

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 488**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/80** (2006.01)

**A01P 7/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.08.2013 PCT/EP2013/066696**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014 WO14029640**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2013 E 13747672 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2887809**

54 Título: **Métodos de controlar insectos**

30 Prioridad:

**24.08.2012 EP 12181766**

**30.11.2012 EP 12195026**

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

**25.04.2019**

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)**

**Schwarzwaldallee 215**

**4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**EL QACEMI, MYRIEM y**

**CASSAYRE, JÉRÔME YVES**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 710 488 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**

Métodos de controlar insectos

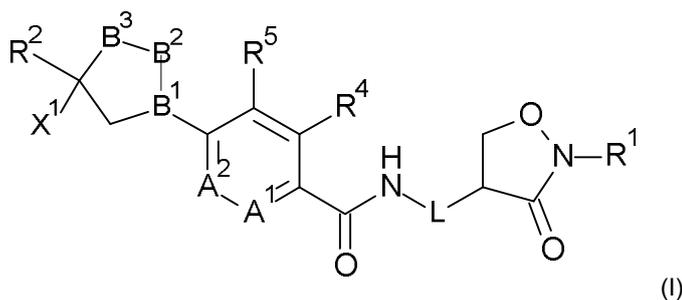
La presente invención se refiere a un método para controlar langostas o barrenadores que infestan el arroz.

5 Compuestos que son activos como insecticidas, acaricidas, nematocidas y/o molusquicidas por antagonismo del canal de cloruro ligado a ácido gamma-aminobutírico (GABA) y que comprenden un heterociclo parcialmente saturado que está sustituido con un sustituyente haloalquilo y uno o dos compuestos aromáticos opcionalmente sustituidos o anillos heteroaromáticos, representan una nueva clase de plaguicidas que se describen, por ejemplo, en Ozoe et al. Biochemical and Biophysical Research Communications, 391 (2010) 744-749. Compuestos de esta clase se describen ampliamente en los documentos WO 2005/085216 (EP1731512), WO 2007/123853, WO 2007/075459, WO 2009/002809, WO 2008/019760, WO 2008/122375, WO 2008/128711, WO 2009/097992, WO 10 2010/072781, WO 2010/072781, WO 2008/126665, WO 2007/125984, WO 2008/130651, JP 2008110971, JP 2008133273, JP 2009108046, WO 2009/022746, WO 2009/022746, WO 2010/032437, WO 2009/080250, WO 2010/020521, WO 2010/025998, WO 2010/020522, WO 2010/084067, WO 2010/086225, WO 2010/149506, WO 2010/108733 y WO 2012/163960 (publicado el 06.12.2012).

15 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que insecticidas particulares de esta nueva clase de antagonistas del canal de cloruro ligado a ácido gamma-aminobutírico (GABA) (descritos, p. ej., en el documento WO2011/067272) son altamente efectivos para controlar determinadas plagas en el arroz.

Por lo tanto, estos compuestos representan una nueva solución importante para salvaguardar cultivos de arroz de insectos que infestan cultivos de arroz, particularmente cuando los insectos son resistentes a los métodos actuales.

20 En un primer aspecto, la invención proporciona un método, que comprende aplicar a un cultivo de plantas de arroz, el lugar de las mismas o a su material de propagación, un compuesto de fórmula I



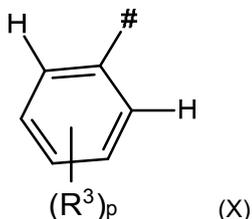
en donde

-B<sup>1</sup>-B<sup>2</sup>-B<sup>3</sup>- es -C=N-O-;

25 L es un enlace directo;

A<sup>1</sup> y A<sup>2</sup> son C-H;

X<sup>1</sup> es un grupo X



R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>;

30 R<sup>2</sup> es trifluorometilo;

cada uno de los R<sup>3</sup> es independientemente bromo, cloro, fluoro o trifluorometilo;

R<sup>4</sup> es hidrógeno, halógeno, metilo, halometilo o ciano;

R<sup>5</sup> es hidrógeno;

o R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> juntos forman un grupo 1,3-butadieno de puenteo;

p es 2 o 3, en donde el método es un método de controlar y/o prevenir una infestación por langostas o barrenadores.

5 En una realización, la invención proporciona un método para controlar y/o prevenir el barrenador en el arroz, que comprende aplicar a un cultivo de plantas de arroz, el lugar de las mismas o su material de propagación, un compuesto de fórmula I. En una realización, la invención proporciona el uso de un compuesto de fórmula I para controlar y/o prevenir el barrenador. El barrenador puede ser resistente a otros insecticidas. Ejemplos de barrenadores incluyen *Chilo sp.*, *Chilo suppressalis*, *Chilo polychrysus*, *Chilo auricilius*, *Scirpophaga spp.*, *Scirpophaga incertulas*, *Scirpophaga innotata*, *Scirpophaga nivella*

*Sesamia sp.*, *Sesamia inferens*.

10 En una realización, la invención proporciona un método para controlar y/o prevenir langostas en el arroz, que comprende aplicar a un cultivo de plantas de arroz, el lugar de las mismas o su material de propagación, un compuesto de fórmula I. En una realización, la invención proporciona el uso de un compuesto de fórmula I para controlar y/o prevenir langostas, particularmente en el arroz. Las langostas pueden ser resistentes a otros insecticidas. Ejemplos de langostas incluyen *Nephotettix spp.*, *Nephotettix virescens*, *Nephotettix nigropictus*,  
15 *Nephotettix malayanus*, *Nephotettix cincticeps*, *Nilaparvata lugens*, *Sogatella furcifera*.

Los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes isómeros geométricos u ópticos o formas tautoméricas. Esta invención cubre todos estos isómeros y tautómeros y mezclas de los mismos en todas las proporciones, así como formas isotópicas tales como compuestos deuterados. La invención también cubre sales y N-óxidos de los compuestos descritos en la invención.

20 definiciones de sustituyentes preferidos se describen a continuación y se pueden combinar en cualquier combinación, incluidas las definiciones originales.

Preferiblemente, X<sup>1</sup> es 3,5-diclorofenil-, 3-cloro-4-fluorofenil-, 3-fluoro-4-clorofenil-, 3,4-diclorofenil-, 3-cloro-4-bromofenil-, 3,5-dicloro-4-fluorofenil-, 3,4,5-triclorofenil-, 3,4,5-trifluorofenil-, 3-cloro-5-bromofenil-, 3-cloro-5-fluorofenil-, 3-cloro-5-(trifluorometil)fenil-, 3,4-dicloro-5-(trifluorometil)fenil-, 3,5-bis(trifluorometil)fenil-, 4-cloro-3,5-bis(trifluorometil)fenil-, 3-(trifluorometil)fenil-, más preferiblemente 3-cloro-5-bromofenil-, 3-cloro-5-(trifluorometil)fenil-, 3,5-dicloro-4-fluorofenil-, 3,4,5-triclorofenil-, 3,5-bis(trifluorometil)fenil-, 3-(trifluorometil)fenil-, 3,5-dicloro-4-bromofenil-, 3-bromo-5-(trifluorometil)fenil-, 3,5-dibromofenil- o 3,4-diclorofenil-, incluso más preferiblemente 3,5-dicloro-fenilo, 3,5-dicloro-4-fluorofenil-, 3,4,5-triclorofenil-, 3,5-bis(trifluorometil)fenilo, lo más preferiblemente R<sup>4</sup> es 3,5-dicloro-fenilo.

