbono, con frecuencia desde 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono y en particular desde 1 a 3 átomos de carbono. Ejemplos de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butil (sec-butilo), isobutilo y ter-butilo. Ejemplos de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ son, aparte de los mencionados para alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo

45 El término "haloalquilo" como se usa en este documento representa en cada caso un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene usualmente desde 1 a 6 átomos de carbono ("haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ "), más frecuentemente de 1 a 4 átomos de carbono ("haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ "), en el que los átomos de hidrógeno de este grupo se reemplazan parcial o totalmente por átomos de halógeno. Las unidades estructurales haloalquilo preferidos se seleccionan de haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, más preferiblemente de haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, más preferiblemente de halometilo, en particular de fluoroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$. Halometilo es metilo en el cual 1, 2 o 3 de los átomos de hidrógeno son reemplazados por átomos de halógeno. Ejemplos son bromometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo y similares. Ejemplos de fluoroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ son fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, pentafluoroetilo y similares. Ejemplos de haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ son, aparte de los mencionados para fluoroalquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, bromometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 1-cloroetilo, 2-cloroetilo, 2,2-dicloroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 1-bromoetilo y similares. Ejemplos de haloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ son, aparte de los mencionados para haloalquilo

C₁-C₂, 1-fluoropropilo, 2-fluoropropilo, 3-fluoropropilo, 3,3-difluoropropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, heptafluoropropilo, 1,1,1-trifluoroprop-2-ilo, 3-cloropropilo, 4-clorobutilo y similares.

Preferencias

- 5 Las observaciones hechas a continuación en cuanto a realizaciones preferidas de las variables (sustituyentes) de los compuestos de fórmulas (IA) y (IAI) son válidas por sí mismas, así como preferiblemente en combinación entre sí, así como en combinación con los estereoisómeros, N-óxidos o sales de los mismos, y, cuando sea aplicable, así como con respecto a los usos y procedimientos según la invención y las composiciones según la invención.
- Los compuestos preferidos según la invención son compuestos de fórmulas (I-A) o un estereoisómero, N-óxido o una sal del mismo, en los que la sal es una sal agrícola o veterinariamente aceptable.
- 10 Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A) como se define en este documento, en la que R⁵ se selecciona de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopropilo, ciclopropilmetilo.
- Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A) como se define en este documento, en la que R⁵ se selecciona de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo.
- Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A) como se define en este documento, en la que
- 15 R^{1a} se selecciona del grupo de metilo, cloro, bromo, yodo, ciano; preferiblemente metilo y cloro, preferiblemente metilo; y
- R^{1b} se selecciona del grupo de cloro, bromo, metilo.
- R³ se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo, yodo, CF₃, CHF₂, OCH₃, OCHF₂.
- Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A) como se define en este documento, en la que
- 20 R⁵ se selecciona entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopropilo, ciclopropilmetilo.
- Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A) como se define en este documento, en la que R⁵ se selecciona de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo.
- Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A) como se define en este documento, en la que
- 25 R^{1a} se selecciona del grupo de metilo, cloro, bromo, yodo, ciano; preferiblemente metilo y cloro, preferiblemente metilo; y
- R^{1b} se selecciona del grupo de cloro, bromo, metilo.
- R³ se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo, yodo, CF₃, CHF₂, OCH₃, OCHF₂.
- R⁵ se selecciona de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo.
- 30 Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A) como se define en este documento, en la que los compuestos tienen la fórmula general I-A-1



en la que las variables R^{1a} y R^{1b} son como se definieron para R^1 en este documento, y

en la que las variables R^3 , R^5 y k son como se definen en este documento.

5 En una realización de fórmula (I-A-1), R^{1a} y R^{1b} se seleccionan independientemente del grupo de halógeno, ciano, alquilo C_1 - C_6 que puede estar parcial o completamente halogenado; o seleccionado del grupo de cloro, bromo, yodo, ciano, metilo.

En una realización adicional de la fórmula (I-A-1), R^{1a} se selecciona del grupo de metilo, cloro, bromo, yodo, ciano; preferiblemente metilo y cloro, preferiblemente metilo; y R^{1b} se selecciona del grupo de cloro, bromo, metilo.

Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A-1) como se define en este documento, en la que

10 R^3 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1 - C_6 que puede estar parcial o completamente halogenado;

Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A-1) como se define en este documento, en la que

R^3 se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo, yodo, CF_3 , CHF_2 , OCH_3 , $OCHF_2$.

Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A-1) como se define en este documento, en la que

15 R^{1a} se selecciona del grupo de metilo, cloro, bromo, yodo, ciano; preferiblemente metilo y cloro, preferiblemente metilo; y

R^{1b} se selecciona del grupo de cloro, bromo, metilo.

R^3 se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo, yodo, CF_3 , CHF_2 , OCH_3 , $OCHF_2$.

Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A-1) como se define en este documento, en la que

20 R^5 se selecciona entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ciclopropilo, ciclopropilmetilo.

Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A-1) como se define en este documento, en la que

R^5 se selecciona de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo.

Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A-1) como se define en este documento, en la que

25 R^{1a} se selecciona del grupo de metilo, cloro, bromo, yodo, ciano; preferiblemente metilo y cloro, preferiblemente metilo; y

R^{1b} se selecciona del grupo de cloro, bromo, metilo.

R^3 se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo, yodo, CF_3 , CHF_2 , OCH_3 , $OCHF_2$.

R⁵ se selecciona de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo.

Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A) como se define en este documento, en la que k es 0 o 1.

Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A) como se define en este documento, en la que k es 0.

5 Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A) como se define en este documento, en la que k es 1.

Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I-A) como se define en este documento, en la que k es 2.

Ejemplos de compuestos preferidos son los compuestos individuales compilados en las tablas a continuación. Además, los significados mencionados a continuación para las variables individuales en las tablas son per se, independientemente de la combinación en la que se mencionan, una realización particularmente preferida de los

10

sustituyentes en cuestión.

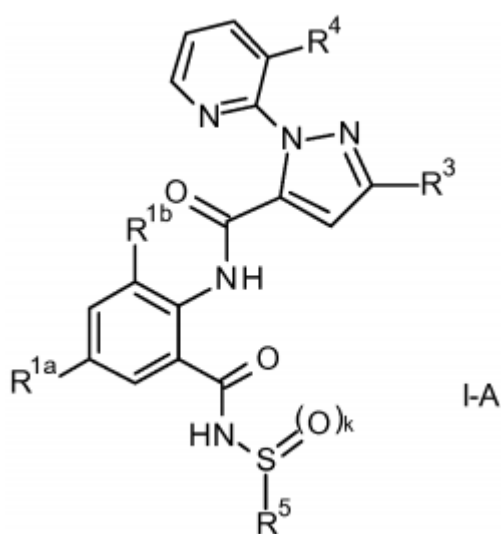


Tabla 1 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 0, R⁵ es metilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.

15 Tabla 2 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 0, R⁵ es etilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.

Tabla 3 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 0, R⁵ es n-propilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.

Tabla 4 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 0, R⁵ es isopropilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.

20 Tabla 5 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 0, R⁵ es n-butilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.

Tabla 6 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 0, R⁵ es 2-butil (sec-butilo), y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.

25 Tabla 7 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 0, R⁵ es isobutilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.

Tabla 8 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 0, R⁵ es ter-butilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.

Tabla 9 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 0, R⁵ es ciclopropilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.

30 Tabla 10 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 0, R⁵ es ciclopropilmetilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.

ES 2 656 543 T3

- Tabla 11 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 0, R⁵ es ciclopropiletilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- Tabla 12 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 1, R⁵ es metilo y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- 5 Tabla 13 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 1, R⁵ es etilo y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- Tabla 14 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 1, R⁵ es n-propilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- 10 Tabla 15 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 1, R⁵ es isopropilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- Tabla 16 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 1, R⁵ es n-butilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- Tabla 17 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 1, R⁵ es 2-butil (sec-butilo) y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- 15 Tabla 18 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 1, R⁵ es isobutilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- Tabla 19 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 1, R⁵ es tert-butilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- 20 Tabla 20 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 1, R⁵ es ciclopropilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- Tabla 21 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 1, R⁵ es ciclopropilmetilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- Tabla 22 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 1, R⁵ es ciclopropiletilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- 25 Tabla 23 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 2, R⁵ es metilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- Tabla 24 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 2, R⁵ es etilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- 30 Tabla 25 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 2, R⁵ es n-propilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- Tabla 26 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 2, R⁵ es isopropilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- Tabla 27 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 2, R⁵ es n-butilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- 35 Tabla 28 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 2, R⁵ es 2-butil (sec-butilo), y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- Tabla 29 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 2, R⁵ es isobutilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- 40 Tabla 30 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 2, R⁵ es tert-butilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- Tabla 31 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 2, R⁵ es ciclopropilo y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.
- Tabla 32 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 2, R⁵ es ciclopropilmetilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.

ES 2 656 543 T3

Tabla 33 Compuestos de la fórmula I-A, en la que k es 2, R⁵ es ciclopropiletilo, y la combinación de R^{1a}, R^{1b}, R³ y R⁴ para un compuesto corresponde en cada caso a una fila de la tabla A.

Tabla A

No.	R ^{1a}	R ^{1b}	R ³	R ⁴
A-1	CH ₃	Cl	CF ₃	Cl
A-2	CH ₃	Cl	CHF ₂	Cl
A-3	CH ₃	Cl	OCH ₃	Cl
A-4	CH ₃	Cl	OCHF ₂	Cl
A-5	CH ₃	Cl	Cl	Cl
A-6	CH ₃	Cl	Br	Cl
A-7	CH ₃	Cl	I	Cl
A-8	CH ₃	Br	CF ₃	Cl
A-9	CH ₃	Br	CHF ₂	Cl
A-10	CH ₃	Br	OCH ₃	Cl
A-11	CH ₃	Br	OCHF ₂	Cl
A-12	CH ₃	Br	Cl	Cl
A-13	CH ₃	Br	Br	Cl
A-14	CH ₃	Br	I	Cl
A-15	CH ₃	CH ₃	CF ₃	Cl
A-16	CH ₃	CH ₃	CHF ₂	Cl
A-17	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	Cl
A-18	CH ₃	CH ₃	OCHF ₂	Cl
A-19	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
A-20	CH ₃	CH ₃	Br	Cl
A-21	CH ₃	CH ₃	I	Cl
A-22	Cl	Cl	CF ₃	Cl
A-23	Cl	Cl	CHF ₂	Cl
A-24	Cl	Cl	OCH ₃	Cl
A-25	Cl	Cl	OCHF ₂	Cl
A-26	Cl	Cl	Cl	Cl
A-27	Cl	Cl	Br	Cl

ES 2 656 543 T3

A-28	Cl	Cl	I	Cl
A-29	Cl	Br	CF ₃	Cl
A-30	Cl	Br	CHF ₂	Cl
A-31	Cl	Br	OCH ₃	Cl
A-32	Cl	Br	OCHF ₂	Cl
A-33	Cl	Br	Cl	Cl
A-34	Cl	Br	Br	Cl
A-35	Cl	Br	I	Cl
A-36	Cl	CH ₃	CF ₃	Cl
A-37	Cl	CH ₃	CHF ₂	Cl
A-38	Cl	CH ₃	OCH ₃	Cl
A-39	Cl	CH ₃	OCHF ₂	Cl
A-40	Cl	CH ₃	Cl	Cl
A-41	Cl	CH ₃	Br	Cl
A-42	Cl	CH ₃	I	Cl
A-43	Br	Cl	CF ₃	Cl
A-44	Br	Cl	CHF ₂	Cl
A-45	Br	Cl	OCH ₃	Cl
A-46	Br	Cl	OCHF ₂	Cl
A-47	Br	Cl	Cl	Cl
A-48	Br	Cl	Br	Cl
A-49	Br	Cl	I	Cl
A-50	Br	Br	CF ₃	Cl
A-51	Br	Br	CHF ₂	Cl
A-52	Br	Br	OCH ₃	Cl
A-53	Br	Br	OCHF ₂	Cl
A-54	Br	Br	Cl	Cl
A-55	Br	Br	Br	Cl
A-56	Br	Br	I	Cl
A-57	Br	CH ₃	CF ₃	Cl

ES 2 656 543 T3

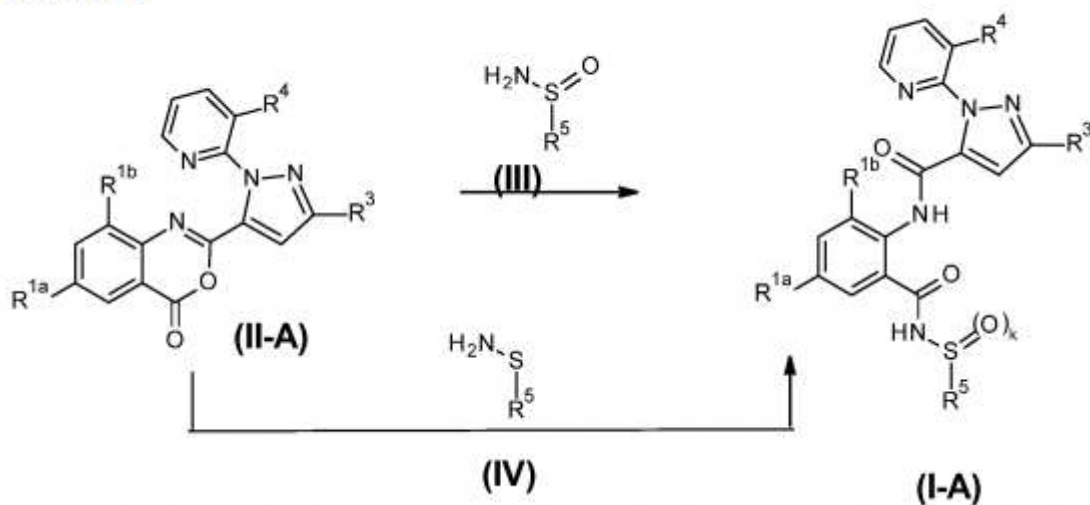
A-58	Br	CH ₃	CHF ₂	Cl
A-59	Br	CH ₃	OCH ₃	Cl
A-60	Br	CH ₃	OCHF ₂	Cl
A-61	Br	CH ₃	Cl	Cl
A-62	Br	CH ₃	Br	Cl
A-63	Br	CH ₃	I	Cl
A-64	I	Cl	CF ₃	Cl
A-65	I	Cl	CHF ₂	Cl
A-66	I	Cl	OCH ₃	Cl
A-67	I	Cl	OCHF ₂	Cl
A-68	I	Cl	Cl	Cl
A-69	I	Cl	Br	Cl
A-70	I	Cl	I	Cl
A-71	I	Br	CF ₃	Cl
A-72	I	Br	CHF ₂	Cl
A-73	I	Br	OCH ₃	Cl
A-74	I	Br	OCHF ₂	Cl
A-75	I	Br	Cl	Cl
A-76	I	Br	Br	Cl
A-77	I	Br	I	Cl
A-78	I	CH ₃	CF ₃	Cl
A-79	I	CH ₃	CHF ₂	Cl
A-80	I	CH ₃	OCH ₃	Cl
A-81	I	CH ₃	OCHF ₂	Cl
A-82	I	CH ₃	Cl	Cl
A-83	I	CH ₃	Br	Cl
A-84	I	CH ₃	I	Cl
A-85	CN	Cl	CF ₃	Cl
A-86	CN	Cl	CHF ₂	Cl
A-87	CN	Cl	OCH ₃	Cl

A-88	CN	Cl	OCHF ₂	Cl
A-89	CN	Cl	Cl	Cl
A-90	CN	Cl	Br	Cl
A-91	CN	Cl	I	Cl
A-92	CN	Br	CF ₃	Cl
A-93	CN	Br	CHF ₂	Cl
A-94	CN	Br	OCH ₃	Cl
A-95	CN	Br	OCHF ₂	Cl
A-96	CN	Br	Cl	Cl
A-97	CN	Br	Br	Cl
A-98	CN	Br	I	Cl
A-99	CN	CH ₃	CF ₃	Cl
A-100	CN	CH ₃	CHF ₂	Cl
A-101	CN	CH ₃	OCH ₃	Cl
A-102	CN	CH ₃	OCHF ₂	Cl
A-103	CN	CH ₃	Cl	Cl
A-104	CN	CH ₃	Br	Cl
A-105	CN	CH ₃	I	Cl

Métodos de preparación

- 5 Los compuestos de la fórmula (I-A) según la presente invención se pueden preparar por procedimientos estándar de química orgánica, por ejemplo, mediante los procedimientos de preparación y los esquemas de preparación como se describe a continuación y en las descripciones de síntesis de los ejemplos de trabajo. Los sustituyentes, variables e índices en los siguientes esquemas y procedimientos corresponden a las definiciones dadas para la fórmula (I-A) anterior, si no se especifica lo contrario. La temperatura ambiente significa un intervalo de temperatura entre aproximadamente 20 y 25 °C.
- 10 Los compuestos de la fórmula (I-A) se pueden preparar de forma análoga a los procedimientos descritos, como se describe, por ejemplo, en el documento WO 01/70671. Como se muestra en el esquema 1, la apertura del anillo de compuestos conocidos (II-A) con tiohidroxilaminas de fórmulas (III) y (IV) conduce a los compuestos deseados de fórmula (I-A). La oxidación adicional por procedimientos habituales, también descrita en el documento WO 01/70671, conduce a compuestos de fórmula I-A, en la que k es 1 o 2.

Esquema 1

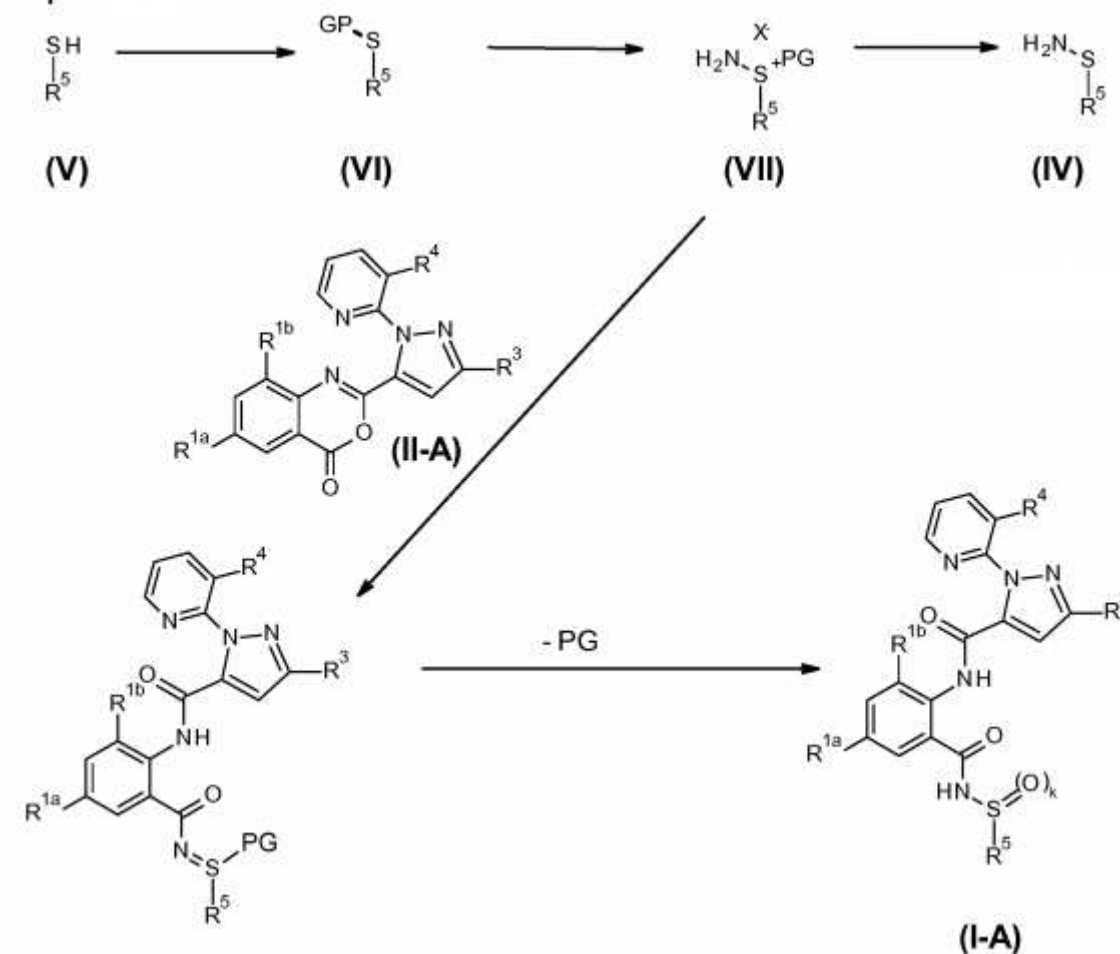


Alternativamente, se pueden adaptar procedimientos que se describen en los documentos WO2013/024007, WO2013/024008, o US 61/561975 (que corresponden a la solicitud EP no publicada 11189973.8 y PCT/EP2012/073128).

- 5 Los compuestos de fórmula (III) se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (IV) por oxidación, como se describe, por ejemplo, en el documento WO2013/024007.

- Los compuestos de fórmula (IV) se pueden preparar a partir de sulfuros de fórmula (V) como se muestra en el esquema 2. La protección con un grupo protector apropiado (PG representa un grupo protector e igual, por ejemplo, a una unidad estructural trialkilsililo, un tetrahidropirranilo, un ter-butiloxycarbonilo o un acetato o similares) conduce a compuestos de fórmula (VI). Los procedimientos para protección de S son bien conocidos en la literatura, como por ejemplo se describe en Greene's Protective Groups in Organic Synthesis 4th edition, December 2006, Wiley-VCH. Los compuestos de fórmula (VI) se pueden aminorar mediante los reactivos de aminación conocidos, como se describe, por ejemplo, en el documento WO 01/70671 o en el documento INV 72056 no publicado para producir los compuestos de fórmula (VII). La escisión del grupo protector en compuestos de fórmula (VII) conduce a compuestos de fórmula (IV). Se describen diversos procedimientos de escisión y se pueden encontrar en las referencias dadas anteriormente.
- 10
- 15

Esquema 2



Alternativamente, los compuestos de fórmula (IA) se pueden preparar por apertura de anillo de los compuestos de fórmula (II-A) con un compuesto de fórmula (VII) a compuestos de fórmula (VIII-A), seguido de desprotección del grupo PG.

- 5 Como regla, los compuestos de fórmula (IA) y (IA-1), incluyendo sus estereoisómeros, N-óxidos, tautómeros y sales, y sus precursores en el procedimiento de síntesis, especialmente (II-A), se pueden preparar por los procedimientos descritos anteriormente o por modificaciones habituales de las rutas de síntesis descritas. Si los compuestos individuales no se pueden preparar a través de las rutas descritas anteriormente, se pueden preparar por derivación de otros compuestos (I-A) o el precursor respectivo.
- 10 Por ejemplo, en casos individuales, ciertos compuestos de fórmula (I-A) se pueden preparar ventajosamente a partir de otros compuestos de fórmula (I-A) mediante derivación, por ejemplo, por hidrólisis de éster, amidación, esterificación, escisión de éter, olefinación, reducción, oxidación y similares, o mediante modificaciones habituales de las rutas de síntesis descritas.
- 15 Las mezclas de reacción se elaboran de la manera habitual, por ejemplo, mezclando con agua, separando las fases y, si es apropiado, purificando los productos en bruto mediante cromatografía, por ejemplo, sobre alúmina o sobre sílica gel. Algunos de los intermedios y productos finales se pueden obtener en forma de aceites viscosos incoloros o de color marrón pálido que se liberan o purifican a partir de componentes volátiles a presión reducida y a temperatura moderadamente elevada. Si los intermedios y los productos finales se obtienen como sólidos, se pueden purificar por recristalización o trituración con un solvente apropiado.
- 20 Plagas

Los compuestos de la fórmula I-A, y sus estereoisómeros, N-óxidos, tautómeros y sales, son en particular apropiados para controlar eficientemente plagas de artrópodos tales como arácnidos, miriápedos e insectos, así como nemátodos. Los compuestos de la fórmula I-A son especialmente apropiados para combatir eficazmente las siguientes plagas: insectos del orden de los lepidópteros (*Lepidoptera*), por ejemplo *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*,

- Alabama argillacea, Anticarsia gemmatalis, Argyresthia conjugella, Autographa gamma, Bupalus piniarius, Cacoecia murinana, Capua reticulana, Cheimantobia brumata, Choristoneura fumiferana, Choristoneura occidentalis, Cirphis unipuncta, Cydia pomonella, Dendrolimus pini, Diaphania nitidalis, Diatraea grandiosella, Earias insulana, Elasmopalpus lignosellus, Eupoecilia ambiguella, Evetria bouliana, Feltia subterranea, Galleria mellonella, 5 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, Phthorimaea operculella, Phyllocnistis citrella, Pieris brassicae, Plathypena scabra, Plutella xylostella, 10 Pseudoplusia includens, Rhyacionia frustrana, Scrobipalpula absoluta, Sitotroga cerealella, Sparganothis pilleriana, Spodoptera frugiperda, Spodoptera littoralis, Spodoptera litura, Thaumtopoea pityocampa, Tortrix viridana, Trichoplusia ni, Tuta absoluta y Zeiraphera canadensis; beetles (Coleoptera), por ejemplo Agrilus sinuatus, Agriotes lineatus, Agriotes obscurus, Amphimallus solstitialis, Anisandrus dispar, Anthonomus grandis, Anthonomus pomorum, Aphanthia euphoridae, Athous haemorrhoidalis, Atomaria linearis, Blastophagus piniperda, Blitophaga undata, Bruchus rufimanus, Bruchus pisorum, Bruchus lentis, Byctiscus betulae, Cassida nebulosa, Cerotoma trifurcata, Cetonia aurata, Ceuthorrhynchus assimilis, Ceuthorrhynchus napi, Chaetocnema tibialis, Conoderus vespertinus, Crioceris asparagi, Ctenicera ssp., Diabrotica longicornis, Diabrotica semipunctata, Diabrotica 12-punctata Diabrotica speciosa, Diabrotica virgifera, Epilachna varivestis, Epirix hirtipennis, Eutinobothrus brasiliensis, 20 Hylobius abietis, Hypera brunneipennis, Hypera postica, Ips typographus, Lema bilineata, Lema melanopus, Leptinotarsa decemlineata, Limonium californicum, Lissorhoptrus oryzophilus, Melanotus communis, Meligethes aeneus, Melolontha hippocastani, Melolontha, Oulema oryzae, Otiorrhynchus sulcatus, Otiorrhynchus ovatus, Phaedon cochleariae, Phyllobius pyri, Phyllotreta chrysocephala, Phyllophaga sp., Phyllopertha horticola, Phyllotreta nemorum, Phyllotreta striolata, Popillia japonica, Sitona lineatus y Sitophilus granaria;
- 25 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 Cordylobia anthropophaga, Culicoides furens, 30 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, 35 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, Stomoxys calcitrans, Tabanus bovinus, Tabanus atratus, Tabanus lineola, y 40 Tabanus similis, Tipula oleracea, y Tipula paludosa;
- trips (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, 45 Termes natalensis, y Coptotermes formosanus; cucarachas (Blattaria - Blattodea), por ejemplo, Blattella germanica, Blattella asahinae, Periplaneta americana, Periplaneta japonica, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Periplaneta australasiae, y Blatta orientalis;
- insectos, áfidos, saltamontes, moscas blancas, insectos de escala, cigarras (Hemiptera), por ejemplo, Acrosternum hilare, Blissus leucopterus, Cyrtopeltis notatus, Dysdercus cingulatus, Dysdercus intermedius, Eurygaster integriceps, Euschistus impictiventris, Leptoglossus phyllopus, Lygus lineolaris, Lygus pratensis, Nezara viridula, 50 Piesma quadrata, Solubea insularis, Thyanta perditor, Acyrthosiphon onobrychis, Adelges laricis, Aphidula nasturtii, Aphis fabae, Aphis forbesi, Aphis pomi, Aphis gossypii, Aphis grossulariae, Aphis schneideri, Aphis spiraeicola, Aphis sambuci, Acyrthosiphon pisum, Aulacorthum solani, Bemisia argentifolii, Brachycaudus cardui, Brachycaudus helichrysi, Brachycaudus persicae, Brachycaudus prunicola, Brevicoryne brassicae, Capitophorus horni, Cerosiphia gossypii, Chaetosiphon fragaefolii, Cryptomyzus ribis, Dreyfusia nordmanniana, Dreyfusia piceae, Dysaphis radicola, Dysaulacorthum pseudosolani, Dysaphis plantaginea, Dysaphis pyri, Empoasca fabae, Hyalopterus pruni, Hyperomyzus lactucae, Macrosiphum a venae, 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, 60 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 aurantiand*, *Viteus vitifolii*, *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Redu vius senilis*, *Triatoma* spp., y *Arilus critatus*;

5 hormigas, abejas, avispa, 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 xyloni*, *Pogonomyrmex barbatus*, *Pogonomyrmex californicus*, *Pheidole megacephala*, *Dasymutilla occidentalis*, *Bombus* spp., *Vespula squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsylvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus*, y *Linepithema humile*;

10 grillos, saltamontes, langostas (*Orthoptera*), por ejemplo, *Acheta domestica*, *Gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*, *Tachycines asynamorus*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonozelus variegatus*, *Hieroglyphus daganensis*, *Kraussaria angulifera*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera*, y *Locustana pardalina*; arachnoidea, tal como los arácnidos
15 (*Acarina*), por ejemplo, de las familias *Argasidae*, *Ixodidae* y *Sarcoptidae*, tal como *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Amblyomma maculatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ixodes scapularis*, *Ixodes holocyclus*, *Ixodes pacificus*, *Ornithodoros moubata*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata*, *Ornithonyssus bacoti*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*,
20 *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, y *Eriophyidae* spp. tal como *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptera oleivora* y *Eriophyes sheldoni*; *Tarsonemidae* spp. Such as *Phytonemus pallidus* and *Polyphagotarsonemus 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,
25 *Latrodectus mactans*, y *Loxosceles reclusa*;

pulgas (*Siphonaptera*), por ejemplo, *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, y *Nosopsyllus fasciatus*, lespima, insecto de fuego (*Thysanura*), por ejemplo, *Lepisma saccharina* y *Thermobia domestica*, ciempiés (*Chilopoda*), por ejemplo, *Scutigera coleoptrata*, millipedes (*Diplopoda*), por ejemplo, *Narceus* spp., tijeretas (*Dermaptera*), por ejemplo, *forficula auricularia*, piojos (*Phthiraptera*), por ejemplo,
30 *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pthirus pubis*, *Haematopinus eurysternus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* y *Solenopotes capillatus*. *Collembola* (springtails), por ejemplo, *Onychiurus* ssp.

Los compuestos de la presente invención, que incluyen sus sales, N-óxidos y estereoisómeros, también son apropiados para controlar nemátodos, especialmente nemátodos parásitos de plantas tales como nemátodos de nudos de raíz, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, y otras especies de *Meloidogyne*; nemátodos formadores de quistes, *Globodera rostochiensis* y otras especies de *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, y otras especies de *Heterodera*; nemátodos de las agallas de las semillas, especies de *Anguina*; nemátodos del tallo y foliares, especies de *Aphelenchoides*; nemátodos picadores, *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nemátodos del pino,
40 *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de *Bursaphelenchus*; nemátodos anillados, especies de *Criconema*, especies de *Criconemella*, especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconema*; nemátodos del tallo y del bulbo, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otras especies de *Ditylenchus*; nemátodos taladradores, especies de *Dolichodorus*; nemátodos helicoidales, *Helicotylenchus multicinctus* y otras especies de *Helicotylenchus*; nemátodos de la vaina y vainoides, especies de *Hemicycliophora* y especies de *Hemicriconemoides*;
45 *Especie Hirshmanniella*; nemátodos lanceolados, especies de *Hoploaimus*; nemátodos falsos de los nudos de raíces, especies de *Nacobbus*; nemátodos aciculares, *Longidorus elongatus* y otras especies de *Longidorus*; nemátodos lesivos, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de *Pratylenchus*; nemátodos perforadores, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nemátodos reniformes, *Rotylenchus robustus* y otras especies de *Rotylenchus*; especies de *Scutellonema*;
50 nemátodos de las raíces cortas, *Trichodorus primitivus* y otras especies de *Trichodorus*, especies de *Paratrachodorus*; nemátodos del raquitismo, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tylenchorhynchus*; nemátodos de los cítricos, especies de *Tylenchulus*; nemátodos daga, especies *Xiphinema*; y otras especies de nemátodos parásitos de plantas.

Los compuestos de la presente invención, que incluyen sus sales, N-óxidos, tautómeros y estereoisómeros, también son útiles para controlar arácnidos (*Arachnoidea*), tales como ácaros (*Acarina*), por ejemplo, de las familias *Argasidae*, *Ixodidae* y *Sarcoptidae*, tales como *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, y *Eriophyidae* spp. tales como *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptera oleivora* y *Eriophyes sheldoni*; *Tarsonemidae* spp. tal como *Phytonemus pallidus* y *Polyphagotarsonemus latus*; *Tenuipalpidae* spp. tales como *Brevipalpus phoenicis*; *Tetranychidae* spp. tales como

Tetranychus cinnabarinus, *Tetranychus kanza wai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri* y *oligonychus pratensis*

Los compuestos de la fórmula I-A son particularmente útiles para controlar insectos, preferiblemente insectos chupadores o perforadores tales como insectos de los géneros Thysanoptera, Diptera y Hemiptera, y plagas que muerden de masticación tales como insectos de los géneros de Lepidoptera, en particular las siguientes especies:

5 *Thysanoptera* : *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* y *Thrips tabaci*, *Diptera*, por ejemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles crucians*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Calliphora vicina*, *Ceratitis capitata*,
10 *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia hominivorax*, *Contarinia sorghicola* *Cordylobia 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*,
15 *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 o vis*, *Opomyza florum*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyma*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Phlebotomus argentipes*, *Psorophora columbiana*, *Psila rosae*,
20 *Psorophora discolor*, *Prosimulium mixtum*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, *Sarcophaga spp.*, *Simulium vittatum*, *Stomoxys calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola*, y *Tabanus similis*, *Tipula oleracea*, y *Tipula paludosa*;

Hemiptera, en particular áfidos: *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis sambuci*,
25 *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosiphia gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmanniana*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyramis*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes 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 aurantiifolia*, y *Viteus vitifolii*.

35 *Lepidoptera*, en particular: *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*,
40 *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*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*,
45 *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumatopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* y *Zeiraphera canadensis*.

En una realización, los compuestos de la fórmula I-A son particularmente útiles para controlar insectos de los órdenes Lepidoptera, Coleoptera, Diptera, Hemiptera y Thysanoptera.

50 En otra realización, los compuestos de la fórmula I-A son particularmente útiles para controlar insectos de los órdenes Hemiptera y Thysanoptera.

Formulaciones

La invención también se refiere a composiciones agroquímicas que comprenden un auxiliar y al menos un compuesto I-A según la invención.

55 Una composición agroquímica comprende una cantidad eficaz como pesticida de un compuesto I-A. El término "cantidad eficaz" representa una cantidad de la composición o de los compuestos I-A, que es suficiente para controlar plagas de invertebrados en plantas cultivadas o en la protección de materiales y que no da como resultado

un daño sustancial a las plantas o al material tratado. Dicha cantidad puede variar en un amplio intervalo y depende de varios factores, tales como las especies de invertebrados (por ejemplo, insectos) que se controlarán, la planta o material cultivado tratado, las condiciones climáticas y el compuesto específico I-A utilizado.

5 Los compuestos I-A, sus estereoisómeros, N-óxidos, tautómeros y sales se pueden convertir en tipos habituales de composiciones agroquímicas, por ejemplo, soluciones, emulsiones, suspensiones, polvo, polvos, pastas, gránulos, prensados, cápsulas y mezclas de los mismos. Ejemplos de tipos de composición 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 humectables o polvos (por ejemplo, WP, SP, WS, DP, DS),
10 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 de las plantas tales como semillas (por ejemplo, GF). Estos y otros tipos de composiciones se definen en el "Catalogue of pesticide formulation types and international coding system", Technical Monograph No. 2, 6th Ed. May 2008, CropLife International.

15 Las composiciones se preparan de una manera conocida, tal como se describe por Mollet and Grubemann, Formulation technology, Wiley VCH, Weinheim, 2001; o Knowles, New developments in crop protection product formulation, Agron Reports DS243, T&F Informa, London, 2005.

20 Ejemplos de auxiliares apropiados son solventes, portadores líquidos, portadores sólidos o cargas, surfactantes, dispersantes, emulsionantes, humectantes, adyuvantes, solubilizantes, potenciadores de la penetración, coloides protectores, agentes de adhesión, espesantes, humectantes, repelentes, atrayentes, estimulantes de la alimentación, compatibilizadores, bactericidas, agentes anticongelantes, agentes antiespumantes, colorantes, agentes de pegajosidad y aglutinantes.

25 Los solventes y portadores líquidos apropiados son agua y solventes orgánicos, tales como fracciones de aceite mineral de punto de ebullición medio a alto, por ejemplo, queroseno, gasóleo; aceites de origen vegetal o animal; hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, tolueno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados; alcoholes, por ejemplo, etanol, propanol, butanol, alcohol bencílico, ciclohexanol; glicoles; DMSO; cetonas, por ejemplo, ciclohexanona; ésteres, por ejemplo, lactatos, carbonatos, ésteres de ácidos grasos, gamma-butirolactona; ácidos grasos; fosfonatos; aminas; amidas, por ejemplo, N-metilpirrolidona, dimetilamidas de ácido graso; y mezclas de los mismos.

30 Los portadores o cargas sólidos apropiados son tierras minerales, por ejemplo, silicatos, geles de sílice, talco, caolines, piedra caliza, cal, tiza, arcillas, dolomita, tierra de diatomeas, bentonita, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio; polvos de polisacáridos, 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 cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera, harina de cáscara de nuez y mezclas de los mismos.

35 Los surfactantes apropiados son compuestos de superficie activa, tales como surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, polímeros en bloque, polielectrolitos y mezclas de los mismos. Tales surfactantes se pueden usar como emulsionante, dispersante, solubilizante, humectante, potenciador de la penetración, coloide protector, o adyuvante. Los ejemplos de surfactantes se enumeran en McCutcheon's, Vol.1: Emulsifiers & Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, USA, 2008 (International Ed. O North American Ed.).

40 Los surfactantes aniónicos apropiados son sales alcalinas, alcalinotérricas o de amonio de sulfonatos, sulfatos, fosfatos, carboxilatos y mezclas de los mismos. Ejemplos de sulfonatos son alquilarylsulfonatos, difenilsulfonatos, alfaolefin sulfonatos, lignina sulfonatos, sulfonatos de ácidos grasos y aceites, sulfonatos de alquilfenoles etoxilados, sulfonatos de arilfenoles alcoxilados, sulfonatos de naftalenos condensados, sulfonatos de dodecilo y tridecibencenos, 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
45 de ésteres de ácidos grasos. Ejemplos de fosfatos son ésteres de fosfato. Ejemplos de carboxilatos son alquilcarboxilatos, y alcohol carboxilado o alquilfenoletoxilatos.

50 Los surfactantes no iónicos apropiados son alcoxilatos, 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 alcoxilatos son compuestos tales como alcoholes, alquilfenoles, aminas, amidas, arilfenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que se han alcoxilado con 1 a 50 equivalentes. Se pueden emplear óxido de etileno y/u óxido de propileno para la alcoxilación, preferiblemente óxido de etileno. Ejemplos de amidas de ácidos grasos sustituidas con N son glucamidas de ácidos grasos o alcanolamidas de ácidos grasos. Ejemplos de ésteres son ésteres de ácidos grasos, ésteres de glicerol o monoglicéridos. Ejemplos de surfactantes a base de azúcar son sorbitanos, sorbitanos etoxilados, sacarosa y ésteres de glucosa o alquilpoliglucósidos. Ejemplos de surfactantes poliméricos son homo o
55 copolímeros de vinilpirrolidona, vinilalcoholes o vinilacetato.

Los surfactantes catiónicos apropiados 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 apropiados son alquilbetaínas e imidazolininas. Los polímeros de bloque apropiados son polímeros de bloque del tipo A-B o A-B-A que comprenden bloques de óxido de polietileno y óxido de polipropileno, o del tipo A-B-C que comprende alcohol, óxido de polietileno y óxido de polipropileno. Polielectrolitos apropiados son poliácidos o polibases. Ejemplos de poliácidos son sales alcalinas de ácido poliacrílico o polímeros poliácido en forma de peine. Ejemplos de polibases son polivinilaminas o polietilenaminas.
- Los adyuvantes apropiados son compuestos que tienen una actividad pesticida despreciable o incluso no propia y que mejoran el rendimiento biológico del compuesto I-A en el objetivo. Los ejemplos son surfactantes, aceites minerales o vegetales y otros auxiliares. Otros ejemplos están listados por Knowles, Adjuvants and additives, Agrow Reports DS256, T&F Informa UK, 2006, chapter 5.
- Los espesantes apropiados son polisacáridos (por ejemplo, goma de xantano, carboximetilcelulosa), arcillas inorgánicas (orgánicamente modificadas o no modificadas), policarboxilatos y silicatos.
- Los bactericidas apropiados son derivados de bronopol e isotiazolinona tales como alquilisotiazolinonas y benzisotiazolinonas.
- Los agentes anticongelantes apropiados son etilenglicol, propilenglicol, urea y glicerina.
- Los agentes antiespumantes apropiados son siliconas, alcoholes de cadena larga y sales de ácidos grasos. Los colorantes apropiados (por ejemplo, en rojo, azul o verde) son pigmentos de baja solubilidad en agua y colorantes solubles en agua. Los 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 agentes de pegajosidad o aglutinantes apropiados son polivinilpirrolidonas, polivinilacetatos, poli(alcoholes vinílicos), 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)
- 10-60% en peso de un compuesto I-A según 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 con la dilución con agua.
- ii) Concentrados dispersables (DC)
- Se disuelven 5-25% en peso de un compuesto I-A según la invención y 1-10% en peso de dispersante (por ejemplo, polivinilpirrolidona) en hasta 100% en peso de solvente orgánico (por ejemplo, ciclohexanona). La dilución con agua da una dispersión.
- iii) Concentrados emulsionables (CE)
- Se disuelven 15-70% en peso de un compuesto I-A según la invención y 5-10% en peso de emulsionantes (por ejemplo, dodecibencenosulfonato de calcio y etoxilato de aceite de ricino) 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)
- Se disuelven 5-40% en peso de un compuesto I-A según la invención y 1-10% en peso de emulsionantes (por ejemplo, dodecibencenosulfonato de calcio y etoxilato de aceite de ricino) 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 emulsionante y se transforma 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 I-A según la invención se trituran con adición de 2-10% en peso de dispersantes y agentes humectantes (por ejemplo, lignosulfonato de sodio y etoxilato de alcohol), 0.1-2 % en peso de espesante (por ejemplo, goma de xantano) y hasta 100% en peso de agua para dar una suspensión fina de sustancia activa. La dilución con agua proporciona una suspensión estable de la sustancia activa. Para la composición de tipo FS, se adiciona hasta 40% en peso de aglutinante (por ejemplo, poli(alcohol vinílico)).
- vi) Gránulos dispersables en agua y gránulos solubles en agua (WG, SG)
- 50-80% en peso de un compuesto I-A según la invención se tritura finamente con adición de hasta 100% en peso de dispersantes y agentes humectantes (por ejemplo, lignosulfonato de sodio y etoxilato de alcohol) y se prepara como

gránulos dispersables en agua o solubles en agua por medio de aparatos técnicos (por ejemplo, extrusión, torre de pulverización, lecho fluidizado). La dilución con agua proporciona una dispersión o solución estable de la sustancia activa.