30 R<sup>1</sup> es preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, trifluoroetilo, difluoroetilo. Se prefieren particularmente etilo y trifluoroetilo.

R<sup>2</sup> es trifluorometilo.

Preferiblemente, cada uno de los R<sup>3</sup> es independientemente cloro o flúor, lo más preferiblemente cloro.

R<sup>4</sup> es preferiblemente cloro o metilo, lo más preferiblemente metilo.

35 R<sup>5</sup> es preferiblemente hidrógeno.

L es un enlace directo.

-B<sup>1</sup>-B<sup>2</sup>-B<sup>3</sup>- es -C=N-O-.

En una realización, R<sup>4</sup> es halógeno o metilo, R<sup>5</sup> es hidrógeno.

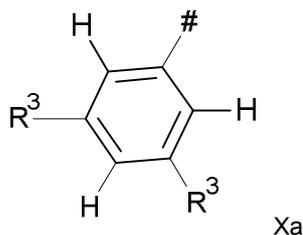
En una realización preferida, R<sup>3</sup> es cloro o flúor, R<sup>4</sup> es halógeno o metilo.

40 En una realización muy preferida, R<sup>3</sup> es cloro o flúor, R<sup>4</sup> es halógeno o metilo y R<sup>5</sup> es hidrógeno, y el método es un método de controlar y/o prevenir una infestación por langostas, preferiblemente de la partera parda (*Nilaparvata lugens*) o del barrenador (en particular *Chilo sp.*) en arroz, muy preferiblemente en donde el método es un método de controlar y/o prevenir una infestación por langostas, preferiblemente de la partera parda (*Nilaparvata lugens*) en arroz.

45 En una realización, A<sup>1</sup> y A<sup>2</sup> son C-H, R<sup>2</sup> es trifluorometilo, R<sup>4</sup> es metilo, R<sup>5</sup> es hidrógeno, cada uno de los R<sup>3</sup> es cloro, p es 2.

En una realización, R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, p. ej. metilo, etilo o propilo, p. ej. metilo o etilo, p. ej. etilo.

En una realización, X<sup>1</sup> es el grupo Xa



En una realización, R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, p. ej. metilo, etilo o propilo, p. ej., metilo o etilo, p. ej. etilo y X<sup>1</sup> es un grupo Xa.

En una realización, R<sup>1</sup> es metilo.

5 En una realización, R<sup>1</sup> es etilo.

En una realización, R<sup>1</sup> es 2,2,2-trifluoroetilo.

En una realización, R<sup>1</sup> es 2,2-difluoroetilo.

En una realización, X<sup>1</sup> es el 3,5-diclorofenilo.

En una realización, X<sup>1</sup> es 3,5-dicloro-4-fluorofenilo.

10 En una realización, X<sup>1</sup> es 3,4,5-triclorofenilo.

En una realización, R<sup>1</sup> es metilo y X<sup>1</sup> es 3,5-diclorofenilo.

En una realización, R<sup>1</sup> es metilo y X<sup>1</sup> es 3,5-dicloro-4-fluorofenilo.

En una realización, R<sup>1</sup> es metilo y X<sup>1</sup> es 3,4,5-triclorofenilo.

En una realización, R<sup>1</sup> es etilo y X<sup>1</sup> es 3,5-diclorofenilo.

15 En una realización, R<sup>1</sup> es etilo y X<sup>1</sup> es 3,5-dicloro-4-fluorofenilo.

En una realización, R<sup>1</sup> es etilo y X<sup>1</sup> es 3,4,5-triclorofenilo.

En una realización, R<sup>1</sup> es 2,2,2-trifluoroetilo y X<sup>1</sup> es 3,5-diclorofenilo.

En una realización, R<sup>1</sup> es 2,2,2-trifluoroetilo y X<sup>1</sup> es 3,5-dicloro-4-fluorofenilo.

En una realización, R<sup>1</sup> es 2,2,2-trifluoroetilo y X<sup>1</sup> es 3,4,5-triclorofenilo.

20 En una realización, R<sup>1</sup> es 2,2-difluoroetilo y X<sup>1</sup> es 3,5-diclorofenilo.

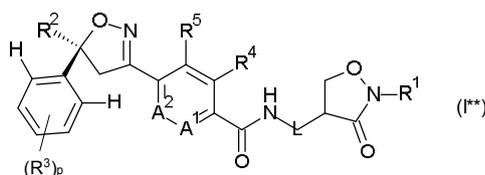
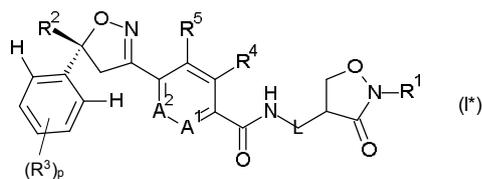
En una realización, R<sup>1</sup> es 2,2-difluoroetilo y X<sup>1</sup> es 3,5-dicloro-4-fluorofenilo.

En una realización, R<sup>1</sup> es 2,2-difluoroetilo y X<sup>1</sup> es 3,4,5-triclorofenilo.

En todas las realizaciones de la invención, el método es un método para controlar y/o prevenir la infestación de langostas, preferiblemente la partera parda (*Nilaparvata lugens*) o el barrenador (en particular *Chilo sp.*) en arroz. El método más preferido es el método para controlar y/o prevenir la infestación de langostas, preferiblemente la partera parda (*Nilaparvata lugens*) en el arroz.

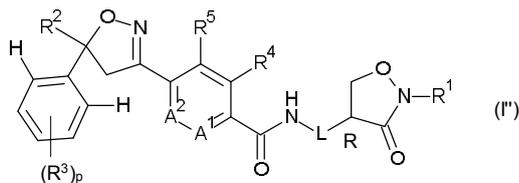
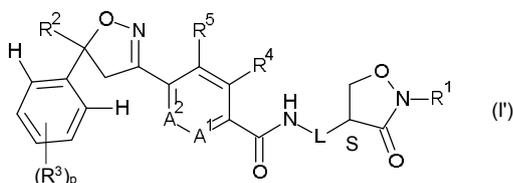
25

Los compuestos de fórmula I pueden existir como compuestos de fórmula I\* o compuestos de fórmula I\*\*.



Los compuestos de fórmula I\*\* son más biológicamente activos que los compuestos de fórmula I\*. Los compuestos de fórmula I pueden ser una mezcla de compuestos I\* y I\*\* en cualquier relación, p. ej., en una relación molar de 1:99 a 99:1, p. ej., de 10:1 a 1:10, p. ej., una relación molar de sustancialmente 50:50. Preferiblemente, el compuesto de fórmula I es una mezcla racémica de los compuestos de fórmula I\*\* y I\* o está enriquecido en los enantiómeros para el compuesto de fórmula I\*\*. Por ejemplo, cuando el compuesto de fórmula I es una mezcla enriquecida en los enantiómeros de fórmula I\*\*, la proporción molar de compuesto I\*\* en comparación con la cantidad total de ambos enantiómeros es, por ejemplo, mayor que 50%, p. ej., al menos 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 o al menos 99%. En una realización, el compuesto de fórmula I es un compuesto de fórmula I\*\* en forma sustancialmente pura, p. ej., se proporciona sustancialmente en ausencia del enantiómero alternativo.