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

- 5 50-80% en peso de un compuesto I-A según la invención se tritura en un molino rotor-estator con adición de 1-5% en peso de dispersantes (por ejemplo, lignosulfonato de sodio), 1-3% en peso de agentes humectantes (por ejemplo, etoxilato de alcohol) y hasta 100% en peso de portador sólido, por ejemplo, sílica gel. La dilución con agua proporciona una dispersión o solución estable de la sustancia activa.

viii) Gel (GW, GF)

- 10 En un molino de bolas agitado, se trituran 5-25% en peso de un compuesto I-A según la invención 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 proporciona una suspensión estable de la sustancia activa.

iv) Microemulsión (ME)

- 15 Se adicionan 5-20% en peso de un compuesto I-A según la invención a 5-30% en peso de mezcla de solventes orgánicos (por ejemplo, dimetilamida de ácido graso y ciclohexanona), 10-25% en peso de mezcla de surfactantes (por ejemplo, etoxilato de alcohol y etoxilato de arilfenol) y agua hasta el 100%. Esta mezcla se agita durante 1 h para producir espontáneamente una microemulsión termodinámicamente estable.

iv) Microcápsulas (CS)

- 20 Una fase oleosa que comprende 5-50% en peso de un compuesto I-A según 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, metacrilato de metilo, ácido metacrílico y un di o triacrilato) se dispersan en una solución acuosa de un coloide protector (por ejemplo, poli(alcohol vinílico)). La polimerización radical iniciada por un iniciador radical da como resultado la formación de microcápsulas de poli(met) acrilato. Alternativamente, una fase oleosa que comprende 5-50% en peso de un compuesto I-A según la invención, 0-40% en peso de solvente orgánico insoluble en agua (por ejemplo, hidrocarburo aromático) y un monómero de isocianato (por ejemplo, difenilmetano-4,4'-diisocianato) se dispersan en una solución acuosa de un coloide protector (por ejemplo, alcohol polivinílico). La adición de una poliamina (por ejemplo, hexametildiamina) da como resultado la formación de una microcápsula de poliurea. Los monómeros ascienden a 1-10% en peso. El % en peso se refiere a la composición de CS total.

- 30 ix) Polvos secos (DP, DS)

El 1-10% en peso de un compuesto I-A según la invención se muele finamente y se mezcla íntimamente con hasta 100% en peso de portador sólido, por ejemplo, caolín finamente dividido.

x) Gránulos (GR, FG)

- 35 El 0.5-30% en peso de un compuesto I-A según la invención se tritura finamente y se asocia con hasta 100% en peso de portador sólido (por ejemplo, silicato). La granulación se logra mediante extrusión, secado por pulverización o lecho fluidizado.

xi) Líquidos de volumen ultrabajo (UL)

Se disuelven 1-50% en peso de un compuesto I-A según la invención en hasta 100% en peso de solvente orgánico, por ejemplo, hidrocarburo aromático.

- 40 Las composiciones de los tipos i) a xi) pueden comprender opcionalmente otros auxiliares, tales como 0.1-1% en peso de bactericidas, 5-15% en peso de agentes anticongelantes, 0.1-1% en peso de agentes antiespumantes, y 0.1-1% en peso de colorantes.

- 45 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. Las sustancias activas se emplean en una pureza desde 90% a 100%, preferiblemente de 95% a 100% (según el espectro de RMN).

Concentrados solubles en agua (LS), suspoemulsiones (SE), concentrados fluidos (FS), polvos para tratamiento en seco (DS), polvos dispersables en agua para tratamiento de lechada (WS), polvos solubles en agua (SS), emulsiones (ES), concentrados emulsionables (EC) y geles (GF) se emplean usualmente para el tratamiento de materiales de propagación de las plantas, particularmente semillas. Las composiciones en cuestión dan, después de

- una 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 las preparaciones listas para usar. La aplicación se puede llevar a cabo antes o durante la siembra. Los procedimientos de aplicar o tratar el compuesto I-A y composiciones del mismo, respectivamente, sobre el material de propagación de la planta, especialmente las semillas, incluyen procedimientos de aplicación, revestimiento, peletización, espolvoreo, remojo y aplicación en surcos del material de propagación. Preferiblemente, el compuesto I-A o las composiciones del mismo, respectivamente, se aplican sobre el material de propagación de la planta mediante un procedimiento tal que no se induce la germinación, por ejemplo, mediante la aplicación de semillas, la granulación, el recubrimiento y espolvoreo.
- 5
- 10 Cuando se emplean en la protección de plantas, las cantidades de sustancias activas aplicadas son, dependiendo del tipo de efecto deseado, 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.
- 15 En el tratamiento de materiales de propagación de las plantas tales como semillas, por ejemplo, mediante espolvoreo, revestimiento o empapado de semillas, generalmente 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 la planta (preferiblemente semillas).
- 20 Cuando se usa en la protección de materiales o productos almacenados, la cantidad de sustancia activa aplicada depende del tipo de área de aplicación y del efecto deseado. Las cantidades usualmente aplicadas en la protección de materiales son de 0.001 g a 2 kg, preferiblemente de 0.005 g a 1 kg de sustancia activa por metro cúbico de material tratado.
- 25 Se pueden adicionar diversos tipos de aceites, humectantes, adyuvantes, fertilizantes o micronutrientes y otros pesticidas (por ejemplo, herbicidas, insecticidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, protectores) a las sustancias activas o las composiciones que los comprenden como premezcla o, si es apropiado no hasta inmediatamente antes del uso (mezcla de tanque). Estos agentes se pueden mezclar con las composiciones según la invención en una relación en peso de 1: 100 a 100: 1, preferiblemente 1:10 a 10: 1.
- 30 El usuario aplica la composición según la invención usualmente desde un dispositivo de predosificación, un rociador de mochila, un tanque de pulverización, un plano de pulverización o un sistema de irrigación. Habitualmente, la composición agroquímica se compone de agua, solución reguladora y/o auxiliares adicionales para la concentración de aplicación deseada y así se obtiene el licor de pulverización listo para usar o la composición agroquímica según la invención. Normalmente, se aplican de 20 a 2000 litros, preferiblemente de 50 a 400 litros, del licor de pulverización listo para usar por hectárea de área agrícola útil.
- 35 Según una realización, los componentes individuales de la composición según la invención, tales como partes de un kit o partes de una mezcla binaria o ternaria, se pueden mezclar por el propio usuario en un tanque de pulverización y se pueden adicionar otros auxiliares, si es apropiado.
- 40 En una realización adicional, ya sea componentes individuales de la composición según la invención o componentes parcialmente premezclados, por ejemplo, los componentes que comprenden los compuestos I-A y/o las sustancias activas de los grupos A) a O), se pueden mezclar por el usuario en un tanque de pulverización y se pueden adicionar otros auxiliares y aditivos, si es apropiado.
- 45 En una realización adicional, ya sea componentes individuales de la composición según la invención o componentes parcialmente premezclados, por ejemplo, los componentes que comprenden compuestos I-A y/o sustancias activas de los grupos A) a O), se pueden aplicar conjuntamente (por ejemplo, después de la mezcla de tanque) o consecutivamente.
- 50 En el procedimiento de esta invención, los compuestos IA se pueden aplicar con ingredientes adicionales activos, por ejemplo, con otros pesticidas, insecticidas, herbicidas, fertilizantes tales como nitrato de amonio, urea, potasa y superfosfato, fitotoxícos y reguladores del crecimiento de las plantas, protectores y nematocidas. Estos ingredientes adicionales se pueden usar secuencialmente o en combinación con las composiciones descritas anteriormente, si es apropiado también se adicionan solo inmediatamente antes del uso (mezcla en tanque). Por ejemplo, la(s) planta(s) se puede(n) rociar con una composición de esta invención, ya sea antes o después de ser tratada con ingredientes adicionales activos.
- 55 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a una mezcla o composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I-A), o un estereoisómero, N-óxido o una sal agrícola o veterinariamente aceptable del mismo, y al menos otro pesticida.
- La siguiente lista categorizada M de pesticidas representa socios de mezclas insecticidas, que están, siempre que sea posible, clasificados según the Insecticide Resistance Action Committee (IRAC), y junto con los cuales se pueden usar los compuestos según la presente invención. El uso combinado de los compuestos de la presente invención con los siguientes pesticidas puede dar como resultado potenciales efectos sinérgicos. Los siguientes

ejemplos de socios de mezcla insecticida se proporcionan con la intención de ilustrar las posibles combinaciones, pero no imponer ninguna limitación a las mezclas obtenibles:

M.1 inhibidores de la acetilcolinesterasa (AChE) de la clase de

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

10 M.1B organofosforados, por ejemplo, acefato, azametifos, azinfosetilo, azinfosmetilo, cadusafos, cloretoxifos, clorfenvinfos, clormefos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, cumafós, cianofos, demeton-Smetilo, diazinón, diclorvos/DDVP, dicrotofos, dimetoato, dimetilvinfos, disulfoton, EPN, etión, etoprofos, famfur, fenamifos, fenitrotión, fentió, fostiazato, heptenofos, imiciafos, isofenfos, isopropil O-(metoxiaminotio-fosforil) salicilato, isoxation, malation, mecarbam, metamidofos, metidation, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemeton-metil, paration, paration-metil, fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidon, foxim, pirimifosmetil, profenofos, propetamfos, protiofos, piraclafos, piridafention, quinalfos, sulfotep, tebupirimfos, temefos, terbufos, tetraclorvinfos, tiometón, triazofos, triclorfón y vamidotión;

15 M.2. Antagonistas del canal de cloruro activados por GABA, tales como:

M.2A Compuestos organoclorados de ciclodieno, como por ejemplo endosulfan o clordano; o

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

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

20 M.3A Piretroides, por ejemplo, acrinatrina, aletrina, d-cis-trans aletrina, d-trans aletrina, bifentrina, bioaletrina, bioaletrina S-ciclopentenilo, bioserestrina, 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, flucitrinato, flumetrina, tau-fluvalinato, halfenprox, imiprotrina, meperflutrina, metoflutrina, permetrina, fenotrina, praletrina, proflutrina, piretrina (piretro), resmetrina, silafluofeno, teflutrina, tetrametilflutrina, tetrametrina, tralometrina y transflutrina; o

25 M.3B Moduladores de canales de sodio tales como DDT o metoxicloro;

M.4 agonistas de los receptores de acetilcolina nicotínicos (nAChR) de la clase de

M.4A Neonicotinoides, por ejemplo, acteamiprid, clotianidina, dinotefuran, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid y tiametoxam; o

M.4B nicotina.

30 M.5 activadores alostéricos del receptor de acetilcolina nicotínico de la clase de espinosinas, por ejemplo, espinosad o spinetoram;

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

M.7 imitaciones de hormonas juveniles, como

35 M.7A análogos de hormonas juveniles como hidropreno, quinopreno y metopreno; u otros como

M.7B fenoxicarb, o

M.7C piriproxifeno;

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

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

40 M.8B cloropicrina, o

M.8C fluoruro de sulfurilo, o

M.8D bórax, o

- M.8E tártaro emético;
- M.9 Bloqueadores selectivos de la alimentación homóptera, por ejemplo
- M.9B pimetrozina, o
- M.9C flonicamid;
- 5 M.10 Inhibidores del crecimiento de ácaros, por ejemplo
- M.10A clofentezina, hexitiazox y diflovidazina, o
- M.10B etoxazol;
- 10 M.11 Disruptores microbianos de las membranas de intestino medio de insectos, por ejemplo, *bacillus thuringiensis* o *bacillus sphaericus* y las proteínas insecticidas que producen tales como *bacillus thuringiensis subsp. israelensis*, *bacillus sphaericus*, *bacillus thuringiensis subsp. aizawai*, *bacillus thuringiensis subsp. kurstaki* y *bacillus thuringiensis subsp. tenebrionis*, o las proteínas de cultivo Bt: Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1Fa, Cry2Ab, mCry3A, Cry3Ab, Cry3Bb y Cry34/35Ab1;
- M.12 Inhibidores de la ATP sintetasa mitocondrial, por ejemplo
- M.12A diafentiuron, o
- 15 M.12B acaricidas de organoestaño tales como azociclina, cihexatina u óxido de fenbutatina, o
- M.12C propargita, o
- M.12D tetradifón;
- M.13 Desacopladores de la fosforilación oxidativa por disrupción del gradiente de protones, por ejemplo, clorfenapir, DNOC o sulfluramid;
- 20 M.14 Bloqueadores de los canales nicotínicos de acetilcolina (nAChR), por ejemplo, análogos de nereistoxina como bensultap, clorhidrato de cartap, tiociclam o tiosultap de sodio;
- M.15 Inhibidores de la biosíntesis de quitina tipo 0, tales como benzoilureas como por ejemplo bistriflurón, clorfluazurón, diflubenzurón, fluciclozurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumurón, teflubenzurón o triflumurón;
- 25 M.16 Inhibidores de la biosíntesis de quitina tipo 1, como por ejemplo buprofezina;
- M.17 disruptores de muda, dípteros, como por ejemplo ciromazina;
- M.18 agonistas del receptor de ecdisona tales como diacilhidrazinas, por ejemplo, metoxifenoazida, tebufenoazida, halofenoazida, fufenozida o cromafenoazida;
- M.19 agonistas del receptor de Octopamina, como por ejemplo amitraz;
- 30 M.20 Inhibidores del transporte de electrones del complejo mitocondrial III, por ejemplo
- M.20A hidrametilnón, o
- M.20B acequinocilo, o
- M.20C fluacipirim;
- M.21 Inhibidores del transporte de electrones del complejo mitocondrial I, por ejemplo
- 35 M.21A METI acaricidas e insecticidas como fenazaquin, fenpiroximato, pirimidifeno, piridabeno, tebufenpirad o tolfenpirad, o
- M.21B rotenona;
- M.22 bloqueadores de canales de sodio dependientes del voltaje, por ejemplo

- M.22A indoxacarb, o
- M.22B metaflumizona;
- M.23 inhibidores de la acetil CoA carboxilasa, tales como los derivados del ácido tetrónico y tetramícico, por ejemplo, espiroclorofeno, espiromesifeno o espirotetramato;
- 5 M.24 inhibidores del transporte de electrones del complejo mitocondrial IV, por ejemplo
- M.24A fosfina 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 II mitocondrial, tales como derivados de beta-cetonitrilo, por ejemplo, cienopirafeno o ciflumetofeno;
- 10 M.26 Moduladores del receptor de la rianodina de la clase de diamidas, como por ejemplo flubendiamida, clorantraniliprol (rynaxypyr®), ciantraniliprol (cyazypyr®) o los compuestos de ftalimida.
- M.26.1: (R)-3-Clor-N1-{2-metil-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluorometil)etil]fenil}-N2-(1-metil-2-metilsulfoniletil) ftalamida y
- M.26.2: (S)-3-Clor-N1-{2-metil-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluorometil)etil]fenil}-N2-(1-metil-2-metilsulfoniletil) ftalamida, o el compuesto
- 15 M.26.3: 3-bromo-N-{2-bromo-4-cloro-6-[(1-ciclopropiletil)carbamoil]fenil}-1-(3-clorpiridin-2-il)-1H-pirazol-5-carboxamida (nombre ISO propuesto: ciclaniliprole), o el compuesto
- M.26.4: metil-2-[3,5-dibromo-2-([3-bromo-1-(3-clorpiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil)amino]benzoil]-1,2-dimetilhidracinacarboxilato; o un compuesto seleccionado desde M.26.5a) a M.26.5h):
- 20 M.26.5a) N-[4,6-dicloro-2-[(dietil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;
- M.26.5b) N-[4-cloro-2-[(dietil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-6-metil-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;
- M.26.5c) N-[4-cloro-2-[(di-2-propil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-6-metil-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;
- 25 M.26.5d) N-[4,6-dicloro-2-[(di-2-propil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;
- M.26.5e) N-[4,6-dicloro-2-[(dietil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-(difluorometil)pirazol-3-carboxamida;
- 30 M.26.5f) N-[4,6-dibromo-2-[(di-2-propil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;
- M.26.5g) N-[4-cloro-2-[(di-2-propil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-6-ciano-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida;
- M.26.5h) N-[4,6-dibromo-2-[(dietil-lambda-4-sulfanilideno)carbamoil]-fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol-3-carboxamida.
- 35 MX compuestos activos insecticidas de modo desconocido o incierto de la acción, como por ejemplo azadiractina, amidoflumet, benzoximato, bifenazato, bromopropilato, quinometionato, criolita, dicofol, flufenerim, flometoquina, fluensulfona, flupiradifurona, butóxido de piperonilo, piridililo, pirifluquinazona, sulfoxaflor, o el compuesto
- M.X.1: 4-[5-(3,5-Dicloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-3-il]-2-metil-N-[(2,2,2-trifluoroetilcarbamoil)-metil]-benzamida, o el compuesto
- 40 MX2: ácido ciclopropanoacético, 1,1'-[(3S,4R,4aR,6S,6aS,12R,12aS,12bS)-4-[[[(2-ciclopropilacetil)oxi]metil]-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-decahidro-12-hidroxi-4,6a,12b-trimetil-11-oxo-9-(3-piridinil)-2H,11H-nafto[2,1-b]pyrano[3,4-e]piran-3,6-diil] éster, o el compuesto
- M.X.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.X.4: 3-(4'-fluoro-2,4-dimetilbifenil-3-il)-4-hidroxi-8-oxa-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-2-ona, o el compuesto

MX5: 1-[2-fluoro-4-metil-5-[(2,2,2-trifluoroetil) sulfenil] fenil]-3-(trifluorometil)-1H-1,2,4-triazol-5-amina, o activos sobre la base de *Bacillus firmus* (Votivo, I-1582); o

M.X.6; un compuesto seleccionado del grupo de

- 5 (E/Z)-N-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2,2-trifluoro-acetamida;
 (E/Z)-N-[1-[(6-cloro-5-fluoro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2,2-trifluoro-acetamida;
 (E/Z)-2,2,2-trifluoro-N-[1-[(6-fluoro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]acetamida;
 (E/Z)-N-[1-[(6-bromo-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2,2-trifluoro-acetamida;
 (E/Z)-N-[1-[(6-cloro-3-piridil)etil]-2-piridilideno]-2,2,2-trifluoro-acetamida;
- 10 (E/Z)-N-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2-difluoro-acetamida;
 (E/Z)-2-cloro-N-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2-difluoro-acetamida;
 (E/Z)-N-[1-[(2-cloropirimidin-5-il)metil]-2-piridilideno]-2,2,2-trifluoro-acetamida y
 (E/Z)-N-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridilideno]-2,2,3,3,3-pentafluoro-propanamida.)

15 Los compuestos comercialmente disponibles del grupo M enumerados anteriormente se pueden encontrar en The Pesticide Manual, 15th Edition, C. D. S. Tomlin, British Crop Protection Council (2011) entre otras publicaciones.

Las ftalamidas M.26.1 y M.26.2 son ambas conocidas del documento WO 2007/101540. La antranilamida M.26.3 se ha descrito en el documento WO2005/077934. El compuesto de hidrazida M.26.4 se ha descrito en el documento WO 2007/043677. Las antranilamidas M.26.5a) a M.26.5h) se pueden preparar como se describe en los documentos WO 2007/006670, WO2013/024009 y WO2013/024010.

20 Los compuestos enumerados en M.X.6 se han descrito en WO2012/029672.

La flometoquina derivada de quinolina se muestra en el documento WO2006/013896. Los compuestos de aminofuranona flupiradifurona se conocen del documento WO 2007/115644. El compuesto de sulfoximina sulfoxafloor se conoce del documento WO2007/149134. El compuesto de isoxazolina M.X.1 se ha descrito en WO2005/085216. El derivado de piripiropeno M.X.2 se ha descrito en el documento WO 2006/129714. El derivado de cetoenol cíclico sustituido con espirocetal M.X.3 se conoce del documento WO2006/089633 y el derivado de cetoenol espirocíclico sustituido con bifenilo M.X.4 del documento WO2008/067911. Finalmente, se ha descrito triazoilfenilsulfuro como M.X.5 en el documento WO2006/043635 y agentes de control biológico basados en *bacillus firmus* en el documento WO2009/124707. La siguiente lista F de sustancias activas, junto con las que se pueden usar los compuestos según la invención, pretende ilustrar las posibles combinaciones, pero no las limita:

30 F.I) Inhibidores de la respiración

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

35 estrobilurinas: azoxistrobina, coumetoxistrobina, coumoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburin, fluoxastrobina, cresoxim-metilo, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobin, pirametrobina, piraoxistrobin, piribencarb, triclopiricarb/clorodincarb, trifloxistrobina, éster metílico del ácido 2-[2-(2,5-dimetil-fenoximetil)-fenil]-3-metoxi-acrílico y 2-(2-(3-(2,6-diclorofenil)-1-metilalilidenoaminoximetil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida, oxazolidinodionas e imidazolinonas: famoxadona, fenamidona;

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

40 carboxanilidas: benodanil, benzovindiflupir, bixafen, boscalid, carboxina, fenfuram, fenhexamida, fluopiram, flutolanilo, furametpir, isopirazam, isotianilo, mepronil, oxicarboxin, penflufen, pentiopirad, sedaxano, tecloftalam, tiffuzamida, tiadinil, 2-amino-4-metil-tiazol-5-carboxanilida, N-(3', 4', 5'-trifluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (fluxaproxad), N-(4'-trifluorometiltiobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2-(1,3,3-trimetil-butyl)-fenil)-1,3-dimetil-5-fluoro-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 3-(trifluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 1,3-dimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 3-(trifluorometil)-1,5-dimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1,5-dimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 1,3,5-trimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-

il)pirazol-4-carboxamida, 3-(trifluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 1,3-dimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 3-(trifluorometil)-1,5-dimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1,5-dimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida, 1,3,5-trimetil-N-(1,1,3-trimetilindan-4-il)pirazol-4-carboxamida;

- 5 FI-3) Inhibidores del complejo III en el sitio Qi: ciazofamid, amisulbrom, [(3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[(3-acetoxi-4-metoxipiridina-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-(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 la respiración (complejo I, desacopladores) diflumetorim; (5,8-difluoroquinazolin-4-il)-(2-[2-fluoro-4-(4-trifluorometilpiridin-2-iloxi)-fenil]-etil)-amina; tecnazen; ametocradin; siltiofam; derivados de nitrofenilo, binapacril, dinobutón, dinocap, fluazinam, ferimzona, nitrthal-isopropilo,

- 15 e incluyendo compuestos organometálicos: sales de fentina, tales como fentina-acetato, cloruro de fentina o hidróxido de fentina;

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

- F.II-1) inhibidores de la C14 desmetilasa (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, triadimefón, triadimenol, triticonazol, uniconazol, 1-[rel-(2S;3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-oxiranilmetil]-5-tiocianato-1H-[1,2,4]triazol, 2-[rel-(2S;3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-oxiranilmetil]-2H-[1,2,4]triazol-3-tiol; imidazoles: imazalil, pefurazoato, oxpoconazol, procloraz, triflumizol; pirimidinas, piridinas y piperazinas: fenarimol, nuarimol, pirifenox, triforina, 1-[rel-(2S;3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-oxiranilmetil]-5-tiocianato-1H-[1,2,4]triazol, 2-[rel-(2S;3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)-oxiranilmetil]-2H-[1,2,4]triazol-3-tiol; F.II-2). Inhibidores de Delta14-reductasa (aminas, por ejemplo, morfolin, piperidinas) morfolin: aldimorf, dodemorf, acetato de dodemorf, fenpropimorf, tridemorf; piperidinas: fenpropidina, piperalina; espirocetaminas: espiroxamina;

F.II-3) Inhibidores de 3-ceto reductasa: hidroxianilidas: fenhexamida;

- 30 F.III) Inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos

F.III-1) síntesis de ARN, ADN

fungicidas de fenilamidas o acil-aminoácidos: benalaxilo, benalaxilo-M, kiralaxilo, metalaxilo, metalaxilo-M (mefenoxam), ofurace, oxadixilo; isoxazoles e isotiazolonas: himexazol, octilina;

F.III-2) inhibidores de ADN topisomerasa: ácido oxolínico;

- 35 F.III-3) Metabolismo de nucleótidos (por ejemplo, adenosina-desaminasa), hidroxil (2-amino) -pirimidinas: bupirinato;

F.IV) Inhibidores de la división celular o citoesqueleto

F.IV-1) Inhibidores de tubulina: bencimidazoles y tiofanatos: benomilo, carbendazima, fuberidazol, tiabendazol, tiofanato-metilo; triazolopirimidinas: 5-cloro-7 (4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidina;

- 40 F.IV-2) Otros inhibidores de la división celular

benzamidas y fenilacetamidas: dietofencarb, etaboxam, pencicuron, fluopicolida, zoxamida;

F.IV-3) Inhibidores de actina: benzofenonas: metrafenona, pirofenona;

F.V) Inhibidores de la síntesis de aminoácidos y proteínas

- 45 F.V-1) Inhibidores de la síntesis de metionina (anilino-pirimidinas) anilino-pirimidinas: ciprodinil, mepanipirim, nitrapirin, pirimetanil;

F.V-2) inhibidores de la síntesis de proteínas (anilino-pirimidinas)

- Antibióticos: blastidina-S, kasugamicina, clorhidrato de kasugamicina-hidrato, mildiomicina, estreptomicina, oxitetraciclina, polioxina, validamicina A;
- F.VI) inhibidores de transducción de señal
- 5 F.VI-1) inhibidores de MAP/histidina quinasa (por ejemplo, anilino-pirimidinas) dicarboximidas: fluoroimida, iprodiona, procimidona, vinclozolina; fenilpirroles: fenciclonil, fludioxonil;
- F.VI-2) inhibidores de la proteína G: quinolinas: quinoxifeno;
- F.VII) Inhibidores de la síntesis de lípidos y membranas
- F.VII-1) Inhibidores de la biosíntesis de fosfolípidos
- compuestos organofosforados: edifenfos, iprobenfos, pirazofos; ditiolanos: isoprotiolano;
- 10 F.VII-2) Peroxidación lipídica: hidrocarburos aromáticos: dicloran, quintozeno, tecnazeno, tolclofos-metilo, bifenilo, cloroneb, etridiazol;
- F.VII-3) Amidas de ácido carboxílico (fungicidas CAA)
- 15 amidas de ácido cinámico o mandélico: dimetomorf, flumorf, mandiproamid, pirimorf; carbamatos de valinamida: bentiavalicarb, iprovalicarb, piribencarb, valifenalato y ácido N-(1-(1-(4-cianofenil)etanosulfonil)-but-2-il) carbámico (4-fluorofenil) éster;
- F.VII-4) Compuestos que afectan 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-clorhidrato,
- 20 F.VII-5) inhibidores de la amida hidrolasa de 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;
- F.VIII) Inhibidores con acción de sitios múltiples
- F.VIII-1) Sustancias activas inorgánicas: mezcla de Burdeos, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre básico, azufre;
- 25 F.VIII-2) Tio- y ditiocarbamatos: ferbam, mancozeb, maneb, metam, metasulfocarb, metiram, propineb, tiram, zineb, ziram;
- F.VIII-3) Compuestos organoclorados (por ejemplo, ftalimidas, sulfamidas, cloronitrilos):
- anilazina, clorotalonil, captafol, captan, folpet, diclofluanid, diclorofeno, flusulfamida, hexaclorobenceno, pentaclorofenol y sus sales, ftalida, toliifluanida, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metil-bencenosulfonamida;
- 30 F.VIII-4) Guanidinas y otras: guanidina, dodina, base libre de dodina, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, iminoctadina-triacetato, iminoctadina-tris (albesilato), 2,6-dimetil-1H,5H-[1, 4] ditino [2,3-c: 5,6-c'] dipirrol-1,3,5,7 (2H, 6H)-tetraona;
- F.VIII-5) Antraquinonas: ditianon;
- F.IX) Inhibidores de la síntesis de la pared celular
- 35 F.IX-1) Inhibidores de la síntesis de glucano: validamicina, polioxina B;
- F.IX-2) Inhibidores de la síntesis de melanina: piroquilon, triciclazol, carpropamida, dicitomet, fenoxanil;
- F.X) Inductores de defensa de plantas
- F.X-1) Vía del ácido salicílico: acibenzoiar-S-metilo;
- 40 F.X-2) Otros: probenazol, isotianil, tiadinil, prohexadiona-calcio; fosfonatos: fosetilo, fosetil-aluminio, ácido fosforoso y sus sales;

F.XI) Modo de acción desconocido: bronopol, chinometionat, ciflufenamid, cimoxanil, dazomet, debacarb, diclomezina, difenzoquat, difenzoquat-metilsulfato, difenilamin, fenpirazamina, flumetover, flusulfamida, flutianil, metasulfocarb, nitrapirin, nitrotal-isopropil, oxatiapiprolin, oxina-cobre, proquinazid, tebufloquina, tecloftalam, triazóxido, 2-butoxi-6-yodo-3-propilcromen-4-ona, N-(ciclopropilmetoxiimino-(6-difluoro-metoxi-2,3-difluoro-fenil)-metil)-2-fenil acetamida, N'-(4-(4-cloro-3-trifluorometil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N metil formamidina, N' (4-(4-fluoro-3-trifluorometil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, N'-(2-metil-5-trifluorometil-4-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, N'-(5-difluorometil-2 metil-4-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, metil-(1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-1-il)-amida del ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometil-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-tiazol-4-carboxílico, metil-(R)-1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-1-il-amida del ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometil-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-tiazol-4-carboxílico, 6-tert-butil-8-fluoro-2,3-dimetil-quinolin-4-il éster del ácido metoxi-acético y N-metil-2-{1-[(5-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-N-[(1R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il]-4-tiazolcarboxamida, 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina, pirisoxazol, S-allil éster del ácido 5-amino-2-isopropil-3-oxo-4-orto-tolil-2,3-dihidro-pirazol-1 carbotioico, amida del ácido N-(6-metoxi-piridin-3-il) ciclopropanocarboxílico, 5-cloro-1 (4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-2-metil-1H-benzoimidazol, 2-(4-cloro-fenil)-N-[4-(3,4-dimetoxi-fenil)-isoxazol-5-il]-2-prop-2-iniloxi-acetamida,.

F.XII) Reguladores del crecimiento: ácido abscísico, amidoclor, ancimidol, 6-bencilaminopurina, brassinólida, butralina, cloromequat (cloruro de cloromequat), cloruro de colina, ciclilanilida, daminozida, dikegulac, dimetipina, 2,6-dimetilpuridina, etefón, flumetralina, flurprimidol, flutiacet, forclorfenuron, ácido giberélico, inabenfida, ácido indol-3-acético, hidrazida maleica, mefluidida, mepiquat (cloruro de mepiquat), ácido naftalenoacético, N 6-benciladenina, paclobutrazol, prohexadiona (prohexadiona-calcio), prohidrojasmon, tidiazuron, triapentenol, tributil fosforotritioato, ácido 2,3,5 triyodobenzoico, trinexapac-etilo y uniconazol;

F.XIII) Agentes de control biológico

Ampelomyces quisqualis (por ejemplo, AQ 10® de Intrachem Bio GmbH & Co. KG, Germany), *Aspergillus flavus* (por ejemplo, AFLAGUARD® de Syngenta, CH), *Aureobasidium pullulans* (por ejemplo, BOTECTOR® de bio-ferm GmbH, Germany), *Bacillus pumilus* (por ejemplo, No. de acceso NRRL B-30087 en SONATA® y BALLAD® Plus de AgraQuest Inc., USA), *Bacillus subtilis* (por ejemplo, NRRL-Nr aislado. B-21661 en RHAPSODY®, SERENADE® MAX y SERENADE® ASO de AgraQuest Inc., USA), *Bacillus subtilis* var. *amyloliquefaciens* FZB24 (por ejemplo, TAEGRO® de Novozyme Biologicals, Inc., USA), *Candida oleophila* I-82 (por ejemplo, ASPIRE® de Ecogen Inc., USA), *Candida saitoana* (por ejemplo, BIOCURE® (en mezcla con lisozima) y BIOCOAT® de Micro Flo Company, USA (BASF SE) y Arysta), Chitosan (por ejemplo, ARMOUR-ZEN de BotriZen Ltd., NZ), *Clonostachys rosea* f. *catenulata*, también llamada *Gliocladium catenulatum* (por ejemplo, J 1446 aislado: PRESTOP® de Verdera, Finland), *Coniothyrium minitans* (por ejemplo, CONTANS® de Prophyta, Germany), *Cryphonectria parasitica* (por ejemplo, *Endothia parasitica* de CNICM, France), *Cryptococcus albidus* (por ejemplo, YIELD PLUS® de Anchor Bio-Technologies, South Africa), *Fusarium oxisporum* (por ejemplo, BIOFOX® de S.I.A.P.A., Italy, FUSACLEAN® de Natural Plant Protection, France), *Metschnikowia fructicola* (por ejemplo, SHEMER® de Agrogreen, Israel), *Microdochium dimerum* (por ejemplo, ANTIBOT® de Agrauxine, France), *Phlebiopsis gigantea* (por ejemplo, ROTSOP® de Verdera, Finland), *Pseudozyma flocculosa* (por ejemplo, SPORODEX® de Plant Products Co. Ltd., Canada), *Pythium oligandrum* DV74 (por ejemplo, POLYVERSUM® de Remeslo SSRO, Biopreparaty, Czech Rep.), *Reynoutria sachlinensis* (por ejemplo, REGALIA® de Marrone BioInnovations, USA), *Talaromyces flavus* V117b (por ejemplo, PROTUS® de Prophyta, Germany), *Trichoderma asperellum* SKT-1 (por ejemplo, ECOHOPE® de Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., Japan), *T. atroviride* LC52 (por ejemplo, SENTINEL® de Agrimm Technologies Ltd, NZ), *T. harzianum* T-22 (por ejemplo, PLANTSHIELD® der Firma BioWorks Inc., USA), *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* and *T. viride* (por ejemplo, TRICHOPEL de Agrimm Technologies Ltd, NZ), *T. harzianum* ICC012 y *T. viride* ICC080 (por ejemplo, REMEDIER® WP de Isagro Ricerca, Italy), *T. polysporum* 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, SOILGARD® de Certis LLC, USA), *T. viride* (por ejemplo, TRIECO® de Ecosense Labs. (India) Pvt. Ltd., Indien, BIO-CURE® F de T. Stanes & Co. Ltd., Indien), *T. viride* TV1 (por ejemplo, T. viride TV1 de Agribiotec srl, Italy), *Ulocladium oudemansii* HRU3 (por ejemplo, BOTRY-ZEN® de Botry-Zen Ltd, NZ).

Los compuestos II comercialmente disponibles del grupo F enumerados anteriormente se pueden encontrar en The Pesticide Manual, 15th Edition, C. D. S. Tomlin, British Crop Protection Council (2011) entre otras publicaciones. Se conoce su preparación y su actividad contra los hongos nocivos (cf.: <http://www.alanwood.net/pesticides/>); estas sustancias están disponibles en el mercado. Los compuestos descritos por la nomenclatura IUPAC, su preparación y su actividad fungicida también son conocidos (cf. Can. J. Plant Sci. 48(6), 587-94, 1968; EP A 141 317; EP-A 152 031; EP-A 226 917; EP A 243 970; EP A 256 503; EP-A 428 941; EP-A 532 022; EP-A 1 028 125; EP-A 1 035 122; EP A 1 201 648; EP A 1 122 244, JP 2002316902; DE 19650197; DE 10021412; DE 102005009458; US 3,296,272; US 3,325,503; WO 98/46608; WO 99/14187; WO 99/24413; WO 99/27783; WO 00/29404; WO 00/46148; WO 00/65913; WO 01/54501; WO 01/56358; WO 02/22583; WO 02/40431; WO 03/10149; WO 03/11853; WO 03/14103; WO 03/16286; WO 03/53145; WO 03/61388; WO 03/66609; WO 03/74491; WO 04/49804; WO 04/83193; WO 05/120234; WO 05/123689; WO 05/123690; WO 05/63721; WO 05/87772; WO 05/87773; WO 06/15866; WO 06/87325; WO 06/87343; WO 07/82098; WO 07/90624, WO 11/028657).

Aplicaciones

Debido a su excelente actividad, los compuestos de la presente invención se pueden usar para controlar plagas de invertebrados.

5 La plaga animal (también denominada "plaga de invertebrados"), esto es, los insectos, arácnidos y nemátodos, la planta, el suelo o el agua en los que la planta está creciendo puede ponerse en contacto con los presentes compuestos de fórmula IA o composición(es) que los comprende mediante cualquier procedimiento de aplicación conocido en la técnica. Como tal, "poner en contacto" incluye tanto el contacto directo (aplicar los compuestos/composiciones directamente sobre la plaga animal o planta -por lo general al follaje, tallo o raíces de la planta) como el contacto indirecto (aplicar los compuestos/composiciones al locus de la plaga animal o planta).

10 Los compuestos de fórmula IA o las composiciones pesticidas que los comprenden se pueden usar para proteger las plantas y cultivos en crecimiento frente al ataque o la infestación por plagas de animales, especialmente insectos, ácaros o arácnidos, poniendo en contacto la planta/cultivo con una cantidad eficaz como pesticida de los compuestos de fórmula IA. El término "cultivo" se refiere tanto a los cultivos en crecimiento como a los cosechados.

15 Los compuestos de la presente invención y las composiciones que los comprenden son particularmente importantes en el control de una multitud de insectos en diversas plantas cultivadas, tales como cereales, tubérculos, cultivos oleaginosos, vegetales, especias, ornamentales, por ejemplo, semillas de trigo duro y otros cereales, cebada, avena, centeno, maíz (maíz forrajero y maíz azucarero/maíz dulce y de campo), soja, oleaginosas, crucíferas, algodón, girasoles, plátanos, arroz, colza, nabo, remolacha azucarera, remolacha forrajera, berenjenas, patatas, hierba, césped, césped, forraje, tomates, puerros, calabaza/ahuyama, col, lechuga iceberg, pimiento, pepinos, melones, especies de Brassica, melones, frijoles, guisantes, ajo, cebollas, zanahorias, plantas tuberosas tales como patatas, caña de azúcar, tabaco, uvas, petunias, geranio/pelargonios, pensamientos e impacencias.

20 Los compuestos de la presente invención se emplean como tales o en forma de composiciones tratando los insectos o las plantas, materiales de propagación de las plantas, tales como semillas, suelo, superficies, materiales o cuartos para protegerlos del ataque de insecticidas con una cantidad insecticida eficaz de los compuestos activos. La aplicación se puede llevar a cabo tanto antes como después de la infección de las plantas, los materiales de propagación de las plantas, tales como las semillas, el suelo, las superficies, los materiales o los cuartos por los insectos.

25 La presente invención también incluye un procedimiento para combatir plagas animales que comprende poner en contacto las plagas animales, su hábitat, caldo de cultivo, suministro de alimentos, plantas cultivadas, semillas, suelo, área, material o entorno en el que crecen las plagas animales o pueden crecer, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios que se van a proteger del ataque de un animal o la infestación con una cantidad eficaz como pesticida de una mezcla de al menos un compuesto activo I-A. Además, las plagas animales se pueden controlar poniendo en contacto la plaga diana, su suministro de alimentos, hábitat, caldo de cultivo o su locus con una cantidad eficaz como pesticida de los compuestos de fórmula I-A. Como tal, la aplicación se puede llevar a cabo antes o después de la infección del locus, el cultivo de cosechas o los cultivos cosechados por la plaga.

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

35 Los compuestos de fórmula I-A también se pueden usar para proteger las plantas en crecimiento frente al ataque o la infestación por plagas al poner en contacto la planta con una cantidad eficaz como pesticida de los compuestos de fórmula I-A. Como tal, "poner en contacto" incluye tanto el contacto directo (aplicación de los compuestos/composiciones directamente sobre la plaga y/o planta - por lo general al follaje, tallo o raíces de la planta) como el contacto indirecto (aplicación de los compuestos/composiciones al locus de la plaga y/o planta).

"Locus" significa un hábitat, caldo de cultivo, planta, semilla, suelo, área, material o entorno en el que una plaga o parásito crece o puede crecer.

45 Se debe entender que el término "material de propagación vegetal" se refiere a todas las partes generativas de la planta, tales como semillas y material vegetativo de las plantas tales como esquejes y tubérculos (por ejemplo patatas), que se pueden usar para la multiplicación de la planta. Esto incluye semillas, raíces, frutas, tubérculos, bulbos, rizomas, tallos, brotes y otras partes de plantas. Las plántulas y plantas jóvenes, que se van a trasplantar después de la germinación o después de su emergencia del suelo, también se pueden incluir. Estos materiales de propagación de las plantas pueden ser tratados profilácticamente con un compuesto de protección de las plantas, ya sea en o antes de la siembra o trasplante

50 Se debe entender que el término "plantas cultivadas" incluye plantas que han sido modificadas mediante reproducción, mutagénesis o ingeniería genética. Las plantas genéticamente modificadas son plantas,

cuyo material genético se ha modificado de esta manera mediante el uso de técnicas de ADN recombinante que, en circunstancias naturales, no se pueden obtener fácilmente por cruzamiento, mutaciones o recombinación natural. Por lo general, uno o más genes se han integrado en el material genético de una planta genéticamente modificada con el fin de mejorar ciertas propiedades de la planta. Tales modificaciones genéticas también incluyen, pero no se limitan a, modificación posttransicional dirigida de proteína(s) (oligo o polipéptidos), por ejemplo, mediante glicosilación o adiciones de polímero tales como unidades estructurales preniladas, acetiladas o farnesiladas o unidades estructurales de PEG (por ejemplo, como se describe en *Biotechnol Prog.* 2001 Jul-Aug;17(4):720-8., *Protein Eng Des Sel.* 2004 Jan;17(1):57-66, *Nat Protoc.* 2007;2(5): 1225-35., *Curr Opin Chem Biol.* 2006 Oct;10(5):487-91. *Epub* 2006 Aug 28., *Biomaterials.* 2001 Mar;22(5):405-17, *Bioconjug Chem.* 2005 Jan-Feb;16(1):113-21).

Se debe entender que el término "plantas cultivadas" también incluye plantas que se han vuelto tolerantes a aplicaciones de clases específicas de herbicidas, tales como inhibidores de hidroxifenilpiruvato dioxigenasa (HPPD); inhibidores de acetolactato sintasa (ALS), tales como sulfonil ureas (véanse, por ejemplo, los documentos 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 (véanse, por ejemplo, los documentos US 6222100, 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 enolpiruvilsintetasa-3-fosfato sintasa (EPSPS), tales como glifosato (véase, por ejemplo, el documento WO 92/00377); inhibidores de glutamina sintetasa (GS), tales como glufosinato (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-0242236, EP-A-242246) o herbicidas de oxinilo (véase, por ejemplo, el documento US 5,559,024) como resultado de procedimientos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Varias plantas cultivadas se han vuelto tolerantes a los herbicidas por procedimientos convencionales de reproducción (mutagénesis), por ejemplo, colza de verano Clearfield® (Canola) es tolerante a las imidazolinonas, por ejemplo, imazamox. Los procedimientos de ingeniería genética se han utilizado para obtener plantas cultivadas, como soja, algodón, maíz, remolacha y colza, tolerantes a herbicidas, como glifosato y glufosinato, algunos de los cuales están disponibles comercialmente con los nombres comerciales RoundupReady® (glifosato) y LibertyLink® (glufosinato).