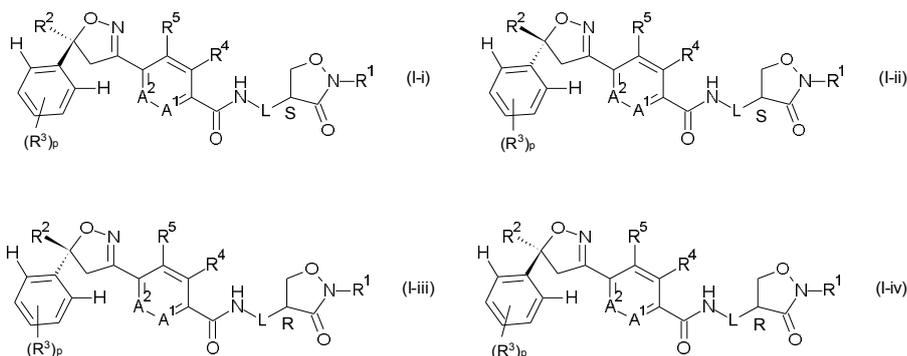
Los compuestos de fórmula I pueden también existir como compuestos de fórmula I' o compuestos de fórmula I''.



(S = S estereoquímica, R = R estereoquímica)

Los compuestos de fórmula I'' a menudo son más biológicamente activos que los compuestos de fórmula I'. Los compuestos de fórmula I pueden ser una mezcla de compuestos I' y I'' en cualquier relación, p. ej., en una relación molar de 1:99 a 99:1, p. ej., de 10:1 a 1:10, p. ej., una relación molar de sustancialmente 50:50. Preferiblemente, el compuesto de fórmula I es una mezcla racémica de los compuestos de fórmula I'' y I' o está enriquecido en los enantiómeros para el compuesto de fórmula I''. Por ejemplo, cuando el compuesto de fórmula I es una mezcla enriquecida en los enantiómeros de fórmula I'', la proporción molar de compuesto I'' en comparación con la cantidad total de ambos enantiómeros es, por ejemplo, mayor que 50%, p. ej., al menos 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 o al menos 99%. En una realización preferida, el compuesto de fórmula I es un compuesto de fórmula I'' en forma sustancialmente pura, p. ej., se proporciona sustancialmente en ausencia del enantiómero alternativo.

Los estereocentros anteriores dan lugar a cuatro estereoisómeros:



5 En una realización, el compuesto de fórmula I es una mezcla que comprende los compuestos I-i, I-ii, I-iii e I-iv, en donde la mezcla se enriquece para el compuesto de fórmula I-iv, p. ej., la proporción molar de compuesto I-iv en comparación con la cantidad total de los cuatro isómeros es, por ejemplo, mayor que 25%, por ejemplo, al menos 30, 35, 40, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 o al menos 99%.

10 En otra realización, el compuesto de fórmula I es una mezcla que comprende los compuestos I-i, I-ii, I-iii e I-iv, en donde la cantidad molar del compuesto de fórmula I-iv es mayor que la cantidad molar del compuesto de fórmula I-i, y la cantidad molar del compuesto de fórmula I-ii, y la cantidad molar del compuesto de fórmula I-iii, en otras palabras, el compuesto de fórmula I-iv, es el isómero más abundante en la mezcla. Por ejemplo, la cantidad molar de compuesto de fórmula I-iv es al menos 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 56, 70, 75, 80, 85, 90, o incluso al menos 95% mayor que la cantidad combinada del compuesto de fórmula I-iv y I-i, la cantidad combinada del compuesto de fórmula I-iv y I-ii, y la cantidad combinada del compuesto de fórmula I-iv y I-iii.

En una realización, el compuesto de fórmula I-iv es el isómero más abundante y R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, p. ej. metilo, etilo o propilo, p. ej. metilo o etilo, p. ej. etilo.

15 En una realización, el compuesto de fórmula I-iv es el isómero más abundante y R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, p. ej. metilo, etilo o propilo, p. ej., metilo o etilo, p. ej. etilo y X<sup>1</sup> es un grupo Xa.

En una realización, el compuesto de fórmula I-iv es el isómero más abundante y R<sup>1</sup> es metilo.

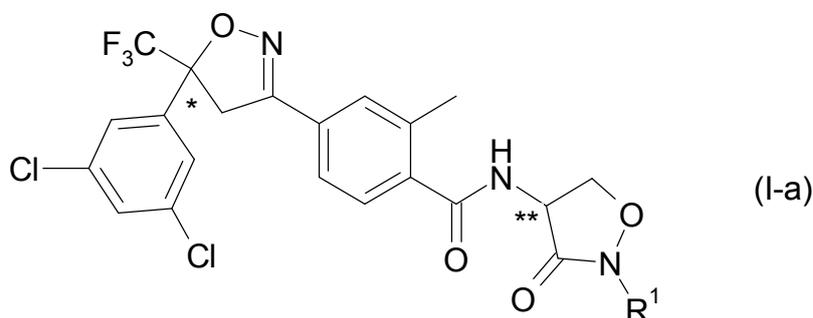
En una realización, el compuesto de fórmula I-iv es el isómero más abundante y R<sup>1</sup> es etilo.

En una realización, el compuesto de fórmula I-iv es el isómero más abundante y R<sup>1</sup> es 2,2,2-trifluoroetilo.

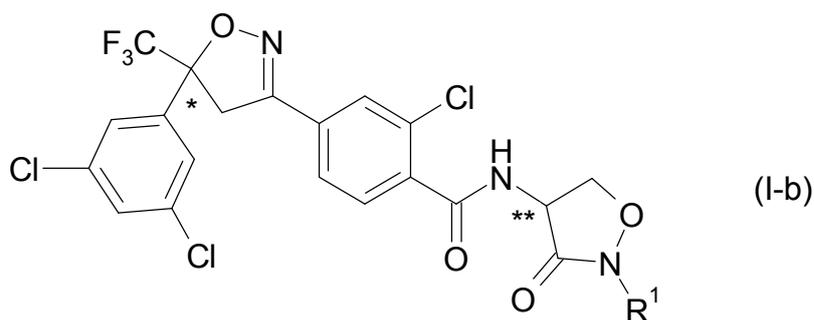
20 En una realización, el compuesto de fórmula I-iv es el isómero más abundante y R<sup>1</sup> es 2,2-difluoroetilo.

En las siguientes Tablas se muestran compuestos preferidos de fórmula I.

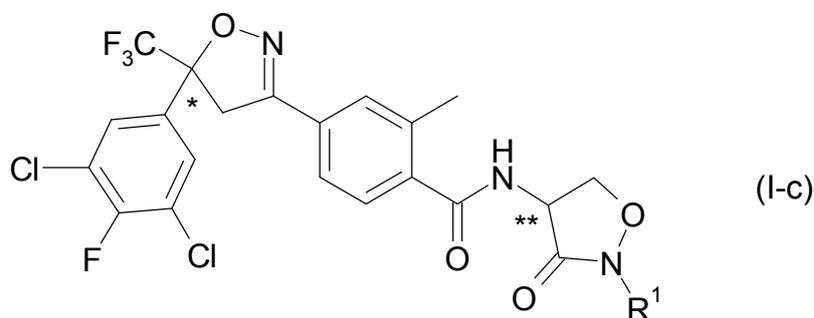
Tabla A: Compuestos de fórmula (I-a)



25 La Tabla A proporciona 78 compuestos y mezclas de fórmula (I-a), en donde R<sup>1</sup> tiene los valores que se enumeran en la Tabla X más adelante. Los símbolos \* y \*\* indican la posición de los centros quirales.

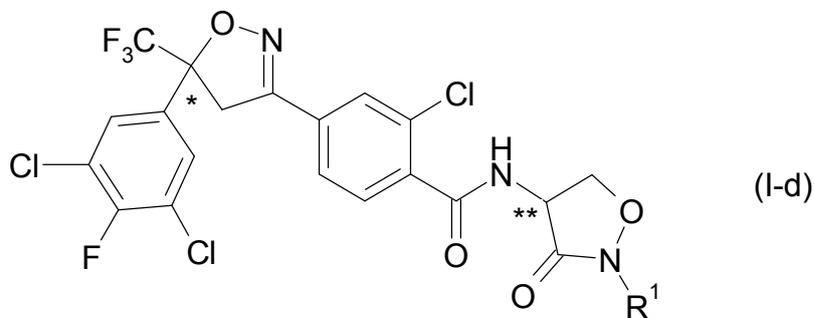
Tabla B: Compuestos de fórmula (I-b)

La Tabla B proporciona 78 compuestos y mezclas de fórmula (I-b), en donde  $R^1$  tiene los valores que se enumeran en la Tabla X más adelante. Los símbolos \* y \*\* indican la posición de los centros quirales.

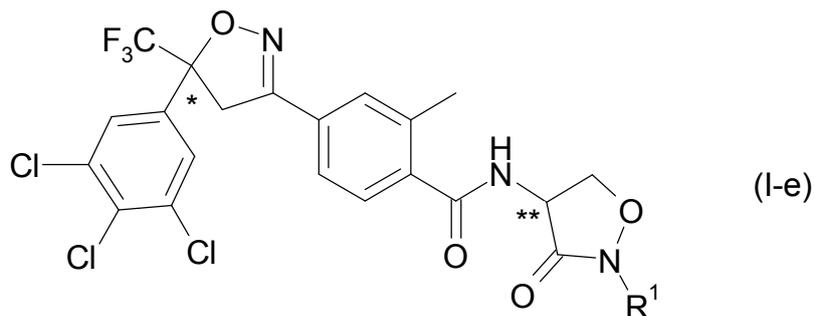
Tabla C: Compuestos de fórmula (I-c)

5

La Tabla C proporciona 78 compuestos y mezclas de fórmula (I-c), en donde  $R^1$  tiene los valores que se enumeran en la Tabla X más adelante. Los símbolos \* y \*\* indican la posición de los centros quirales.

Tabla D: Compuestos de fórmula (I-d)

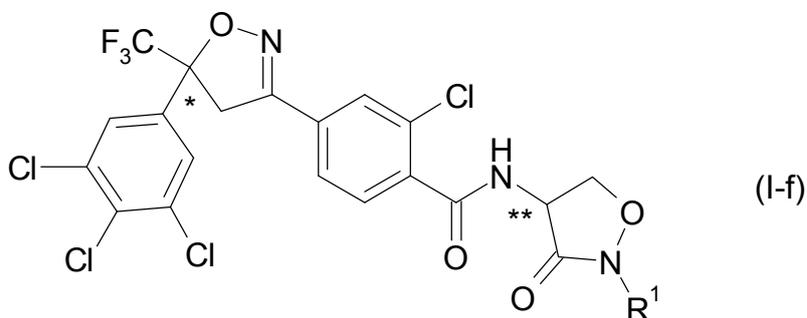
10 La Tabla D proporciona 78 compuestos y mezclas de fórmula (I-d), en donde  $R^1$  tiene los valores que se enumeran en la Tabla X más adelante. Los símbolos \* y \*\* indican la posición de los centros quirales.

Tabla E: Compuestos de fórmula (I-e)

La Tabla E proporciona 78 compuestos y mezclas de fórmula (I-e), en donde  $R^1$  tiene los valores que se enumeran

en la Tabla X más adelante. Los símbolos \* y \*\* indican la posición de los centros quirales.

Tabla F: Compuestos de fórmula (I-f)



5 La Tabla F proporciona 78 compuestos y mezclas de fórmula (I-f), en donde R<sup>1</sup> tiene los valores que se enumeran en la Tabla X más adelante. Los símbolos \* y \*\* indican la posición de los centros quirales.

La Tabla X representa la Tabla A cuando X es A, la Tabla B cuando X es B, la Tabla C cuando X es C, la Tabla D cuando X es D, la Tabla E cuando X es E, la Tabla F cuando X es F.

Números de los compuestos	Estereoquímica en *	Estereoquímica en **	R <sup>1</sup>
X.1	Mezcla racémica	Mezcla racémica	etil-
X.2	Mezcla racémica	Mezcla racémica	butil-
X.3	Mezcla racémica	Mezcla racémica	but-2-il-
X.4	Mezcla racémica	Mezcla racémica	3-bromo-propil-
X.5	Mezcla racémica	Mezcla racémica	2,2,2-trifluoroetil-
X.6	Mezcla racémica	Mezcla racémica	3,3,3-trifluoro-propil-
X.7	Mezcla racémica	Mezcla racémica	ciclobutil-
X.8	Mezcla racémica	Mezcla racémica	metilo
X.9	Mezcla racémica	Mezcla racémica	propilo
X.10	Mezcla racémica	Mezcla racémica	2,2-difluoro-etil-
X.11	Mezcla racémica	Mezcla racémica	2-fluoro-etil-
X.12	S	Mezcla racémica	etil-
X.13	S	Mezcla racémica	butil-
X.14	S	Mezcla racémica	but-2-il-
X.15	S	Mezcla racémica	3-bromo-propil-
X.16	S	Mezcla racémica	2,2,2-trifluoroetil-
X.17	S	Mezcla racémica	3,3,3-trifluoro-propil-
X.18	S	Mezcla racémica	ciclobutil-
X.19	S	Mezcla racémica	metilo
X.20	S	Mezcla racémica	propilo
X.21	S	Mezcla racémica	2,2-difluoro-etil-
X.22	S	Mezcla racémica	2-fluoro-etil-