Se debe entender que el término "plantas cultivadas" también incluye plantas que son mediante el uso de técnicas de ADN recombinante capaces de sintetizar una o más proteínas insecticidas, especialmente las conocidas del género bacteriano *Bacillus*, particularmente de *Bacillus thuringiensis*, tales como δ -endotoxinas, por ejemplo, CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c; proteínas insecticidas vegetativas (VIP), por ejemplo, VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A; proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nemátodos, por ejemplo *Photorhabdus* spp. o *Xenorhabdus* spp.; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpiones, toxinas de arácnidos, toxinas de avispas u otras neurotoxinas específicas de insectos; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de *Streptomyces*, lectinas de plantas, tales como lectinas de guisante o de cebada; aglutininas; inhibidores de proteinasas, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, inhibidores de patatina, cistatina o papaína; proteínas inactivadoras de ribosomas (RIP), tales como ricina, RIP de maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas del metabolismo de esteroides, tales como 3-hidroxiesteroide oxidasa, ecdisteroide-IDP-glicosiltransferasa, oxidasas de colesterol, inhibidores de ecdisona o HMG-CoA-reductasa; bloqueadores de canales de iones, tales como bloqueadores de canales de sodio o calcio; hormona esterasa juvenil; receptores de hormonas diuréticas (receptores de helicoquinina); stilben sintasa, bibencil sintasa, quitinasas o glucanasas. En el contexto de la presente invención, estas proteínas o toxinas insecticidas se deben entender expresamente también como pretoxinas, proteínas híbridas, proteínas truncadas o modificadas de otro modo. Las proteínas híbridas se caracterizan por una nueva combinación de dominios de proteínas (véase, por ejemplo, WO 02/015701). Se describen ejemplos adicionales de tales toxinas o plantas genéticamente modificadas capaces de sintetizar tales toxinas, 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. Los procedimientos de producción de tales plantas genéticamente modificadas son generalmente conocidos para los expertos en el arte y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente. Estas proteínas insecticidas contenidas en las plantas genéticamente modificadas imparten a las plantas que producen estas proteínas protección contra las plagas dañinas de ciertos grupos taxonómicos de artrópodos, particularmente los escarabajos (Coleoptera), las moscas (Diptera), y las mariposas y polillas (Lepidoptera) y para plantar parásitos nemátodos (Nematoda).

Se debe entender que el término "plantas cultivadas" también incluye plantas que son mediante el uso de técnicas de ADN recombinante capaces de sintetizar una o más proteínas para aumentar la resistencia o tolerancia de esas plantas a patógenos bacterianos, víricos o fúngicos. Ejemplos de tales proteínas son las denominadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (proteínas PR, véase, por ejemplo, EP-A 0 392 225), genes de resistencia a enfermedades de las plantas (por ejemplo variedades de patata, que expresan genes de resistencia que actúan contra *Phytophthora infestans* derivados de la patata silvestre mexicana *Solanum bulbocastanum*) o T4-lisozima (por ejemplo, variedades de patata capaces de sintetizar estas proteínas con mayor resistencia contra bacterias tal como *Erwinia amylovora*). Los procedimientos de producción de tales plantas genéticamente modificadas son generalmente conocidos para los expertos en el arte y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente.

También se debe entender que el término "plantas cultivadas" incluye plantas que son mediante el uso de técnicas de ADN recombinante capaces de sintetizar una o más proteínas para aumentar la productividad (por ejemplo,

producción de biomasa, rendimiento de grano, contenido de almidón, contenido de aceite o contenido de proteína), tolerancia a la sequía, salinidad u otros factores ambientales limitantes del crecimiento o tolerancia a plagas y patógenos fúngicos, bacterianos o virales de esas plantas.

- 5 También se debe entender que el término "plantas cultivadas" incluye plantas que contienen, mediante el 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 oleaginosos que producen ácidos grasos omega-3 de cadena larga que promueven la salud o ácidos grasos omega-9 insaturados (por ejemplo, colza Nexera®).
- 10 También se debe entender que el término "plantas cultivadas" incluye plantas que contienen, mediante 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 materia prima, por ejemplo, patatas que producen mayores cantidades de amilopectina (por ejemplo, patata Amflora®).
- 15 En general, "cantidad eficaz como pesticida" significa la cantidad de ingrediente activo necesaria para lograr un efecto observable sobre el crecimiento, incluidos los efectos de la necrosis, la muerte, el retraso, la prevención y la eliminación, destrucción o de otro modo la disminución de la ocurrencia y actividad del organismo diana. La cantidad eficaz como pesticida puede variar para los diversos compuestos/composiciones usados en la invención. Una cantidad eficaz como pesticida de las composiciones también variará según las condiciones predominantes, tales como el efecto pesticida deseado y la duración, el clima, las especies diana, locus, modo de aplicación y similares.
- 20 En el caso del tratamiento del suelo o de la aplicación al lugar de habitación o nido de las plagas, la cantidad de ingrediente activo varía de 0.0001 a 500 g por 100 m², preferiblemente desde 0.001 a 20 g por 100 m².
- Las tasas de aplicación habituales en la protección de materiales son, por ejemplo, de 0.01 g a 1000 g del compuesto activo por m² de material tratado, deseablemente de 0.1 g a 50 g por m².
- 25 Las composiciones insecticidas para uso en la impregnación de materiales contienen por lo general 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 al menos un repelente y/o insecticida.
- Para uso en el tratamiento de plantas de cultivo, la tasa de aplicación de los ingredientes activos de esta invención puede estar en el intervalo de 0.1 g a 4000 g por hectárea, deseablemente desde 1 g a 600 g o desde 25 g a 600 g por hectárea, más deseablemente desde 5 g a 500 g o de 50 g a 500 g por hectárea.
- 30 Los compuestos de fórmula I-A son eficaces a través de tanto el contacto (a través del suelo, vidrio, pared, mosquitera, alfombra, partes de plantas o partes de animales), como la ingestión (cebo, o parte de la planta).
- Los compuestos de la invención también se pueden aplicar contra plagas de insectos no de cultivos, tales como hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos o cucarachas. Para usar contra dichas plagas no de cultivos, los compuestos de fórmula I-A se usan preferiblemente en una composición de cebo.
- 35 El cebo puede ser un líquido, un sólido o una preparación semisólida (por ejemplo, un gel). Los cebos sólidos se pueden formar en diversas formas y formas apropiadas para la aplicación respectiva, por ejemplo, gránulos, bloques, barras, discos. Los cebos líquidos pueden llenarse en varios dispositivos para garantizar una aplicación apropiada, por ejemplo, recipientes abiertos, dispositivos de pulverización, fuentes de gotitas o fuentes de evaporación. Los geles se pueden basar en matrices acuosas u oleosas y se pueden formular según necesidades particulares en términos de adherencia, retención de humedad o características de envejecimiento.
- 40 El cebo empleado en la composición es un producto, que es suficientemente atractivo para incitar a los insectos tales como hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos, etc. o cucarachas a comerlo.
- 45 El atractivo se puede manipular mediante el uso de estimulantes de alimentación o feromonas sexuales. Los estimulantes de alimentación se eligen, por ejemplo, pero no exclusivamente, a partir de proteínas animales y/o vegetales (harina de carne, pescado o sangre, partes de insectos, yema de huevo), grasas y aceites de origen animal y/o vegetal, o mono-, oligo- o poliorganosacáridos, especialmente de sacarosa, lactosa, fructosa, dextrosa, glucosa, almidón, pectina o incluso melaza o miel. Las partes frescas o en descomposición de frutas, cultivos, plantas, animales, insectos o partes específicas de los mismos también pueden servir como un estimulante de la alimentación. Las feromonas sexuales son conocidas por ser más específicas de insectos. Las feromonas específicas se describen en la literatura y son conocidas para los expertos en el arte.
- 50 Para uso en composiciones de cebo, el contenido típico de ingrediente activo es de 0.001% en peso a 15% en peso, deseablemente de 0.001% en peso a 5% en peso del compuesto activo.

Las formulaciones de compuestos de fórmula I-A como aerosoles (por ejemplo, en botes de pulverización), pulverizaciones de aceite o pulverizadores de bomba son muy apropiados para el usuario no profesional para controlar plagas tales como moscas, pulgas, garrapatas, mosquitos o cucarachas. Las recetas de aerosol se componen preferiblemente del compuesto activo, solventes tales como alcoholes inferiores (por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol), cetonas (por ejemplo, acetona, metiletilcetona), hidrocarburos de parafina (por ejemplo, querosenos) que tienen intervalos de ebullición de aproximadamente 50 a 250 °C, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno, agua, adicionalmente auxiliares tales como emulsionantes tales como monooleato de sorbitol, etoxilato de oleilo que tiene 3-7 moles de óxido de etileno, etoxilato de alcohol graso, aceites de perfume tales como aceites etéreos, ésteres de ácidos grasos medios con alcoholes inferiores, compuestos de carbonilo aromáticos, si es apropiado estabilizadores tales como benzoato de sodio, surfactantes anfóteros, epóxidos inferiores, ortoformiato de trietilo y, si es necesario, propulsores tales como propano, butano, nitrógeno, aire comprimido, dimetil éter, dióxido de carbono, óxido nitroso o mezclas de estos gases.

Las formulaciones de pulverización de aceite difieren de las recetas de aerosoles en que no se usan propulsores.

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

Los compuestos de fórmula I-A y sus respectivas composiciones también se pueden usar en mosquitos y bobinas de fumigación, cartuchos de humo, placas vaporizadoras o vaporizadores a largo plazo y también en papeles para polillas, almohadillas para polillas u otros sistemas vaporizadores dependientes de calor.

Los procedimientos para controlar enfermedades infecciosas transmitidas por insectos (por ejemplo, malaria, dengue y fiebre amarilla, filariasis linfática y leishmaniasis) con compuestos de fórmula IA y sus composiciones respectivas también comprenden tratar superficies de cabañas y casas, pulverización con aire e impregnación de cortinas, tiendas de campaña, prendas de vestir, mosquiteros, trampa para moscas tsetse o similares. Las composiciones insecticidas para la aplicación a fibras, tejidos, artículos de punto, materiales no tejidos, material de malla o láminas y lonas, preferiblemente comprenden una mezcla que incluye el insecticida, opcionalmente un repelente y al menos un aglutinante. Los repelentes apropiados, por ejemplo, son N,N-dietil-meta-toluamida (DEET), N,N-dietilfenilacetamida (DEPA), 1-(3-ciclohexan-1-il-carbonil)-2-metilpiperina, lactona del ácido (2-hidroximetilciclohexil) acético, 2-etil-1,3-hexandiol, indalona, metilneodecanamida (MNDA), un piretroide no utilizado para el control de insectos, como {(+/-) - 3-alil-2-metil-4-oxociclopent-2 - (+) - enil - (+) - trans-crisantemato (Esbiothrin), un repelente derivado de o idéntico a extractos de plantas como limoneno, eugenol, (+) - Eucamalol (1), (-)-1-epi-eucamalol o extractos de plantas crudas de plantas como Eucalyptus maculata, Vitex rotundifolia, Cymbopogon martinii, Cymbopogon citratus (hierba de limón), Cymbopogon nardus (citronela). Los aglutinantes apropiados 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, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de metilo, mono- e hidrocarburos di-etilénicamente insaturados, tales como estireno y dienos alifáticos, tales como butadieno.

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

Los compuestos de fórmula IA y sus composiciones se pueden usar para proteger materiales de madera tales como árboles, vallas de tablas, durmientes, etc. y edificios tales como casas, letrinas, fábricas, pero también materiales de construcción, muebles, cueros, fibras, artículos de vinilo, alambres y cables eléctricos, etc. de hormigas y/o termitas, y para controlar que las hormigas y las termitas dañen los cultivos o el ser humano (por ejemplo, cuando las plagas invaden las casas y las instalaciones públicas). Los compuestos de fórmula IA se aplican no solo a la superficie del suelo circundante o al suelo subterráneo para proteger los materiales de madera, sino que también se pueden aplicar a artículos con armadura tales como superficies de hormigón, postes empotrados, vigas, contrachapados, muebles, etc., artículos de madera tales como tableros de partículas, tableros de media, etc. y artículos de vinilo tales como cables eléctricos revestidos, láminas de vinilo, materiales aislantes del calor tales como espumas de estireno, etc. En caso de aplicación contra hormigas que hacen daño a cultivos o seres humanos, el controlador de hormigas de la presente invención se aplica a los cultivos o al suelo circundante, o se aplica directamente al nido de hormigas o similares.

Tratamiento de semillas

Los compuestos de fórmula I-A también son apropiados para el tratamiento de semillas con el fin de proteger la semilla de plagas de insectos, en particular de plagas de insectos que viven en el suelo y las raíces y brotes resultantes de la planta contra plagas del suelo e insectos foliares.

Los compuestos de fórmula I-A son particularmente útiles para la protección de las semillas de las plagas del suelo y las raíces y brotes resultantes de la planta contra las plagas del suelo y los insectos foliares. Se prefiere la

protección de las raíces y brotes resultantes de la planta. Más preferida es la protección de los brotes de plantas resultantes de insectos perforadores y chupadores, en la que la protección contra los áfidos es la más preferida.

5 La presente invención comprende por lo tanto un procedimiento para la protección de semillas de insectos, en particular desde insectos del suelo y de raíces y brotes de plántulas de insectos, en particular de insectos foliares y del suelo, comprendiendo dicho procedimiento poner el contacto de las semillas antes de la siembra y/o después de la pregerminación con un compuesto de la fórmula general IA o una sal del mismo. Particularmente preferido es un procedimiento, en el que las raíces y brotes de la planta están protegidos, más preferiblemente un procedimiento, en el que los brotes de las plantas están protegidos de insectos perforantes y chupadores, más preferiblemente un procedimiento, en el que los brotes de las plantas están protegidos de los áfidos.

10 El término semilla abarca semillas y propágulos de plantas de todo tipo que incluyen, pero no se limitan a semillas verdaderas, trozos de semilla, retoños, cormos, bulbos, frutos, tubérculos, granos, esquejes, brotes cortados y similares y medios en una realización preferida semillas verdaderas

15 El término tratamiento de semillas comprende todas las técnicas apropiadas de tratamiento de semillas conocidas en la técnica, tales como la aplicación en semillas, el recubrimiento de semillas, el espolvoreado de semillas, el remojo de semillas y la granulación de semillas.

La presente invención también comprende semillas recubiertas con o que contienen el compuesto activo.

20 El término "recubierto con y/o que contiene" generalmente significa que el ingrediente activo está en su mayor parte en la superficie del producto de propagación en el momento de la aplicación, aunque una parte mayor o menor del ingrediente puede penetrar en el producto de propagación, dependiendo del procedimiento de aplicación. Cuando dicho producto de propagación se (re)planta, puede absorber el ingrediente activo.

25 Las semillas apropiadas son semillas de cereales, tubérculos, oleaginosas, hortalizas, especias, plantas ornamentales, por ejemplo, semillas de trigo duro y otros cereales, cebada, avena, centeno, maíz (maíz forrajero y maíz azucarero/maíz dulce y de campo), soja, oleaginosas, crucíferas, algodón, girasoles, plátanos, arroz, colza, nabo, remolacha azucarera, remolacha forrajera, berenjenas, patatas, hierba, césped, césped, forraje, tomates, puerros, calabaza/ahuyama, col, lechuga iceberg, pimiento, pepinos, melones, especies de Brassica, melones, frijoles, guisantes, ajo, cebollas, zanahorias, plantas tuberosas como patatas, caña de azúcar, tabaco, uvas, petunias, geranio/pelargonium, mariposas e impatiens.

30 Además, el compuesto activo también se puede usar para el tratamiento de semillas de plantas, que toleran la acción de herbicidas o fungicidas o insecticidas debido a la reproducción, que incluyen procedimientos de ingeniería genética.

35 Por ejemplo, el compuesto activo se puede emplear en el tratamiento de semillas de plantas, que son resistentes a herbicidas del grupo que consiste en las sulfonilureas, imidazolinonas, glufosinato de amonio o glifosato-isopropilamónio y sustancias activas análogas (véase, por ejemplo, los documentos EP-A 242 236, EP-A 242 246) (WO 92/00377) (EPA 257 993, U.S. 5.013.659) o en plantas de cultivos transgénicos, por ejemplo algodón, con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas Bt) que producen las plantas resistentes a ciertas plagas (EP-A 142 924, EP-A 193 259),

40 Adicionalmente, el compuesto activo se puede usar también para el tratamiento de semillas de plantas, que tienen características modificadas en comparación con plantas existentes, que se pueden generar, por ejemplo, mediante procedimientos de reproducción tradicionales y/o la generación de mutantes, o por procedimientos recombinantes). Por ejemplo, se han descrito un número de casos de modificaciones recombinantes de plantas de cultivo con el fin de modificar el almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo, los documentos WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806) o de plantas de cultivo transgénicas que tienen una composición de ácido graso modificado (WO 91/13972).

45 La aplicación de tratamiento de semillas del compuesto activo se lleva a cabo pulverizando o espolvoreando las semillas antes de la siembra de las plantas y antes de la emergencia 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)

E Suspensiones (SC, OD, FS)

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

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

H Formulaciones en gel (GF)

I Polvos esporeables (DP, DS)

5 Las formulaciones convencionales para el tratamiento de semillas incluyen, por ejemplo, concentrados fluibles FS, soluciones LS, polvos para tratamiento seco DS, polvos dispersables en agua para tratamiento en suspensión WS, polvos solubles en agua SS y emulsión ES y EC y formulación en gel GF. Estas formulaciones se pueden aplicar a la semilla diluida o no diluida. La aplicación a las semillas se lleva a cabo antes de la siembra, ya sea directamente sobre las semillas o después de haber pregerminado las últimas. En una realización preferida, se usa una formulación de FS para el tratamiento de semillas. Por lo general, una formulación de FS puede comprender 1-800 g/l de ingrediente activo, 1-200 g/l de surfactante, 0 a 200 g/l de agente anticongelante, 0 a 400 g/l de aglutinante, 0 a 200 g/l de un pigmento y hasta 1 litro de un solvente, preferiblemente agua.

15 Las formulaciones de FS especialmente preferidas de compuestos de fórmula IA para el tratamiento de semillas usualmente comprenden de 0.1 a 80% en peso (1 a 800 g/l) del ingrediente activo, desde 0.1 a 20% en peso (1 a 200 g/l) de al menos un surfactante, por ejemplo 0.05 a 5% en peso de un agente humectante y desde 0.5 a 15% en peso de un agente dispersante, hasta 20% en peso, por ejemplo, desde 5 a 20% de un agente anticongelante, de 0 a 15% en peso, por ejemplo, 1 a 15% en peso de un pigmento y/o un colorante, desde 0 a 40% en peso, por ejemplo, 1 a 40% en peso de un aglutinante (adhesivo/agente de adhesión), opcionalmente hasta 5% en peso, por ejemplo, desde 0.1 a 5% en peso de un espesante, opcionalmente desde 0.1 a 2% de un agente antiespumante, y opcionalmente un conservante tal como un biocida, antioxidante o similares, por ejemplo, en una cantidad desde 20 0.01 a 1% en peso y una carga/vehículo de hasta 100% en peso. Las formulaciones para el tratamiento de semillas pueden comprender adicionalmente aglutinantes y opcionalmente colorantes. Los aglutinantes se pueden adicionar para mejorar la adhesión de los materiales activos en las semillas después del tratamiento. Los aglutinantes apropiados son homo- y copolímeros de óxidos de alquileno como óxido de etileno u óxido de propileno, acetato de polivinilo, polivinilalcoholes, polivinilpirrolidonas y copolímeros de los mismos, copolímeros de etileno-acetato de 25 vinilo, homo- y copolímeros acrílicos, polietilenaminas, polietilenamidas y polietileniminas, polisacáridos como celulosas, tilosa y almidón, homo- y copolímeros de poliolefina 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 tintes apropiados para las formulaciones de tratamiento de semillas son 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.

35 Ejemplos de un agente gelificante es carrageen (Satiagel®)

En el tratamiento de semillas, las tasas de aplicación de los compuestos IA son generalmente de 0.1 g a 10 kg por 100 kg de semilla, preferiblemente desde 1 g a 5 kg por 100 kg de semilla, más preferiblemente de 1 g a 1000 g por 100 kg de semillas y, en particular, desde 1 a 200 g por 100 kg de semillas.

40 La invención, por lo tanto, también se refiere a semillas que comprenden un compuesto de la fórmula I-A, o una sal de I-A, agrícola útil, como se define en este documento. La cantidad del compuesto I-A o la sal agrícola útil de la misma variará en general desde 0.1 g a 10 kg por 100 kg de semilla, preferiblemente desde 1 g a 5 kg por 100 kg de semilla, en particular desde 1 g a 1000 g por 100 kg de semilla Para cultivos específicos tal como la lechuga, la tasa puede ser más alta.

Salud animal

45 Los compuestos de fórmula I-A o los estereoisómeros, N-óxidos o sales veterinariamente aceptables de los mismos son en particular también apropiados para usarse para combatir parásitos en y sobre animales.

50 Un objeto de la presente invención es por lo tanto también proporcionar nuevos procedimientos para controlar parásitos en y sobre animales. Otro objeto de la invención es proporcionar pesticidas más seguros para animales. Otro objeto de la invención es además proporcionar pesticidas para animales que se pueden usar en dosis más bajas que los pesticidas existentes. Y otro objeto de la invención es proporcionar pesticidas para animales, que proporcionan un control residual prolongado de los parásitos.

La invención también se refiere a composiciones que comprenden una cantidad eficaz como parasiticida de los compuestos de fórmula I-A o los estereoisómeros, N-óxidos o sales veterinariamente aceptables de los mismos y un portador aceptable, para combatir parásitos en y sobre animales.

- 5 La presente invención también proporciona un procedimiento para tratar, controlar, prevenir y proteger animales contra la infestación e infección por parásitos, que comprende la administración por vía oral, tópica o parenteral o la aplicación a los animales de una cantidad eficaz como parasiticida de un compuesto de fórmula IA o los estereoisómeros, N-óxidos o sales veterinariamente aceptables de los mismos o una composición que lo comprende.
- La invención también proporciona un procedimiento para la preparación de una composición para tratar, controlar, prevenir o proteger animales contra la infestación o infección por parásitos que comprende una cantidad eficaz como parasiticida de un compuesto de fórmula IA o los estereoisómeros, N-óxidos o sales veterinariamente aceptables de los mismos o una composición que lo comprende.
- 10 La actividad de compuestos contra plagas agrícolas no sugiere su idoneidad para el control de endo y ectoparásitos en y sobre animales que requiere, por ejemplo, dosificaciones bajas, no eméticas en el caso de la aplicación oral, compatibilidad metabólica con el animal, baja toxicidad y un manejo seguro.
- Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que los compuestos de fórmula I-A son apropiados para combatir endo y ectoparásitos en y sobre animales.
- 15 Los compuestos de fórmula I-A o los estereoisómeros, N-óxidos o sales veterinariamente aceptables de los mismos y las composiciones que los comprenden se usan preferiblemente para controlar y prevenir infestaciones e infecciones animales incluyendo animales de sangre caliente (incluyendo humanos) y peces. Son apropiados, por ejemplo, para controlar y prevenir infestaciones e infecciones en mamíferos tales como ganado, ovejas, porcinos, camellos, ciervos, caballos, cerdos, aves de corral, conejos, cabras, perros y gatos, búfalos de agua, burros, gamos y renos, y también en animales que portan pieles, tales como el visón, la chinchilla y el mapache, aves como gallinas, gansos, pavos y patos y peces como peces de agua dulce y salada, tales como truchas, carpas y anguilas.
- 20 Los compuestos de fórmula I-A o los estereoisómeros, N-óxidos o sales veterinariamente aceptables de los mismos y las composiciones que los comprenden se usan preferiblemente para controlar y prevenir infestaciones e infecciones en animales domésticos, tales como perros o gatos.
- 25 Las infestaciones en animales y peces de sangre caliente incluyen, pero no se limitan a, piojos, piojos picadores, garrapatas, bots nasales, keds, moscas picadoras, moscas muscoides, moscas, larvas de moscas miasóticas, niguas, zancudos, mosquitos y pulgas.
- Los compuestos de fórmula I-A o los estereoisómeros, N-óxidos o sales veterinariamente aceptables de los mismos y composiciones que los comprenden son apropiados para el control sistémico y/o no sistémico de ecto- y/o endoparásitos. Son activos contra todas o algunas etapas de desarrollo.
- 30 Los compuestos de fórmula I-A son especialmente útiles para combatir ectoparásitos.
- Los compuestos de fórmula I-A son especialmente útiles para combatir parásitos de los siguientes órdenes y especies, respectivamente:
- 35 pulgas (Siphonaptera), por ejemplo, *Ctenocephalides felis*, *Ctenocephalides canis*, *Xenopsylla cheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, y *Nosopsyllus fasciatus*,
- cucarachas (Blattaria - Blattodea), por ejemplo, *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae*, y *Blatta orientalis*, flies, 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*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Chrysops discalis*, *Chrysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochliomyia hominivorax*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*, *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dermatobia hominis*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Haematobia irritans*,
- 40 *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates spp.*, *Hypoderma lineata*, *L. eptoconops torrens*, *L. uclia caprina*, *L. uclia cuprina*, *L. uclia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mansonia spp.*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Phlebotomus argentipes*, *Psorophora columbiae*, *Psorophora discolor*, *Prosimulium mixtum*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, *Sarcophaga sp.*, *Simulium vittatum*, *Stomoxys calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola*, y *Tabanus similis*, piojos (Phthiraptera), por ejemplo, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pthirus pubis*, *Haematopinus eurysternus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*,
- 50 *Menopon gallinae*, *Menacanthus stramineus* y *Solenopotes capillatus*.
- garrapatas y ácaros parásitos (Parasitiformes): garrapatas (Ixodida), por ejemplo, *Ixodes scapularis*, *Ixodes holocyclus*, *Ixodes pacificus*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*,

Amblyomma americanum, *Amblyomma maculatum*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata* y ácaros parásitos (Mesostigmata), por ejemplo, *Ornithonyssus bacoti* y *Dermanyssus gallinae*,

- 5 Actiniedida (Prostigmata) y Acaridida (Astigmata) por ejemplo, *Acarapis spp.*, *Cheyletiella spp.*, *Ornithocheyletia spp.*, *Myobia spp.*, *Psorergates spp.*, *Demodex spp.*, *Trombicula spp.*, *Listrophorus spp.*, *Acarus spp.*, *Tyrophagus spp.*, *Caloglyphus spp.*, *Hypodectes spp.*, *Pterolichus spp.*, *Psoroptes spp.*, *Chorioptes spp.*, *Otodectes spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Notoedres spp.*, *Knemidocoptes spp.*, *Cytodites spp.*, y *Laminosioptes spp.*,

Chinches (Heteroptera): *Cimexlectularius*, *Cimexhemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma spp.*, *Rhodnius spp.*, *Panstrongylus spp.* y *Arilus critatus*,

- 10 Anoplurida, por ejemplo, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*, *Pediculus spp.*, *Phtirus spp.*, y *Solenopotes spp.*, Mallophagida (suborders Anblycerina y Ischnocerina), por ejemplo, *Trimenopon spp.*, *Menopon spp.*, *Trinoton spp.*, *Bovicola spp.*, *Werneckiella spp.*, *Lepikentron spp.*, *Trichodectes spp.*, y *Felicola spp.*,

Nematodos de lombrices intestinales:

Wipeworms y Trichinosis (Trichosyringida), por ejemplo, Trichinellidae (*Trichinella spp.*), (Frichuridae) *Trichuris spp.*, *Capillaria spp.*,

- 15 Rhabditida, por ejemplo, *Rhabditis spp.*, *Strongyloides spp.*, *Helicephalobus spp.*, Strongylida, por ejemplo, *Strongylus spp.*, *Ancylostoma spp.*, *Necator americanus*, *Bunostomum spp.* (Hookworm), *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*,
- 20

Lombrices intestinales (Ascaridida), por ejemplo, *Ascaris lumbricoides*, *Ascaris suum*, *Ascaridia galli*, *Parascaris equorum*, *Enterobius vermicularis* (Threadworm), *Toxocara canis*, *Toxascaris leonine*, *Skrijabinema spp.*, y *Oxyuris equi*,

- 25 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.*, *Spirocera lupi*, y *Habronema spp.*, gusanos de cabeza espinosa (Acanthocephala), por ejemplo, *Acanthocephalus spp.*, *Macracanthorhynchus hirudinaceus* y *Oncicola spp.*,

Planarias (Plathelminthes):

- 30 Flukes (Trematoda), 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.*,

- 35 Cercomeromorpha, en particular Cestoda (Tapeworms), 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 fórmula I-A y las composiciones que los contienen son particularmente útiles para el control de plagas de los órdenes Diptera, Siphonaptera e Ixodida.

Además, es especialmente preferido el uso de los compuestos de fórmula I-A y las composiciones que los contienen para combatir los mosquitos.

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

Adicionalmente, es especialmente preferido el uso de los compuestos de fórmula I-A y las composiciones que los contienen para combatir pulgas.

- 45 El uso de los compuestos de fórmula I-A y las composiciones que los contienen para combatir las garrapatas es una realización preferida adicional de la presente invención.

Los compuestos de fórmula I-A también son especialmente útiles para combatir endoparásitos (lombrices nematodas, gusanos de cabeza espinosa y planarias).

La administración se puede llevar a cabo profiláctica y terapéuticamente.

La administración de los compuestos activos se lleva a cabo directamente o en forma de preparaciones apropiadas, por vía oral, tópica/dérmica o parenteral.

5 Para la administración oral a animales de sangre caliente, los compuestos de fórmula I-A se pueden formular como piensos para animales, premezclas de piensos para animales, concentrados para piensos, píldoras, soluciones, pastas, suspensiones, empapados, geles, comprimidos, bolos y cápsulas. Además, los compuestos de fórmula I-A se pueden administrar a los animales en su agua potable. Para la administración oral, la forma de dosificación elegida debe proporcionar al animal con 0.01 mg/kg a 100 mg/kg de peso corporal del animal por día del compuesto de fórmula IA, preferiblemente con 0.5 mg/kg a 100 mg/kg de peso corporal del animal por día.

10 Alternativamente, los compuestos de fórmula I-A se pueden administrar a animales por vía parenteral, por ejemplo, por inyección intrarruminal, intramuscular, intravenosa o subcutánea. Los compuestos de fórmula I-A se pueden dispersar o disolver en un portador fisiológicamente aceptable para inyección subcutánea. Alternativamente, los compuestos de fórmula I-A se pueden formular en un implante para administración subcutánea. Además, el compuesto de fórmula I-A se puede administrar transdérmicamente a animales. Para la administración parenteral, la forma de dosificación elegida debería proporcionar al animal con 0.01 mg/kg a 100 mg/kg de peso corporal del animal por día del compuesto de fórmula I-A.

15 Los compuestos de fórmula IA también se pueden aplicar por vía tópica a los animales en forma de inmersiones, polvo, polvos, collares, medallones, pulverizaciones, champús, formulaciones de acción tópica y de unción dorsal y en ungüentos o emulsiones de aceite-en-agua o agua en aceite. Para la aplicación tópica, las inmersiones y pulverizaciones contienen usualmente desde 0.5 ppm a 5,000 ppm y preferiblemente de 1 ppm a 3,000 ppm del compuesto de fórmula I-A. Además, los compuestos de fórmula I-A se pueden formular como etiquetas de oreja para animales, particularmente cuadrúpedos tales como ganado y ovejas.

Las preparaciones apropiadas son:

25 - Soluciones tales como soluciones orales, concentrados para administración oral después de la dilución, soluciones para uso en la piel o en las cavidades corporales, formulaciones de unción dorsal, geles;

- Emulsiones y suspensiones para administración oral o dérmica; preparaciones semisólidas;

- Formulaciones en las que el compuesto activo se procesa en una base de ungüento o en una base de emulsión de aceite en agua o agua en aceite;

- Preparaciones sólidas tales como polvos, premezclas o concentrados, gránulos, pellas, comprimidos, bolos, cápsulas; aerosoles e inhalantes, y artículos conformados que contienen compuestos activos.

30 Las composiciones apropiadas para inyección se preparan disolviendo el ingrediente activo en un solvente apropiado y opcionalmente adicionando ingredientes adicionales tales como ácidos, bases, sales de solución reguladora, conservantes y solubilizantes. Las soluciones se filtran y se llenan estériles.

35 Los solventes apropiados son solventes fisiológicamente tolerables tales como agua, alcanoles tales como etanol, butanol, alcohol bencílico, glicerol, propilenglicol, polietilenglicoles, N-metil-pirrolidona, 2-pirrolidona, y mezclas de los mismos.

Los compuestos activos se pueden disolver opcionalmente en aceites vegetales o sintéticos fisiológicamente tolerables que son apropiados para inyección.

40 Los solubilizantes apropiados son solventes que promueven la disolución del compuesto activo en el solvente principal o previenen su precipitación. Los ejemplos son polivinilpirrolidona, poli (alcohol vinílico), aceite de ricino polioxiethylado y éster de sorbitán polioxiethylado.

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

45 Las soluciones orales se administran directamente. Los concentrados se administran por vía oral después de la dilución previa a la concentración de uso. Las soluciones orales y los concentrados se preparan según el estado de la técnica y como se describió anteriormente para soluciones de inyección, no siendo necesarios procedimientos estériles. Las soluciones para el uso en la piel se escurren, se extienden, se frotan, se pulverizan o se pulverizan. Las soluciones para el uso en la piel se preparan según el estado de la técnica y según lo descrito anteriormente para soluciones de inyección, procedimientos estériles que no son necesarios.

50 Solventes apropiados adicionales son polipropilenglicol, fenil etanol, fenoxietanol, éster tal como acetato de etilo o butilo, benzoato de bencilo, éteres tales como alquilén éter alquilenglicol, por ejemplo, dipropilenglicol monometiléter, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, hidrocarburos aromáticos, aceites vegetales y sintéticos, dimetilformamida, dimetilacetamida, transcitol, solketal, propilencarbonato y mezclas de los mismos.

Puede ser ventajoso adicionar espesantes durante la preparación. Los espesantes apropiados son espesantes inorgánicos tales como bentonitas, ácido silícico coloidal, monoestearato de aluminio, espesantes orgánicos tales como derivados de celulosa, poli (alcoholes vinílicos) y sus copolímeros, acrilatos y metacrilatos.

5 Los geles se aplican o se extienden sobre la piel o se introducen en las cavidades corporales. Los geles se preparan tratando soluciones que se han preparado como se describe en el caso de las soluciones de inyección con suficiente espesante como para obtener un material transparente que tenga una consistencia parecida a unguento. Los espesantes empleados son los espesantes dados anteriormente

Las formulaciones de unción dorsal se vierten o pulverizan sobre áreas limitadas de la piel, penetrando el compuesto activo en la piel y actuando sistémicamente.

10 Las formulaciones de unción dorsal se preparan disolviendo, suspendiendo o emulsionando el compuesto activo en solventes compatibles con la piel apropiados o mezclas de solventes. Si es apropiado, se adicionan otros auxiliares tales como colorantes, sustancias que promueven la bioabsorción, antioxidantes, estabilizadores de luz, adhesivos.

15 Los solventes apropiados que son: agua, alcanoles, glicoles, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, glicerol, alcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico, feniletanol, fenoxietanol, ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo, benzoato de bencilo, éteres tales como alquilenglicol éteres alquílicos tales como éter monometílico de dipropilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, cetonas tales como acetona, metil etil cetona, carbonatos cíclicos tales como carbonato de propileno, carbonato de etileno, hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos, aceites vegetales o sintéticos, DMF, dimetilacetamida, nalquilpirrolidonas tales como metilpirrolidona, n-butilpirrolidona o n-octilpirrolidona, N-metilpirrolidona, 2-pirrolidona, 2,2-dimetil-4-oxi-metileno-1,3-diox-olano y glicerol formal.

20 Los colorantes apropiados son todos colorantes permitidos para su uso en animales y que se pueden disolver o suspender.

25 Las sustancias promotoras de la absorción apropiadas son, por ejemplo, DMSO, aceites dispersantes tales como miristato de isopropilo, pelargonato de dipropilenglicol, aceites de silicona y copolímeros de los mismos con poliéteres, ésteres de ácidos grasos, triglicéridos, alcoholes grasos.

Los antioxidantes apropiados son sulfitos o metabisulfitos tales como metabisulfito de potasio, ácido ascórbico, butilhidroxitolueno, butilhidroxianisol, tocoferol.

Los estabilizadores de luz apropiados son, por ejemplo, ácido novantisólico.

30 Los adhesivos apropiados son, por ejemplo, derivados de celulosa, derivados de almidón, poliacrílatos, polímeros naturales tales como alginatos, gelatina.

Las emulsiones se pueden administrar por vía oral, dérmica o como inyecciones.

Las emulsiones son del tipo de agua en aceite o del tipo de aceite en agua.

35 Se preparan disolviendo el compuesto activo ya sea en la fase hidrófiba o en la hidrófila y homogeneizándolo con el solvente de la otra fase con la ayuda de emulsionantes apropiados y, si procede, otros auxiliares tales como colorantes, sustancias promotoras de la absorción, conservantes, antioxidantes, estabilizadores de la luz, sustancias que aumentan la viscosidad. Las fases hidrófobas (aceites) apropiadas son:

parafinas líquidas, aceites de silicona, aceites vegetales naturales tales como aceite de sésamo, aceite de almendras, aceite de ricino,

40 triglicéridos sintéticos tales como el biglicérido caprílico/cáprico, la mezcla de triglicéridos con ácidos grasos vegetales de la longitud de cadena C₈-C₁₂ u otros ácidos grasos naturales seleccionados especialmente, mezclas parciales de glicéridos de ácidos grasos saturados o insaturados que posiblemente también contengan grupos hidroxilo, mono- y diglicéridos de los ácidos grasos C₈-C₁₀,

45 ésteres de ácidos grasos tales como estearato de etilo, adipato de di-n-butirilo, laurato de hexilo, perlargonato de dipropilenglicol, ésteres de un ácido graso ramificado de longitud de cadena media con alcoholes grasos saturados de longitud de cadena C₁₆-C₁₈, miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, ésteres de ácido caprílico/cáprico de alcoholes grasos saturados de longitud de cadena C₁₂-C₁₈, estearato de isopropilo, oleato de oleilo, oleato de decilo, oleato de etilo, lactato de etilo, ésteres de ácidos grasos céreos tales como grasa de la glándula coccígea de pato sintética, ftalato de dibutilo, adipato de diisopropilo y mezclas de éster relacionadas con este último, alcoholes grasos tales como alcohol isotridecílico, 2-octildodecanol, alcohol cetilestearílico, alcohol oleílico y ácidos grasos
50 tales como ácido oleico y mezclas de los mismos.

ES 2 656 543 T3

Las fases hidrófilas apropiadas son: agua, alcoholes tales como propilenglicol, glicerol, sorbitol y mezclas de los mismos.

Emulsionantes apropiados son:

5 surfactantes no iónicos, por ejemplo, aceite de ricino polietoxilado, monooleato de sorbitán polietoxilado, monoestearato de sorbitán, monoestearato de glicerol, estearato de polioxietilo, éter de alquilfenol poliglicol;

surfactantes anfólicos tales como N-lauril-p-iminodipropionato disódico o lecitina; surfactantes aniónicos, tales como lauril sulfato de sodio, éter sulfatos de alcohol graso, sal de monoetanolamina de éster de ácido mono/dialquil poliglicoléter ortofosfórico; surfactantes catiónicos, tales como cloruro de cetiltrimetilamonio.

10 Auxiliares apropiados adicionales son: sustancias que mejoran la viscosidad y estabilizan la emulsión, tales como carboximetilcelulosa, metilcelulosa y otros derivados de celulosa y almidón, poliacrilatos, alginatos, gelatina, goma arábiga, polivinilpirrolidona, poli (alcohol vinílico), copolímeros de metil vinil éter y anhídrido maleico, polietilenglicoles, ceras, ácido silícico coloidal o mezclas de las sustancias mencionadas.

15 Las suspensiones se pueden administrar por vía oral o tópica/dérmica. Se preparan suspendiendo el compuesto activo en un agente de suspensión, en caso apropiado con la adición de otros auxiliares tales como agentes humectantes, colorantes, sustancias que promueven la bioabsorción, conservantes, antioxidantes, estabilizadores de la luz.

Los agentes de suspensión líquidos son todos solventes homogéneos y mezclas de solventes.

Agentes humectantes (dispersantes) apropiados son los emulsionantes dados anteriormente.

Otros auxiliares que se pueden mencionar son los dados anteriormente.

20 Las preparaciones semisólidas se pueden administrar por vía oral o tópica/dérmica. Difieren de las suspensiones y emulsiones descritas anteriormente solo por su mayor viscosidad.

Para la producción de preparaciones sólidas, el compuesto activo se mezcla con excipientes apropiados, en caso apropiado con la adición de auxiliares, y se lleva a la forma deseada.

25 Los excipientes apropiados son todas las sustancias inertes sólidas fisiológicamente tolerables. Los utilizados son sustancias inorgánicas y orgánicas. Las sustancias inorgánicas son, por ejemplo, cloruro de sodio, carbonatos tales como carbonato de calcio, hidrogenocarbonatos, óxidos de aluminio, óxido de titanio, ácidos silícicos, tierras arcillosas, sílice precipitada o coloidal, o fosfatos. Las sustancias orgánicas son, por ejemplo, azúcar, celulosa, productos alimenticios y alimentos tales como leche en polvo, harina animal, harinas de granos y trozos, almidones.

Los auxiliares apropiados son conservantes, antioxidantes y/o colorantes que se han mencionado anteriormente.

30 Otros auxiliares apropiados son lubricantes y deslizantes tales como estearato de magnesio, ácido esteárico, talco, bentonitas, sustancias promotoras de la desintegración tales como almidón o polivinilpirrolidona reticulada, aglutinantes tales como almidón, gelatina o polivinilpirrolidona lineal, y aglutinantes secos tales como celulosa microcristalina.

35 En general, "cantidad eficaz como parasitocida" significa la cantidad de ingrediente activo necesaria para lograr un efecto observable sobre el crecimiento, incluidos los efectos de la necrosis, la muerte, el retraso, la prevención y la eliminación, destrucción o de otro modo la disminución de la aparición y actividad del organismo diana. La cantidad eficaz como parasitocida puede variar para los diversos compuestos/composiciones usados en la invención. Una cantidad eficaz como parasitocida de las composiciones también variará según las condiciones predominantes tales como el efecto y duración parasitocida deseada, especies diana, modo de aplicación y similares.

40 Las composiciones que se pueden usar en la invención pueden comprender generalmente desde aproximadamente 0.001 a 95% del compuesto de fórmula I-A.

En general, es favorable aplicar los compuestos de fórmula I-A en cantidades totales de 0.5 mg/kg a 100 mg/kg por día, preferiblemente de 1 mg/kg a 50 mg/kg por día.

45 Las preparaciones listas para usar contienen los compuestos que actúan contra parásitos, preferiblemente ectoparásitos, en concentraciones de 10 ppm a 80 por ciento en peso, preferiblemente desde 0.1 a 65 por ciento en peso, más preferiblemente desde 1 a 50 por ciento en peso, más preferiblemente desde 5 a 40 por ciento en peso.

Las preparaciones que se diluyen antes del uso contienen los compuestos que actúan contra los ectoparásitos en concentraciones de 0.5 a 90 por ciento en peso, preferiblemente de 1 a 50 por ciento en peso. Adicionalmente, las

preparaciones comprenden los compuestos de fórmula I-A frente a endoparásitos en concentraciones de 10 ppm a 2 por ciento en peso, preferiblemente desde 0.05 a 0.9 por ciento en peso, muy particularmente preferiblemente de 0.005 a 0.25 por ciento en peso.

5 En una realización preferida de la presente invención, las composiciones que comprenden los compuestos de fórmula IA se aplican por vía dérmica/tópica.

En una realización preferida adicional, la aplicación tópica se lleva a cabo en forma de artículos conformados que contienen compuestos tales como collares, medallones, etiquetas de oreja, bandas para fijar en las partes del cuerpo, y tiras y láminas adhesivas.

10 En general, es favorable aplicar formulaciones sólidas que liberan compuestos de fórmula IA en cantidades totales de 10 mg/kg a 300 mg/kg, preferiblemente 20 mg/kg a 200 mg/kg, más preferiblemente 25 mg/kg a 160 mg/kg de peso corporal del animal tratado en el transcurso de tres semanas.

15 Para la preparación de los artículos conformados, se usan plásticos termoplásticos y flexibles, así como elastómeros y elastómeros termoplásticos. Los plásticos y elastómeros apropiados son resinas de polivinilo, poliuretano, poliacrilato, resinas epoxi, celulosa, derivados de celulosa, poliamidas y poliéster que son suficientemente compatibles con los compuestos de fórmula I-A. Se proporciona una lista detallada de plásticos y elastómeros, así como procedimientos de preparación para los artículos conformados, por ejemplo, en el documento WO 03/086075.