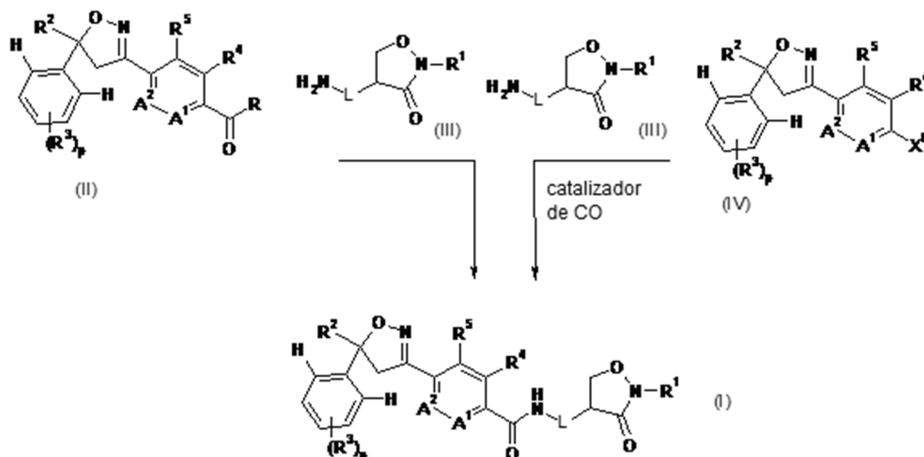
ES 2 710 488 T3

Números de los compuestos	Estereoquímica en *	Estereoquímica en **	R <sup>1</sup>
X.23	Mezcla racémica	Mezcla racémica	isopropilo
X.24	Mezcla racémica	Mezcla racémica	ciclopropilo
X.25	S	Mezcla racémica	isopropilo
X.26	S	Mezcla racémica	ciclopropilo
X.27	Mezcla racémica	S	etil-
X.28	Mezcla racémica	S	butil-
X.29	Mezcla racémica	S	but-2-il-
X.30	Mezcla racémica	S	3-bromo-propil-
X.31	Mezcla racémica	S	2,2,2-trifluoroetil-
X.32	Mezcla racémica	S	3,3,3-trifluoro-propil-
X.33	Mezcla racémica	S	ciclobutil-
X.34	Mezcla racémica	S	metilo
X.35	Mezcla racémica	S	propilo
X.36	Mezcla racémica	S	2,2-difluoro-etil-
X.37	Mezcla racémica	S	2-fluoro-etil-
X.38	S	S	etil-
X.39	S	S	butil-
X.40	S	S	but-2-il-
X.41	S	S	3-bromo-propil-
X.42	S	S	2,2,2-trifluoroetil-
X.43	S	S	3,3,3-trifluoro-propil-
X.44	S	S	ciclobutil-
X.45	S	S	metilo
X.46	S	S	propilo
X.47	S	S	2,2-difluoro-etil-
X.48	S	S	2-fluoro-etil-
X.49	Mezcla racémica	S	isopropilo
X.50	Mezcla racémica	S	ciclopropilo
X.51	S	S	isopropilo
X.52	S	S	ciclopropilo
X.53	Mezcla racémica	R	etil-
X.54	Mezcla racémica	R	butil-
X.55	Mezcla racémica	R	but-2-il-
X.56	Mezcla racémica	R	3-bromo-propil-

Números de los compuestos	Estereoquímica en *	Estereoquímica en **	R <sup>1</sup>
X.57	Mezcla racémica	R	2,2,2-trifluoroetil-
X.58	Mezcla racémica	R	3,3,3-trifluoro-propil-
X.59	Mezcla racémica	R	ciclobutil-
X.60	Mezcla racémica	R	metilo
X.61	Mezcla racémica	R	propilo
X.62	Mezcla racémica	R	2,2-difluoro-etil-
X.63	Mezcla racémica	R	2-fluoro-etil-
X.64	S	R	etil-
X.65	S	R	butil-
X.66	S	R	but-2-il-
X.67	S	R	3-bromo-propil-
X.68	S	R	2,2,2-trifluoroetil-
X.69	S	R	3,3,3-trifluoro-propil-
X.70	S	R	ciclobutil-
X.71	S	R	metilo
X.72	S	R	propilo
X.73	S	R	2,2-difluoro-etil-
X.74	S	R	2-fluoro-etil-
X.75	Mezcla racémica	R	isopropilo
X.76	Mezcla racémica	R	ciclopropilo
X.77	S	R	isopropilo
X.78	S	R	ciclopropilo

Los compuestos descritos en la invención pueden prepararse mediante una diversidad de métodos tal como se muestra en los Esquemas 1 a 3.

**Esquema 1**



1) Los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (II), donde R es OH, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o Cl, F o Br, con una amina de fórmula (III) tal como se muestra en el **Esquema 1**. Cuando R es OH, tales reacciones se suelen llevar a cabo en presencia de un reactivo de acoplamiento, tal como N,N'-diciclohexilcarbodiimida ("DCC"), clorhidrato de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida ("EDC") o cloruro bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico ("BOP-Cl"), en presencia de una base y opcionalmente en presencia de un catalizador nucleófilo tal como hidroxibenzotriazol ("HOBT"). Cuando R es Cl, este tipo de reacciones se suelen llevar a cabo en presencia de una base y opcionalmente en presencia de un catalizador nucleófilo. Como alternativa, es posible llevar a cabo la reacción en un sistema bifásico que comprenda un disolvente orgánico, preferentemente acetato de etilo, y un disolvente acuoso, preferentemente una solución de hidrogenocarbonato de sodio. Cuando R es alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, a veces es posible convertir el éster directamente en la amida calentando el éster y la amina juntos en un proceso térmico. Las bases adecuadas incluyen piridina, trietilamina, 4-(dimetilamino)piridina ("DMAP") o diisopropiletilamina (base de Hunig). Los disolventes preferidos son N,N-dimetilacetamida, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo y tolueno. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 0 °C a 100 °C, preferentemente de 15 °C a 30 °C, en particular a temperatura ambiente. Las aminas de fórmula (III) están descritas en la bibliografía o se pueden preparar utilizando métodos con los que estará familiarizado un experto en la técnica.

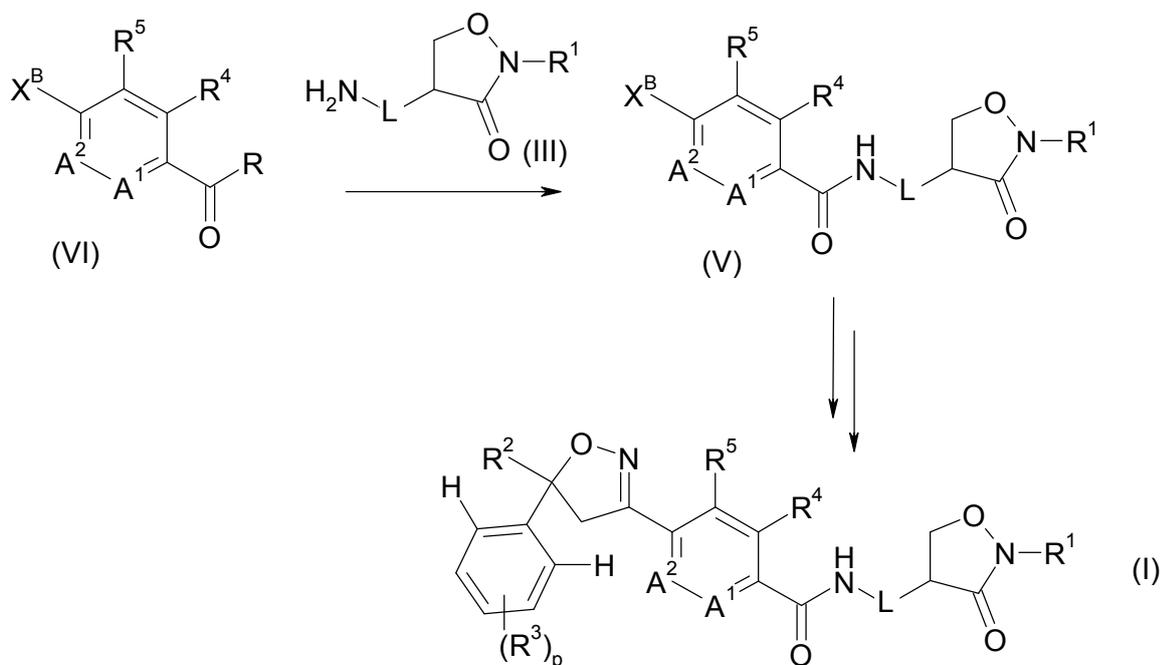
2) Los haluros de ácido de fórmula (II), donde R es Cl, F o Br, se pueden preparar a partir de ácidos carboxílicos de fórmula (II), donde R es OH, en condiciones estándar, según se describe, por ejemplo, en el documento WO2009/080250.

3) Los ácidos carboxílicos de fórmula (II), donde R es OH, se pueden formar a partir de ésteres de fórmula (II), donde R es alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, según se describe, por ejemplo, en el documento WO2009/080250.

4) Los compuestos de fórmula (I) pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (IV), donde X<sup>B</sup> es un grupo saliente, por ejemplo, un halógeno, tal como bromo, con monóxido de carbono y una amina de fórmula (III), en presencia de un catalizador tal como acetato de paladio (II) o dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II), opcionalmente en presencia de un ligando, tal como trifenilfosfina y una base tal como carbonato de sodio, piridina, trietilamina, 4-(dimetilamino)piridina ("DMAP") o diisopropiletilamina (base de Hunig), en un disolvente, tal como agua, N,N-dimetilformamida o tetrahidrofurano. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 50 °C a 200 °C, preferentemente de 100 °C a 150 °C. La reacción se lleva a cabo a una presión de 50 a 200 bar, preferentemente de 100 a 150 bar.

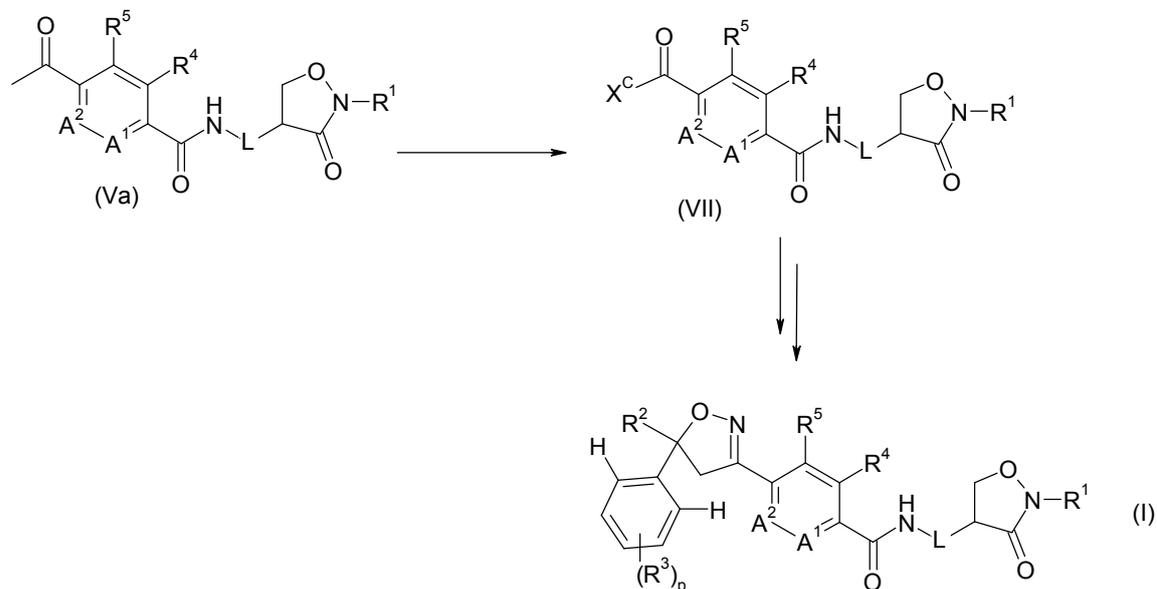
5) Los compuestos de fórmula (IV), donde X<sup>B</sup> es un grupo saliente, por ejemplo, un halógeno tal como bromo, se pueden preparar mediante varios métodos, por ejemplo, según se describe en el documento WO2009/080250.

### Esquema 2

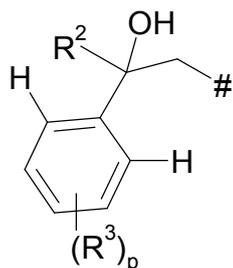


6) Como alternativa, compuestos de fórmula (I) se pueden preparar por diversos métodos a partir de un intermedio de fórmula (V) tal como se muestra en el **Esquema 2**, en donde X<sup>B</sup> es un grupo lábil, por ejemplo un halógeno, tal como bromo, o X<sup>B</sup> es ciano, formilo o acetilo de acuerdo con métodos similares a los descritos en el documento WO09/080250. Un intermedio de fórmula (V) puede prepararse, por ejemplo, a partir de un intermedio de fórmula (VI), como se describe en la misma referencia.

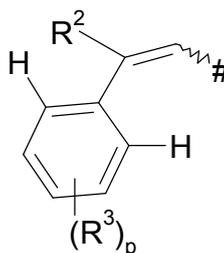
**Esquema 3**



7) Como alternativa, los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar mediante varios métodos a partir de un intermedio de fórmula (VII), según se muestra en el **Esquema 3**, donde  $X^C$  es  $X^{C-1}$  o  $X^{C-2}$



$X^{C-1}$



$X^{C-2}$

5

de acuerdo con métodos similares a los descritos en el documento WO2009/080250.

8) Los compuestos de fórmula (VII), donde  $X^C$  es  $X^C$ , es  $X^{C-1}$  o  $X^{C-2}$  se pueden preparar a partir de un compuesto de fórmula (Va), a partir de un compuesto de fórmula (VII) donde  $X^C$  es  $CH_2$ -halógeno usando métodos similares a los descritos en el documento WO2009/080250.

10 9) Los compuestos de fórmula (VII), en donde  $X^C$  es  $CH_2$ -halógeno, tal como bromo o cloro, se pueden preparar haciendo reaccionar una cetona metílica de fórmula (Va) con un agente halogenante tal como bromo o cloro, en un disolvente tal como ácido acético, a una temperatura comprendida entre 0 °C y 50 °C, preferentemente entre temperatura ambiente y 40 °C.

15 Otros métodos para la preparación de compuestos de fórmula I se describen en el documento PCT/EP2010/068605, que se incorpora en esta memoria como referencia.

En una realización, la invención proporciona un compuesto seleccionado de las Tablas A a F para uso contra plagas de arroz.