Ejemplos

La presente invención se ilustra ahora con más detalles mediante los siguientes ejemplos, sin imponer ninguna limitación a los mismos.

20 Los compuestos se pueden caracterizar, por ejemplo, por cromatografía líquida acoplada/espectrometría de masas de alto rendimiento (HPLC/MS), por ¹H-RMN y/o por sus puntos de fusión. Se emplearon los siguientes procedimientos analíticos:

25 Procedimiento A: columna de HPLC analítica: columna RP-18 Chromolith Speed ROD de Merck KgaA (Alemania). Elución: acetonitrilo + ácido trifluoroacético al 0.1% (TFA)/agua + ácido trifluoroacético al 0.1% (TFA) en una proporción de 5:95 a 95: 5 en 5 minutos a 40 °C.

Procedimiento B: columna UPLC analítica: Phenomenex Kinetex 1,7 μm XB-C18 100A; 50 x 2.1 mm; fase móvil: A: agua + ácido trifluoroacético al 0.1% (TFA); B: acetonitrilo + TFA al 0.1%; gradiente: 5-100% de B en 1.50 minutos; 100% de B 0.20 min; flujo: 0,8-1,0 ml/min en 1,50 minutos a 60 °C. Procedimiento MS: ESI positivo.

30 ¹H-RMN: las señales se caracterizan por desplazamiento químico (ppm) frente a tetrametilsilano, por su multiplicidad y por su integral (número relativo de átomos de hidrógeno dados). Las siguientes abreviaturas se usan para caracterizar la multiplicidad de las señales: m = multiplete, q = cuartuplete, t = triplete, d = doblete y s = singulete.

Las abreviaturas utilizadas son: h para hora(s), min para minuto(s) y temperatura ambiente para 20-25 °C.

35 Los ejemplos preparados se han sintetizado de manera análoga a los procedimientos descritos en el documento WO01/70671 usando protección BOC como se describe en los procedimientos de síntesis general en el esquema 2, o usando trimetilsililo como uno de los radicales sulfimina como se describe en los procedimientos de síntesis general en el esquema 2, seguido de desprotección con fluoruro de tetrabutilamonio.

La síntesis de los compuestos 1-22 y 1-28 de ejemplo se da a continuación:

Etapas 1: Síntesis de trimetil (2-metilsulfaniletíl) silano

40 A vinil trimetilsilano (25.0 g, 36.2 ml, 250 mmol, 1.2 equiv.) se le adicionó AIBN (0.34 g, 2.1 mmol, 1 % mol) a temperatura ambiente. La mezcla se calentó a reflujo y se burbujeó metanotiola (10 g, 12 ml, 210 mmol) durante más de 3 h. Después de que la temperatura final alcanzó 73 °C, la mezcla se enfrió y se purificó mediante destilación al vacío (30 mbar, 64-66 °C) para proporcionar el compuesto base (24.1 g, 77%).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ = -0.01 (m, 9H), 0.85 (m, 2H), 2.09 (s, 3H), 2.51 (m, 2H).

Etapas 2: Síntesis de sulfato de [metil (2-trimetilsililetíl) -λ⁴-sulfanilideno] amonio

45 A una solución de metilato de sodio (4.77 g, 26.5 mmol, 1.1 equiv) en metanol (20 ml) se le adicionó trimetil(2-metilsulfaniletíl) silano (3.93 g, 26.5 mmol, 1.1 equiv.) a 0-5 °C y mantenido a esa temperatura durante 30 min. Después de enfriar a -5°C, se adicionó hidroxilamina ácido O-sulfónico (2.72 g, 24.1 mmol, 1.0 equiv) en una porción y la mezcla se agitó a 0-5 °C durante 5 h y se dejó alcanzar la temperatura ambiente durante noche. El precipitado

se eliminó por filtración y el filtrado se concentró a vacío para obtener el compuesto base (3.7 g) que se usó como tal en la siguiente etapa.

Etapas 3: Síntesis de 2-amino-5-cloro-3-metil-N- [metil (2-trimetilsililetil) - λ^4 -sulfanilideno] benzamida

5 A una mezcla de 6-cloro-8-metil-1H-3,1-benzoxazina-2,4-diona (2.64 g, 12.5 mmol, 1 equiv.) y sulfato de [metil (2-trimetilsililetil) - λ^4 -sulfanilideno] amonio (3.7 g como se obtuvo en la etapa 2) en DMSO (8 ml) se le adicionó trietilamina (1.9 ml, 1.4 g, 14 mmol, 1.10 equiv.) a temperatura ambiente y se agitó durante la noche. La mezcla de reacción obtenida se agitó en agua helada y se extrajo con diclorometano. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron al vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel para obtener el compuesto base (3.4 g, 82%).

10 HPLC-MS (Procedimiento B): 1.066 min, M = 331.3

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.10 (s, 9H), 0.80 (dt, 1H), 1.01 (dt, 1H), 2.13 (s, 3H), 2.71 (s, 1H), 2.98 (dt, 1H), 3.14 (dt, 1H), 6.00 (br. s, 2H), 7.07 (s, 1H), 7.94 (s, 1H).

Etapas 4: Síntesis de N-[4-cloro-2-metil-6 - [[metil (2-trimetilsililetil) - λ^4 -sulfanilideno] carbamoil] fenil] -2- (3-cloro-2-piridil) -5 - (trifluorometil) pirazol-3-carboxamida

15 A una solución de 2-amino-5-cloro-3-metil-N- [metil (2-trimetilsililetil) - λ^4 -sulfanilideno] benzamida (1.7 g, 5.1 mmol, 1 equiv.) en diclorometano (25 ml) se le adicionó K_2CO_3 y la mezcla se enfrió a 0-5 °C. Se adicionó cloruro de 2- (3-cloro-2-piridil) -5- (trifluorometil) pirazol-3-carbonilo (2.07 g, 6.68 mmol, 1.3 equiv) en diclorometano (25 ml) y se retiró el baño de hielo. Después de 1 h a temperatura ambiente, se adicionó agua helada y las capas se separaron. La capa acuosa se extrajo con diclorometano y las capas orgánicas combinadas se secaron (Na_2SO_4) y se concentraron. El residuo se sometió a cromatografía en columna sobre sílica gel para producir el compuesto base (2.3 g, 75%).

20 $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.10 (s, 9H), 0.87 (dt, 1H), 0.96 (dt, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.69 (s, 3H), 3.00 (dt, 1H), 3.15 (dt, 1H), 7.20-7.30 (m, 2H), 7.40 (m, 1H), 7.86 (d, 1H), 7.91 (s, 1H), 8.49 (m, 1H), 11.66 (br. s, 1H).

25 Etapas 5: Síntesis de N- [4-cloro-2-metil-6- (metilsulfanilcarbamoil) fenil] -2- (3-cloro-2-piridil) -5- (trifluorometil) pirazol-3-carboxamida (Compuesto 1- 22 de la tabla S.1)

30 A una solución de N- [4-cloro-2-metil-6 - [[metil (2-trimetilsililetil) - λ^4 -sulfanilideno] carbamoil] fenil] -2- (3-cloro-2-piridil) -5- (trifluorometil) pirazol-3-carboxamida (1.10 g, 1.82 mmol) en THF (15 ml) se le adicionó una solución de fluoruro de tetrabutilamonio (2.18 ml de una solución 1 M en THF, 2.18 mmol, 1.2 equiv.) a 0-5 °C. Después de 1.5 h a esta temperatura, la mezcla se concentró al vacío y se recogió en acetato de etilo y agua. Las capas se separaron y la capa orgánica se secó (Na_2SO_4) y se concentró. La purificación del residuo en sílica gel proporcionó el compuesto base (700 mg, 76%).

$^1\text{H-RMN}$ (360 MHz, CDCl_3): δ = 2.21 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 6.88 (m, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.34 (m, 2H), 7.43 (m, 1H), 7.89 (m, 1H), 8.49 (m, 1H), 9.77 (m, 1H).

35 Etapas 6: Síntesis de N- [4-cloro-2-metil-6- (metilsulfanilcarbamoil) fenil] -2- (3-cloro-2-piridil) -5- (trifluorometil) pirazol-3-carboxamida (Compuesto 1- 28 de la tabla S.1)

40 A una suspensión de N- [4-cloro-2-metil-6- (metilsulfanilcarbamoil) fenil] -2- (3-cloro-2-piridil) -5- (trifluorometil) pirazol-3-carboxamida (820 mg, 1.63 mmol, 1.25 equiv.) en acetonitrilo (8 ml) se le adicionó lentamente una solución de mCPBA (321 mg, de una pureza del 70%, 1.30 mmol) en acetonitrilo (3 ml) a 0 - 5°C. Después de 1 hora a esta temperatura, el precipitado se eliminó por filtración, se lavó con éter de petróleo y se secó. La purificación por cromatografía en columna sobre sílica gel proporcionó el compuesto base (570 mg, 84% basado en el agente oxidante usado).

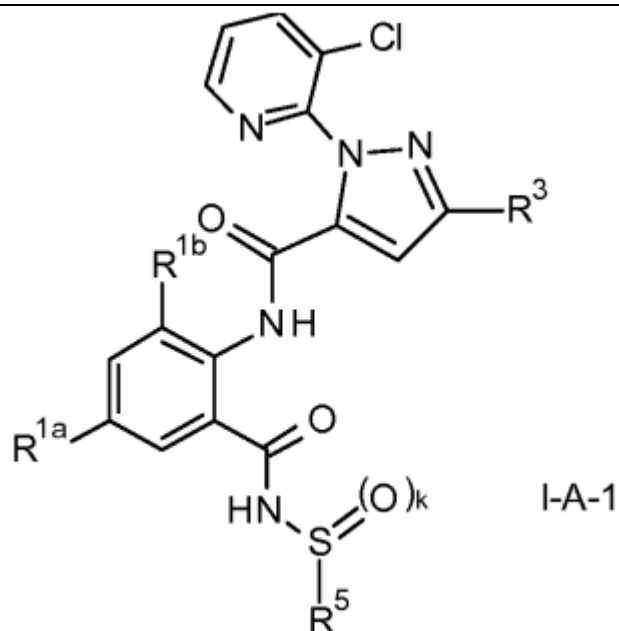
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ = 2.21 (s, 3H), 2.68 (s, 3H), 7.44 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.68 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.52 (d, 1H), 10.50 (br. s, 1H), 11.28 (br. s, 1H).

45 Mediante el procedimiento descrito en la etapa 6, se pudo obtener el presente de tipo sulfonilo respectivo en los compuestos 1-8, 1-9 y 1-50 usando 2 equivalentes de agente oxidante tal como mCPBA.

A. Ejemplos de síntesis

Mediante los procedimientos descritos anteriormente, los compuestos 1-1 a 1-6 (de fórmula I-A-1) como se describe en la siguiente tabla se prepararon de forma análoga:

Tabla S.1



Ej.	R ^{1a}	R ^{1b}	R ³	R ⁵	k	Retención HPLC [min]	MS [m/z]	Procedimiento HPLC
1-1	Cl	CH ₃	CF ₃	CH ₂ CH ₃	0	1.201	518.1	B
1-2	Cl	CH ₃	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	0	1.256	532.3	B
1-3	Cl	CH ₃	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	1	1.138	548.1	B
1-4	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH(CH ₃) ₂	0	1.160	514.2	B
1-5	Cl	Br	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	0	1.250	598.1	B
1-6	Br	Br	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	0	1.263	642.0	B
1-7	Br	Br	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	1	1.143	658.1	B
1-8	Br	Br	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	2	1.194	674	B
1-9	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH(CH ₃) ₂	2	1.072	547.9	B
1-10	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ CH ₃	0	1.12	500.2	B
1-11	Cl	Cl	CF ₃	CH ₂ CH ₃	0	1.18	538.2	B
1-12	Cl	Cl	CHF ₂	CH ₂ CH ₃	0	1.123	522.1	B
1-13	Cl	Br	CF ₃	CH ₂ CH ₃	0	1.182	584	B
1-14	Br	Br	CF ₃	CH ₂ CH ₃	0	1.206	629.8	B
1-	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ CH ₃	1	2.892	516	A

ES 2 656 543 T3

15								
1-16	Cl	CH ₃	CF ₃	CH ₂ CH ₃	1	3.171	534	A
1-17	Cl	Cl	CHF ₂	CH ₂ CH ₃	1	2.927	538	A
1-18	Cl	Cl	CF ₃	CH ₂ CH ₃	1	3.208	554	A
1-19	Cl	Br	CF ₃	CH ₂ CH ₃	1	3.229	599.9	A
1-20	Br	Br	CF ₃	CH ₂ CH ₃	1	3.276	643.9	A
1-21	Cl	Cl	CF ₃	CH ₃	0	3.441	525.9	A
1-22	Cl	CH ₃	CF ₃	CH ₃	0	3.419	504	A
1-23	Br	Br	CF ₃	CH ₃	0	3.527	613.9	A
1-24	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	0	3.138	486	A
1-25	Cl	Br	CF ₃	CH ₃	0	3.442	569.9	A
1-26	Cl	Cl	CHF ₂	CH ₃	0	3.135	508	A
1-27	Cl	Cl	CF ₃	CH ₃	1	3.075	540	A
1-28	Cl	CH ₃	CF ₃	CH ₃	1	3.006	520	A
1-29	Br	Br	CF ₃	CH ₃	1	3.125	629.9	A
1-30	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	1	2.74	502	A
1-31	Cl	Br	CF ₃	CH ₃	1	3.092	585.9	A
1-32	Cl	Cl	CHF ₂	CH ₃	1	2.783	522	A
1-33	CN	CH ₃	CF ₃	CH ₂ CH ₃	0	3.293	509.1	A
1-34	CN	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ CH ₃	0	2.99	491.1	A
1-35	CN	CH ₃	CF ₃	CH ₃	0	3.151	495.1	A
1-36	CN	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	0	2.829	477.1	A

ES 2 656 543 T3

1-37	CN	CH ₃	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0	3.484	523.1	A
1-38	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0	3.425	514.1	A
1-39	Cl	CH ₃	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0	3.679	532	A
1-40	Cl	Br	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0	3.686	597.9	A
1-41	Br	Br	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0	3.736	641.9	A
1-42	Cl	Cl	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0	3.678	554	A
1-43	Cl	Cl	CHF ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0	3.424	536	A
1-44	Cl	Cl	CHF ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1	3.035	552	A
1-45	Cl	Cl	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1	3.306	570	A
1-46	Br	Br	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1	3.369	657.9	A
1-47	Cl	Br	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1	3.327	613.9	A
1-48	Cl	CH ₃	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1	3.271	548	A
1-49	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1	3.011	530.1	A
1-50	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	2	3.192	546.1	A
1-51	CN	CH ₃	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1	3.102	539.1	A
1-52	CN	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ CH ₃	1	2.639	507.1	A
1-53	CN	CH ₃	CF ₃	CH ₂ CH ₃	1	2.945	525.1	A

B. Ejemplos biológicos

La actividad de los compuestos de fórmula I-A de la presente invención se puede demostrar y evaluar en ensayos biológicos descritos a continuación.

- 5 Si no se especifica lo contrario, las soluciones de prueba se preparan de la siguiente manera:

El compuesto activo se disuelve a la concentración deseada en una mezcla de 1: 1 (vol: vol) de agua destilada: acetona.

La solución de prueba se prepara el día del uso y, en general, a concentraciones de ppm (p/vol).

B.1 áfido del guisante pinto (*aphis craccivora*)

- 5 Las plantas de guisante pinto en maceta colonizadas con aproximadamente 100 - 150 áfidos de diversos estadios se pulverizan después de que se haya registrado la población de plagas. La reducción de la población se evalúa después de 24, 72 y 120 horas.

10 En esta prueba, los compuestos 1-5, 1-6, 1-7, 1-10, 1-11, 1-12, 1-13, 1-14, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18, 1-19, 1-20, 1-21, 1-23, 1-24, 1-25, 1-26, 1-27, 1-28, 1-29, 1-30, 1-31, 1-32, 1-33, 1-34, 1-35, 1-36, 1-37, 1-40, 1-41, 1-42, 1-43, 1-44, 1-45, 1-46, 1-47, 1-51, 1-52, y 1-53 a 500 ppm mostraron una mortalidad superior al 75% en comparación con los controles no tratados.

B.2 Polilla dorso de diamante (*plutella xylostella*)

15 El compuesto activo se disuelve a la concentración deseada en una mezcla 1: 1 (vol/vol) de agua destilada: acetona. Se adiciona surfactante (Alkamuls® EL 620) a una tasa de 0.1% (vol/vol). La solución de prueba se prepara el día de uso.

Las hojas de col se sumergen en solución de prueba y se secan al aire. Las hojas tratadas se colocan en placas de Petri revestidas con papel de filtro húmedo y se inoculan con diez larvas de 3^{er} estadio. La mortalidad se registra 72 horas después del tratamiento. Los daños a la alimentación también se registran usando una escala de 0-100%.

20 En esta prueba, los compuestos 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, 1-7, 1-8, 1-9, 1-10, 1-11, 1-12, 1-13, 1-14, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18, 1-19, 1-20, 1-21, 1-22, 1-23, 1-24, 1-25, 1-26, 1-27, 1-28, 1-29, 1-30, 1-31, 1-32, 1-33, 1-34, 1-35, 1-36, 1-37, 1-38, 1-39, 1-40, 1-41, 1-42, 1-43, 1-44, 1-45, 1-46, 1-47, 1-48, 1-49, 1-50, 1-51, 1-52, y 1-53 a 500 ppm mostraron una mortalidad superior al 75% en comparación con los controles no tratados.

B.3 Mosca de la fruta mediterránea (*Ceratitis capitata*)

25 Para evaluar el control de la mosca de la fruta mediterránea (*Ceratitis capitata*), la unidad de prueba consiste en placas de microtitulación que contienen una dieta para insectos y 50-80 huevos de *C. capitata*.

Los compuestos se formulan usando una solución que contiene 75% v/v de agua y 25% v/v de DMSO. Se pulverizan diferentes concentraciones de compuestos formulados sobre la dieta de insectos a 5 µl, usando un microatomizador construido a medida, en dos repeticiones.

30 Después de la aplicación, las placas de microtitulación se incuban a aproximadamente 28 ± 1 °C y a aproximadamente 80 ± 5% de humedad relativa durante 5 días. La mortalidad de huevos y larvas se evalúa visualmente.

35 En esta prueba, los compuestos 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, 1-7, 1-8, 1-9, 1-10, 1-11, 1-12, 1-13, 1-14, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18, 1-19, 1-20, 1-21, 1-22, 1-23, 1-24, 1-25, 1-26, 1-27, 1-28, 1-29, 1-30, 1-31, 1-32, 1-33, 1-34, 1-35, 1-36, 1-37, 1-38, 1-39, 1-40, 1-41, 1-42, 1-43, 1-44, 1-45, 1-46, 1-47, 1-48, 1-49, 1-50, 1-51, 1-52, y 1-53 a 2500 ppm mostraron una mortalidad superior al 75% en comparación con los controles no tratados.

B.4 trips de orquídeas (*dichromothrips corbettii*)

40 Los adultos de *Dichromothrips corbettii* utilizados para bioensayo se obtienen a partir de una colonia mantenida de forma continua en condiciones de laboratorio. Para propósitos de prueba, el compuesto de ensayo se diluye a una concentración de 300 ppm (compuesto en peso: diluyente vol) en una mezcla 1:1 de acetona: agua (vol: vol), más 0.01% vol/vol de surfactante Kinetic®.

45 La potencia de trips de cada compuesto se evalúa usando una técnica de inmersión floral. Placas de Petri de plástico se usan como arenas de prueba. Todos los pétalos de flores de orquídeas individuales e intactos se sumergen en una solución de tratamiento y se dejan secar. Las flores tratadas se colocan en placas de Petri individuales junto con 10 - 15 trips adultos. Las placas de Petri se cubren con tapas. Todas las arenas de prueba se mantienen bajo luz continua y a una temperatura de aproximadamente 28 °C durante la duración del ensayo. Después de 4 días, se cuenta el número de trips vivos en cada flor y en las paredes internas de cada caja de Petri. El nivel de mortalidad de los trips se extrapola de los números de trips previos al tratamiento.

En esta prueba, los compuestos 1-1, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, 1-7, 1-8, 1-10, 1-11, 1-12, 1-13, 1-14, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18, 1-19, 1-20, 1-21, 1-22, 1-23, 1-24, 1-25, 1-26, 1-27, 1-28, 1-29, 1-30, 1-31, 1-32, 1-33, 1-34, 1-35, 1-36, 1-37, 1-38,

1-39, 1-40, 1-41, 1-43, 1-44, 1-45, 1-46, 1-47, 1-48, 1-49, 1-50, 1-51, 1-52, y 1-53 a 500 ppm mostraron más del 75% de mortalidad en comparación con los controles no tratados.

B.5 Mosca blanca de la hoja plateada (*Bemisia argentifolii*)

5 Los compuestos activos se formulan en ciclohexanona como una solución de 10,000 ppm suministrada en tubos. Los tubos se insertan en un pulverizador electrostático automático equipado con una boquilla de atomización y sirven como soluciones madre para las cuales se realizan diluciones más bajas en 50% de acetona: 50% de agua (v/v). Se incluye un surfactante no iónico (Kinetic®) en la solución a un volumen de 0.01% (v/v).

10 Las plantas de algodón en el estadio de cotiledón (una planta por maceta) se pulverizan mediante un pulverizador electrostático de plantas automático equipado con una boquilla de pulverización atomizadora. Las plantas se secan en la campana extractora del aspersor y luego se retiran del pulverizador. Cada maceta se coloca en una taza de plástico y se introducen aproximadamente de 10 a 12 adultos de mosca blanca (aproximadamente 3-5 días). Los insectos se recolectan usando un aspirador y un tubo Tygon® no tóxico conectado a una punta de pipeta de barrera. La punta, que contiene los insectos recolectados, se inserta suavemente en el suelo que contiene la planta tratada, lo que permite que los insectos se arrastren fuera de la punta para alcanzar el follaje para alimentarlos. Las tazas están cubiertas con una tapa apantallada reutilizable. Las plantas de prueba se mantienen en una sala de crecimiento a aproximadamente 25 °C y aproximadamente 20-40% de humedad relativa durante 3 días, evitando la exposición directa a la luz fluorescente (fotoperíodo de 24 horas) para evitar el atrapamiento de calor dentro de la taza. La mortalidad se evalúa 3 días después del tratamiento, en comparación con las plantas de control no tratadas.