En una realización, la invención proporciona un compuesto seleccionado de las Tablas A a F para uso contra el barrenador en arroz.

20 Ejemplos de barrenadores incluyen *Chilo sp.*, *Chilo suppressalis*, *Chilo polychrysus*, *Chilo auricilius*, *Scirpophaga spp.*, *Scirpophaga incertulas*, *Scirpophaga innotata*, *Scirpophaga nivella*

*Sesamia sp.*, *Sesamia inferens*.

En una realización, la invención proporciona un compuesto seleccionado de las Tablas A a F para uso contra langostas en arroz.

Ejemplos de langostas incluyen *Nephotettix spp.*, *Nephotettix virescens*, *Nephotettix nigropictus*, *Nephotettix malayanus*, *Nephotettix cincticeps*, *Nilaparvata lugens*, *Sogatella furcifera*.

5 Se prefiere particularmente el uso de los compuestos descritos en la invención contra la partera parda (*Nilaparvata lugens*) y/o el barrenador (en particular *Chilo sp.*) .El más preferido es el uso de los compuestos de la invención contra la partera parda (*Nilaparvata lugens*) .

El término "lugar" de una planta útil, tal como se utiliza en esta memoria pretende abarcar el lugar en el que crecen las plantas útiles, en donde se siembran los materiales de propagación de las plantas útiles o en donde se colocarán los materiales de propagación de plantas de las plantas útiles en el suelo. Un ejemplo para un lugar de este tipo es un campo en el que crecen las plantas de cultivo.

10 La expresión "material de propagación vegetal" se entiende que designa partes generativas de una planta, tales como semillas, que pueden utilizarse para la multiplicación de esta última, y material vegetativo, tal como esquejes o tubérculos, por ejemplo, patatas. Se pueden mencionar, por ejemplo, semillas (en sentido estricto), raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas y partes de plantas. También se pueden mencionar plantas germinadas y plantas jóvenes que se han de trasplantar después de la germinación o después de la emergencia del suelo. Estas plantas jóvenes se pueden proteger antes de trasplantarlas mediante un tratamiento total o parcial de inmersión. Preferiblemente, se entiende que "material de propagación vegetal" designa semillas.

La aplicación puede ser antes de la infestación o cuando la plaga está presente. La aplicación de los compuestos de la invención se puede realizar de acuerdo con cualquiera de los modos habituales de aplicación, p. ej., foliar, empapamiento, en tierra, en surcos, etc. Sin embargo, el control de *Anthonomus grandis* generalmente se logra mediante la aplicación foliar, que es el modo preferido de aplicación de acuerdo con la invención.

25 Los compuestos descritos en la invención se pueden aplicar a partes de plantas. Partes de plantas deben entenderse en el sentido de todas las partes y órganos de las plantas por encima y por debajo del suelo, tales como brotes, hojas, flores y raíces, siendo ejemplos que se pueden mencionar hojas, acículas, espigas, tallos, flores, cueros frutales, frutos, semillas, raíces, tubérculos y rizomas. Las partes de la planta también incluyen material cosechado y material de propagación vegetativa y generativa, por ejemplo, esquejes, tubérculos, rizomas, vástagos y semillas. El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y partes de plantas con los compuestos activos puede llevarse a cabo directamente o permitiendo que los compuestos actúen en su entorno, hábitat o espacio de almacenamiento mediante los métodos de tratamiento habituales, por ejemplo, por inmersión, pulverización, evaporación, nebulización, dispersión, pintura o inyección y, en el caso de material de propagación, en el caso de semillas, también aplicando una o más capas.

Los compuestos descritos en la invención son adecuados para su uso en plantas de arroz, incluidas aquellas que han sido modificadas genéticamente para ser resistentes a ingredientes activos tales como herbicidas, o para producir compuestos biológicamente activos que controlan la infestación por plagas de plantas.

35 El término "planta", tal como se utiliza en esta memoria, significa arroz y plántulas de arroz. Debe entenderse que los cultivos de arroz incluyen también aquellos cultivos que se han hecho tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (p. ej., inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) por métodos convencionales de reproducción o por ingeniería genética.

40 Compuestos de fórmula I se pueden utilizar en plantas transgénicas (incluidos los cultivares) obtenidas por métodos de ingeniería genética y/o por métodos convencionales. Se sobreentiende que se refieren a plantas que tienen propiedades ("rasgos") novedosas que se han obtenido mediante cultivo selectivo convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Dependiendo de las especies de plantas o los cultivares de plantas, su localización y condiciones de cultivo (suelos, clima, periodo vegetativo, dieta), el tratamiento de acuerdo con la invención también puede producir efectos superaditivos ("sinérgicos").

45 Por lo tanto, por ejemplo, es posible obtener tasas de aplicación reducidas y/o un incremento del espectro de acción y/o un incremento de la actividad de las sustancias y composiciones que se pueden utilizar de acuerdo con la invención, un mejor crecimiento de las plantas, una mayor tolerancia a temperaturas altas o bajas, una mayor tolerancia a la sequía o al contenido de agua o de sales del suelo, un mayor rendimiento de floración, una recolección más fácil, una maduración acelerada, rendimientos de recolección mayores, una mayor calidad y/o un mayor valor nutricional de los productos recolectados, una mejor estabilidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos recolectados, que superan los efectos que realmente cabría esperar.

55 Las plantas o los cultivares de plantas transgénicas preferidos que se han de tratar de acuerdo con la invención incluyen todas las plantas que, en virtud de una modificación genética, han recibido material genético que confiere rasgos útiles y particularmente convenientes a estas plantas. Algunos ejemplos de estos rasgos son un mejor crecimiento de las plantas, una mayor tolerancia a temperaturas altas o bajas, una mayor tolerancia a la sequía o al contenido de agua o de sales del suelo, un mayor rendimiento de floración, una recolección más fácil, una maduración acelerada, rendimientos de recolección mayores, una mayor calidad y/o un mayor valor nutricional de los productos recolectados, una mejor estabilidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos recolectados.

Otros ejemplos particularmente destacados de estos rasgos son una mayor defensa de las plantas contra plagas de animales o microbios, tales como insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus, y también una mayor tolerancia de las plantas a ciertos compuestos activos como herbicidas.

Las plantas transgénicas son arroz.