15 En esta prueba, el compuesto 1-7 a 100 ppm mostró una mortalidad superior al 75% en comparación con los controles no tratados.

20 B.6 gusano cogollero southern (*Spodoptera eridania*)

Los compuestos activos se formulan en ciclohexanona como una solución de 10,000 ppm suministrada en tubos. Los tubos se insertan en un pulverizador electrostático automático equipado con una boquilla de atomización y sirven como soluciones madre para las cuales se realizan diluciones más bajas en 50% de acetona: 50% de agua (v/v). Se incluye un surfactante no iónico (Kinetic®) en la solución a un volumen de 0.01% (v/v).

25 Se cultivan plantas de frijol Lima (variedad Sieva), 2 plantas en una maceta y se seleccionan para el tratamiento en el primer estadio de hojas verdaderas. Las soluciones de prueba se pulverizan sobre el follaje mediante un pulverizador electrostático de plantas automático equipado con una boquilla pulverizadora atomizadora. Las plantas se secan en la campana extractora del pulverizador y luego se retiran del pulverizador. Cada maceta se coloca en bolsas de plástico perforadas con cierre de cremallera. Se colocan entre 10 y 11 larvas de gusano cogollero en la bolsa y se cierran con cremallera. Las plantas de prueba se mantienen en una sala de crecimiento a aproximadamente 25 °C y aproximadamente 20-40% de humedad relativa durante 4 días, evitando la exposición directa a la luz fluorescente (fotoperíodo de 24 horas) para evitar el atrapamiento de calor dentro de las bolsas. La mortalidad y la reducción de la alimentación se evalúan 4 días después del tratamiento, en comparación con las plantas de control no tratadas.

30 En esta prueba, los compuestos 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, 1-7, 1-9, 1-14, 1-17, 1-18, 1-20, 1-21, 1-22, 1-23, 1-24, 1-25, 1-26, 1-30, 1-31, 1-32, 1-44, 1-48 y 1-49 a 1 ppm mostraron más del 75% de mortalidad en comparación con los controles no tratados.

35 B.7 Áfido de arveja (*Megoura viciae*)

40 Para evaluar el control del áfido de la veza (*Megoura viciae*) mediante medios de contacto o sistémicos, la unidad de prueba consiste en placas de microtitulación de 24 pocillos que contienen discos de hojas de habas anchas.

Los compuestos se formulan usando una solución que contiene 75% v/v de agua y 25% v/v de DMSO. Se pulverizan diferentes concentraciones de compuestos formulados sobre los discos de hojas a 2.5 µl, usando un microatomizador construido a medida, en dos repeticiones.

45 Después de la aplicación, los discos de hojas se secan al aire y 5 - 8 áfidos adultos se colocaron en los discos de hojas dentro de los pocillos de la placa de microtitulación. A continuación, a los áfidos se les permitió succionar en los discos de hojas tratados y se incuban a aproximadamente 23 ± 1 °C y a aproximadamente 50 ± 5% de humedad relativa durante 5 días. La mortalidad y la fecundidad de los áfidos se evalúa visualmente.

50 En esta prueba, los compuestos 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, 1-7, 1-8, 1-9, 1-10, 1-11, 1-12, 1-13, 1-14, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18, 1-19, 1-20, 1-21, 1-22, 1-23, 1-24, 1-25, 1-26, 1-27, 1-28, 1-29, 1-30, 1-31, 1-32, 1-33, 1-34, 1-35, 1-36, 1-37, 1-38, 1-39, 1-40, 1-41, 1-42, 1-43, 1-44, 1-45, 1-46, 1-47, 1-48, 1-49, 1-50, 1-51, 1-52, y 1-53 a 2500 ppm mostraron una mortalidad superior al 75% en comparación con los controles no tratados.

B.8 Gusano del tabaco (*Heliothis virescens*) I

5 La unidad de prueba consistía en placas de microtitulación de 96 pocillos que contenían una dieta para insectos y 15-25 huevos de *H. virescens*. Los compuestos se formularon usando una solución que contenía un 75% v/v de agua y un 25% v/v de DMSO. Se pulverizaron diferentes concentraciones de compuestos formulados sobre la dieta de insectos a 10 µl, usando un microatomizador construido a medida, en dos repeticiones.

Después de la aplicación, las placas de microtitulación se incubaron a aproximadamente 28 + 1°C y aproximadamente 80 + 5% de humedad relativa durante 5 días. La mortalidad de huevos y larvas se evaluó visualmente.

10 En esta prueba, los compuestos 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, 1-7, 1-8, 1-9, 1-10, 1-11, 1-12, 1-13, 1-14, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18, 1-19, 1-20, 1-21, 1-22, 1-23, 1-24, 1-25, 1-26, 1-27, 1-28, 1-29, 1-30, 1-31, 1-32, 1-33, 1-34, 1-35, 1-36, 1-37, 1-38, 1-39, 1-40, 1-41, 1-42, 1-43, 1-44, 1-45, 1-46, 1-47, 1-48, 1-49, 1-50, 1-51, 1-52, y 1-53 a 2500 ppm mostraron una mortalidad superior al 75% en comparación con los controles no tratados.

B.9 Gorgojo del algodón (*Anthonomus grandis*)

15 Para evaluar el control del gorgojo del algodón (*Anthonomus grandis*), la unidad de prueba consiste en placas de microtitulación de 24 pocillos que contienen una dieta para insectos y 20-30 huevos de *A. grandis*.

Los compuestos se formulan usando una solución que contiene 75% v/v de agua y 25% v/v de DMSO. Se pulverizan diferentes concentraciones de compuestos formulados sobre la dieta de insectos a 20 µl, usando un microatomizador construido a medida, en dos repeticiones.

20 Después de la aplicación, las placas de microtitulación se incuban a aproximadamente 23 ± 1 °C y aproximadamente 50 ± 5% de humedad relativa durante 5 días. La mortalidad de huevos y larvas se evalúa visualmente.

En esta prueba, los compuestos 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, 1-7, 1-8, 1-9, 1-10, 1-11, 1-12, 1-13, 1-14, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18, 1-19, 1-20, 1-21, 1-22, 1-23, 1-24, 1-25, 1-26, 1-27, 1-28, 1-29, 1-30, 1-31, 1-32, 1-33, 1-34, 1-35, 1-36, 1-37, 1-38, 1-39, 1-40, 1-41, 1-42, 1-43, 1-44, 1-45, 1-46, 1-47, 1-48, 1-49, 1-50, 1-51, 1-52, y 1-53 a 2500 ppm mostraron una mortalidad superior al 75% en comparación con los controles no tratados.

25 B.10 Áfido del melocotón verde (*Myzus persicae*)

Los compuestos activos se formulan en ciclohexanona como una solución de 10,000 ppm suministrada en tubos. Los tubos se insertan en un pulverizador electrostático automático equipado con una boquilla atomizadora y sirven como soluciones madre para las cuales se realizan diluciones más bajas en 50% de acetona: 50% de agua (v/v). Se incluye un surfactante no iónico (Kinetic®) en la solución a un volumen de 0.01% (v/v).

30 Las plantas de pimiento en el primer estadio de hojas verdaderas se infestan antes del tratamiento colocando hojas fuertemente infestadas de la colonia principal en la parte superior de las plantas de tratamiento. Los áfidos pueden trasladarse durante la noche para lograr una infestación de 30 a 50 áfidos por planta y se eliminan las hojas del huésped. Las plantas infestadas se pulverizan a continuación mediante un pulverizador electrostático de plantas automático equipado con una boquilla pulverizadora atomizadora. Las plantas se secan en la campana extractora del aspersor, se retiran y luego se mantienen en una sala de crecimiento bajo iluminación fluorescente en un fotoperíodo de 24 horas a aproximadamente 25°C y aproximadamente 20-40% de humedad relativa. La mortalidad de áfidos en las plantas tratadas, en relación con la mortalidad en plantas de control no tratadas, se determina después de 5 días.

35 En esta prueba, los compuestos 1-1, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6 y 1-7 a 100 ppm mostraron una mortalidad superior al 75% en comparación con los controles no tratados.

40 B.11 Saltarina verde del arroz (*Nephotettix virescens*)

45 Las plántulas de arroz se limpian y se lavan 24 horas antes de la pulverización. Los compuestos activos se formulan en 50:50 de acetona: agua (vol: vol) y se adiciona surfactante al 0.1% vol/vol (EL 620). Las plántulas de arroz en macetas se pulverizan con 5 ml de solución de prueba, se secan al aire, se colocan en jaulas y se inoculan con 10 adultos. Las plantas de arroz tratadas se mantienen a aproximadamente 28-29 °C y una humedad relativa de aproximadamente 50-60%. El porcentaje de mortalidad se registra después de 72 horas.

En esta prueba, los compuestos 1-5, 1-6, 1-10, 1-11, 1-12, 1-13, 1-14, 1-15, 1-17, 1-18, 1-21, 1-22, 1-25, 1-26, 1-28, 1-29, 1-30, 1-31, 1-32, 1-33, 1-34, 1-35, 1-36, 1-37, 1-38, 1-40, 1-41, 1-42, 1-43, 1-44, 1-45, 1-49 y 1-52 a 500 ppm mostraron una mortalidad superior al 75% en comparación con controles sin tratamiento.

50 B12. Saltahojas de arroz marrón (*Nilaparvata lugens*)

ES 2 656 543 T3

5 Las plántulas de arroz se limpian y se lavan 24 horas antes de la pulverización. Los compuestos activos se formulan en 50:50 de acetona: agua (vol: vol) y se adiciona surfactante al 0.1% vol/vol (EL 620). Las plántulas de arroz en macetas se pulverizan con 5 ml de solución de prueba, se secan al aire, se colocan en jaulas y se inoculan con 10 adultos. Las plantas de arroz tratadas se mantienen a aproximadamente 28-29 °C y una humedad relativa de aproximadamente 50-60%. El porcentaje de mortalidad se registra después de 72 horas.

En esta prueba, los compuestos 1-11, 1-17, 1-33, 1-34, 1-36, 1-37 y 1-52 a 500 ppm mostraron una mortalidad superior al 75% en comparación con los controles no tratados.

B.13 Escarabajo de patata de Colorado (*Leptinotarsa decemlineata*)

10 Los compuestos activos se formulan en ciclohexanona como una solución de 10,000 ppm suministrada en tubos. Los tubos se insertan en un pulverizador electrostático automático equipado con una boquilla de atomización y sirven como soluciones madre para las cuales se realizan diluciones más bajas en 50% de acetona: 50% de agua (v/v). Se incluye un surfactante no iónico (Kinetic®) en la solución a un volumen de 0.01% (v/v).

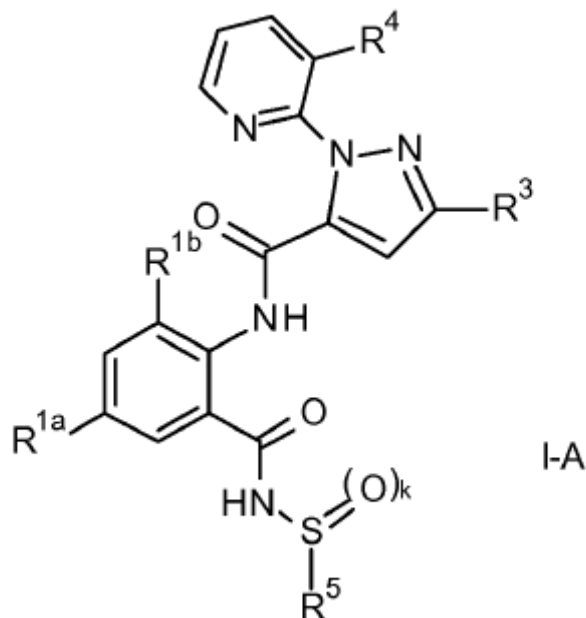
15 Se cultivan las berenjenas, en una maceta 2 plantas y se seleccionan para el tratamiento en el primer estadio de hojas verdaderas. Las soluciones de prueba se pulverizan sobre el follaje mediante un pulverizador electrostático de plantas automático equipado con una boquilla pulverizadora atomizadora. Las plantas se secan en la campana extractora del aspersor y luego se retiran del pulverizador. A continuación, el follaje tratado se corta y se retira de la maceta y se coloca en una caja de Petri forrada con papel filtro humedecido. Se introducen cinco larvas de escarabajo en cada caja de Petri y la caja se cubre con una tapa de caja de Petri. Las placas de Petri se mantienen en una sala de crecimiento a aproximadamente 25 °C y aproximadamente 20-40% de humedad relativa durante 4 días, evitando la exposición directa a la luz fluorescente (fotoperíodo de 24 horas) para evitar el atrapamiento de calor dentro de los platos. La mortalidad y la reducción de la alimentación se evalúan 4 días después del tratamiento, en comparación con las plantas de control no tratadas.

20 En esta prueba, los compuestos 1-1, 1-2, 1-3, 1-5, 1-7, 1-17, 1-21, 1-22, 1-23, 1-24, 1-25, 1-26, 1-31 y 1-32 a 1 ppm mostraron una mortalidad superior al 75% en comparación con los controles no tratados.

25

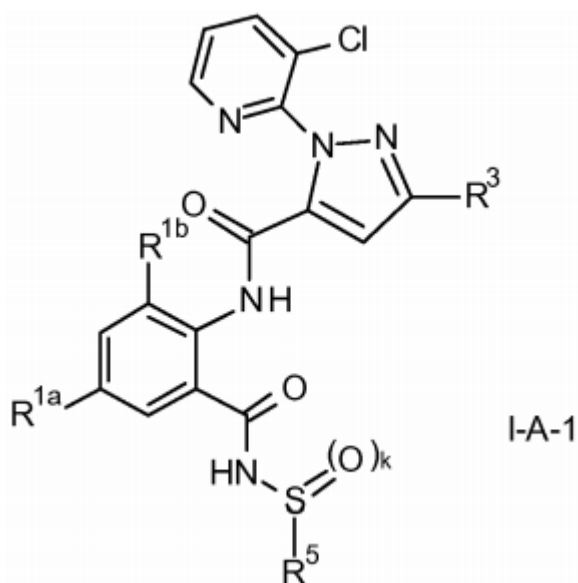
REIVINDICACIONES

1. Compuestos de N-tioantranilamida de fórmula (I-A)



en la que

- 5 R^{1a} y R^{1b} se seleccionan entre cloro, bromo, yodo, ciano, alquilo C_{1-6} que puede estar parcial o completamente halogenado;
- R^3 se selecciona del grupo que consiste en cloro, bromo, yodo, CF_3 , CHF_2 , OCH_3 , $OCHF_2$;
- R^4 se selecciona de cloro, bromo, yodo, CF_3 , CHF_2 , metoxi, difluorometoxi;
- 10 R^5 se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butil (sec-butilo), isobutilo, ter-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopropilmetilo, ciclopropiletilo, ciclopropilpropilo, ciclobutilmetilo, ciclobutiletilo, ciclobutilpropilo;
- k es 0, 1 o 2;
- y los estereoisómeros, N-óxidos, tautómeros y sales agrícola o veterinariamente aceptables de los mismos.
2. Compuestos de fórmula (I-A) según la reivindicación 1, en la que
- 15 R^5 se selecciona de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo.
3. Compuestos de fórmula (I-A) según la reivindicación 1 o 2, en la que
- R^{1a} se selecciona del grupo de metilo, cloro, bromo, yodo, ciano; preferiblemente metilo y cloro, preferiblemente metilo; y
- R^{1b} se selecciona del grupo de cloro, bromo, metilo.
- 20 4. Compuestos de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que los compuestos tienen la fórmula general I-A-1



en la que las variables R^{1a} y R^{1b} son como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y en el que las variables R^3 , R^5 y k son como se definen en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

5. Compuestos de fórmula (I-A) según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que k es 0 o 1.

5 6. Un compuesto de fórmula I-A-1 como se define en la reivindicación 4, que se selecciona de uno de los siguientes compuestos 1-1 a 1-53:

Compuesto	R^{1a}	R^{1b}	R^3	R^5	k
1-1	Cl	CH ₃	CF ₃	CH ₂ CH ₃	0
1-2	Cl	CH ₃	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	0
1-3	Cl	CH ₃	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	1
1-4	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH(CH ₃) ₂	0
1-5	Cl	Br	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	0
1-6	Br	Br	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	0
1-7	Br	Br	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	1
1-8	Br	Br	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	2
1-9	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH(CH ₃) ₂	2
1-10	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ CH ₃	0
1-11	Cl	Cl	CF ₃	CH ₂ CH ₃	0
1-12	Cl	Cl	CHF ₂	CH ₂ CH ₃	0
1-13	Cl	Br	CF ₃	CH ₂ CH ₃	0
1-14	Br	Br	CF ₃	CH ₂ CH ₃	0
1-15	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ CH ₃	1

ES 2 656 543 T3

Compuesto	R ^{1a}	R ^{1b}	R ³	R ⁵	k
1-16	Cl	CH ₃	CF ₃	CH ₂ CH ₃	1
1-17	Cl	Cl	CHF ₂	CH ₂ CH ₃	1
1-18	Cl	Cl	CF ₃	CH ₂ CH ₃	1
1-19	Cl	Br	CF ₃	CH ₂ CH ₃	1
1-20	Br	Br	CF ₃	CH ₂ CH ₃	1
1-21	Cl	Cl	CF ₃	CH ₃	0
1-22	Cl	CH ₃	CF ₃	CH ₃	0
1-23	Br	Br	CF ₃	CH ₃	0
1-24	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	0
1-25	Cl	Br	CF ₃	CH ₃	0
1-26	Cl	Cl	CHF ₂	CH ₃	0
1-27	Cl	Cl	CF ₃	CH ₃	1
1-28	Cl	CH ₃	CF ₃	CH ₃	1
1-29	Br	Br	CF ₃	CH ₃	1
1-30	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	1
1-31	Cl	Br	CF ₃	CH ₃	1
1-32	Cl	Cl	CHF ₂	CH ₃	1
1-33	CN	CH ₃	CF ₃	CH ₂ CH ₃	0
1-34	CN	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ CH ₃	0
1-35	CN	CH ₃	CF ₃	CH ₃	0
1-36	CN	CH ₃	CHF ₂	CH ₃	0
1-37	CN	CH ₃	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0
1-38	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0
1-39	Cl	CH ₃	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0
1-40	Cl	Br	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0
1-41	Br	Br	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0
1-42	Cl	Cl	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0
1-43	Cl	Cl	CHF ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	0
1-44	Cl	Cl	CHF ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1

Compuesto	R ^{1a}	R ^{1b}	R ³	R ⁵	k
1-45	Cl	Cl	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1
1-46	Br	Br	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1
1-47	Cl	Br	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1
1-48	Cl	CH ₃	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1
1-49	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1
1-50	Cl	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	2
1-51	CN	CH ₃	CF ₃	CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	1
1-52	CN	CH ₃	CHF ₂	CH ₂ CH ₃	1
1-53	CN	CH ₃	CF ₃	CH ₂ CH ₃	1

7. Una composición agrícola o veterinaria que comprende al menos un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o un estereoisómero, N-óxido, tautómero o una sal agrícola o veterinariamente aceptable del mismo, y al menos un portador líquido y/o sólido.
- 5 8. Una mezcla o composición que comprende al menos un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o un estereoisómero, N-óxido, tautómero o una sal agrícola o veterinariamente aceptable del mismo, y al menos un pesticida adicional.
9. Un procedimiento para combatir o controlar plagas de invertebrados, cuyo procedimiento comprende poner en contacto dicha plaga o su suministro de alimentos, hábitat o áreas de cría con una cantidad eficaz como pesticida de al menos un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o un estereoisómero, N-óxido, tautómero o una sal agrícola o veterinariamente aceptable de los mismos, o una composición como se define en la reivindicación 7, que excluye un procedimiento de tratamiento del cuerpo humano o animal.
- 10 10. Un procedimiento para proteger plantas en crecimiento del ataque o infestación por plagas de invertebrados, cuyo procedimiento comprende poner en contacto una planta, o suelo o agua en la que la planta está creciendo, con una cantidad eficaz como pesticida de al menos un compuesto como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o un estereoisómero, N-óxido, tautómero o una sal agrícola o veterinariamente aceptable del mismo, o una composición como se define en la reivindicación 7.
- 15 11. Un procedimiento para la protección de semillas de insectos del suelo y de las raíces y brotes de plántulas de insectos foliares y del suelo que comprende poner en contacto las semillas antes de la siembra y/o después de la pregerminación con al menos un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o un estereoisómero, N-óxido, tautómero o una sal agrícola o veterinariamente aceptable del mismo, o una composición como se define en la reivindicación 7.
- 20 12. Semilla que comprende un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o un estereoisómero, N-óxido, tautómero o una sal agrícola o veterinariamente aceptable del mismo, en una cantidad de 0.1 a 10 kg por 100 kg del material de propagación de la planta
- 25 13. Un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o un estereoisómero, N-óxido, tautómero o sal veterinariamente aceptable del mismo o una composición como se define en la reivindicación 7 para uso en combatir o controlar parásitos invertebrados en y sobre animales.
- 30 14. Un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o un estereoisómero, N-óxido, tautómero o sal veterinariamente aceptable del mismo para uso en un procedimiento para tratar un animal no humano infestado o infectado por parásitos o para prevenir que un animal no humano sea infestado o infectado por parásitos o para proteger a un animal no humano contra la infestación o infección por parásitos que comprende la administración por vía oral, tópica o parenteral o la aplicación al animal no humano de una cantidad eficaz como parasiticida de un compuesto como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o un estereoisómero, N-óxido, tautómero o sal veterinariamente aceptable del mismo o una composición como se define en la reivindicación 7.
- 35

15. Un compuesto como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o un estereoisómero, N-óxido o sal veterinariamente aceptable del mismo para usar como un medicamento.

16. Un compuesto como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 o un estereoisómero, N-óxido o sal veterinariamente aceptable del mismo para usar en el tratamiento, control, prevención o protección de animales contra la infestación o infección por parásitos.

5