- 5 Los compuestos de fórmula I se pueden utilizar en plantas transgénicas que son capaces de producir una o más proteínas plaguicidas que confieren a la planta transgénica tolerancia o resistencia a plagas dañinas, p. ej., plagas de insectos, plagas de nematodos y similares. Proteínas plaguicidas de este tipo incluyen, sin limitación, proteínas Cry de *Bacillus thuringiensis* Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry2Ab, Cry2Ae, Cry3A, Cry3Bb o Cry9C; proteínas modificadas por ingeniería genética, tales como Cry3A modificada (Patente de EE.UU. 7.030.295) o Cry1A.105; o
- 10 proteínas insecticidas vegetativas, tales como Vip1, Vip2 o Vip3. Puede encontrarse una lista completa de las proteínas Cry de Bt y las VIP útiles en la invención en Internet en la Base de Datos de Nomenclatura de Toxinas de *Bacillus thuringiensis* mantenida por la Universidad de Sussex (véase también, Crickmore *et al.* (1998) *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 62:807-813). Otras proteínas plaguicidas útiles en la invención incluyen proteínas de bacterias que colonizan nematodos, por ejemplo, *Photorhabdus spp.* o *Xenorhabdus spp.*; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpión, toxinas de arácnido, toxinas de avispa u otras neurotoxinas específicas de insecto;
- 15 toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de *Streptomyces*, lectinas vegetales, tales como lectina de guisante o cebada; aglutininas; inhibidores de proteinasa, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, patatina, cistatina o inhibidores de papaína; proteínas inactivadoras del ribosoma (RIP), tales como ricina, RIP del maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas del metabolismo de esteroides, tales como 3-hidroxiesteroide oxidasa, ecdiesteroide-IDP-glucosil-transferasa, colesterol oxidasa, inhibidores de ecdisona o HMG-CoA-reductasa; bloqueantes del canal de iones, tales como bloqueantes de canales de sodio o calcio; la esterasa de la hormona juvenil; receptores de la hormona diurética (receptores de helicocinina); estilbeno sintasa, bibencilo sintasa, quitinasas o glucanasas. Se describen otros ejemplos de este tipo de proteínas plaguicidas o de plantas transgénicas capaces de sintetizar estas proteínas, por ejemplo, en los documentos EP-A 374753, WO 93/007278, WO 95/34656, EP-A 427529, EP-A 451878, WO 03/18810 y WO 03/52073. Los métodos para producir plantas transgénicas de este tipo son generalmente conocidos por los expertos en la técnica.

- Ejemplos adicionales de plantas transgénicas, y de muy elevado interés, son aquellas que portan rasgos que confieren resistencia a 2.4D (p. ej., Enlist®) (p. ej., documento WO 2011066384) (glifosato (p. ej., Roundup Ready® (P24), Roundup Ready 2 Yield® (P25)), sulfonilurea (p. ej., STS®) (P26), glufosinato (p. ej., Liberty Link® (P27), Ignite® (P28)), Dicamba (P29) (Monsanto), tolerancia a HPPD (P30) (p. ej., herbicida isoxaflutol) (Bayer CropScience, Syngenta). También son de interés pilas dobles o triples de cualquiera de los rasgos aquí descritos, incluyendo tolerancia a glifosato y sulfonil-urea ((p. ej., Optimum GAT®) (P31), plantas apiladas con STS® y Roundup Ready® (P32) o plantas apiladas con tolerancia a STS® y Roundup Ready 2 Yield® (P33)), dicamba y glifosato (P34) (Monsanto).

- 35 Cultivos transgénicos de plantas resistentes a insectos se describen también en BATS (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit, Zentrum BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basilea, Suiza) Informe 2003, (<http://bats.ch>).

- Ejemplos adicionales de plantas transgénicas, y de muy elevado interés, son aquellas que portan rasgos que confieren resistencia a 2.4D (p. ej., Enlist®) (p. ej., documento WO 2011066384) (glifosato (p. ej., Roundup Ready® (P24), Roundup Ready 2 Yield® (P25)), sulfonilurea (p. ej., STS®) (P26), glufosinato (p. ej., Liberty Link® (P27), Ignite® (P28)), Dicamba (P29) (Monsanto), tolerancia a HPPD (P30) (p. ej., herbicida isoxaflutol) (Bayer CropScience, Syngenta). También son de interés pilas dobles o triples de cualquiera de los rasgos aquí descritos, incluyendo tolerancia a glifosato y sulfonil-urea ((p. ej., Optimum GAT®) (P31), plantas apiladas con STS® y Roundup Ready® (P32) o plantas apiladas con tolerancia a STS® y Roundup Ready 2 Yield® (P33)), dicamba y glifosato (P34) (Monsanto).

- 45 Un compuesto de la invención se puede utilizar en mezclas con fertilizantes (por ejemplo, fertilizantes que contienen nitrógeno, potasio o fósforo). Tipos de formulación adecuados incluyen gránulos de fertilizante. Las mezclas contienen preferiblemente hasta 25% en peso del compuesto descrito en la invención.

- Las composiciones descritas en esta invención pueden contener otros compuestos que tienen actividad biológica, por ejemplo, micronutrientes, o compuestos que tienen actividad fungicida o que poseen actividad reguladora del crecimiento de plantas, herbicida, insecticida, nematocida o acaricida.

- Las composiciones descritas en esta invención pueden contener otros compuestos que tienen actividad biológica, por ejemplo, micronutrientes, o compuestos que tienen actividad fungicida o que poseen actividad reguladora del crecimiento de plantas, herbicida, insecticida, nematocida o acaricida.

- 55 El compuesto de fórmula (I) puede ser el único ingrediente activo de la composición o se puede mezclar con uno o más ingredientes activos adicionales, tal como un plaguicida, p. ej., un insecticida, fungicida o herbicida, o un sinérgico o regulador del crecimiento de plantas cuando sea apropiado. Un ingrediente activo adicional puede proporcionar una composición que tenga un espectro de actividades más amplio o una persistencia incrementada en un lugar; sinergizar la actividad o complementar la actividad (por ejemplo, aumentando la velocidad del efecto o

superando la repelencia) del compuesto de fórmula (I); o ayudar a superar o prevenir el desarrollo de resistencia a componentes individuales. El ingrediente activo adicional particular dependerá de la utilidad pretendida de la composición. Ejemplos de plaguicidas adecuados incluyen los siguientes:

- 5 a) Piretroides, tales como permetrina, cipermetrina, fenvalerato, esfenvalerato, deltametrina, cihalotrina (en particular, lambda-cihalotrina y gamma cihalotrina), bifentrina, fenpropatrina, ciflutrina, teflutrina, piretroides seguros para los peces (por ejemplo, etofenprox), piretrina natural, tetrametrina, S-bioaletrina, fenflutrina, praletrina, acrinatrina, etofenprox o carboxilato de 5-bencil-3-furilmetil-(E)-(1R,3S)-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenmetil)ciclopropano;
- 10 b) Organofosfatos, tales como profenofos, sulprofos, acefato, metil paratión, azinfos-metilo, demeton-s-metilo, heptenofos, tiometón, fenamifos, monocrotofos, monofotofos, profenofos, triazofos, metamidofos, dimetoato, fosfamidon, malthion, clorpirifos, fosalona, terbufos, fensulfotión, fonofos, forato, foxim, pirimifos-metilo, pirimifos-etilo, fenitrotión, fostiazato o diazinón;
- c) Carbamatos (incluidos los carbamatos de arilo), tales como pirimicarb, triazamato, cloetocarb, carbofuran, furatiocarb, etiofencarb, aldicarb, tiofurox, carbosulfan, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, metomilo u oxamilo;
- 15 d) Benzoilureas, tales como diflubenzuron, triflumuron, hexaflumuron, flufenoxuron, diafentiuron, lufeneron, novaluron, noviflumuron o clorfluazuron;
- e) Compuestos orgánicos de estaño, tales como cihexatina, óxido de fenbutatina o azociclotina;
- f) Pirazoles, tales como tebufenpirad, tolfenpirad, etiprol, piriprol, fipronilo y fenpiroximato;
- 20 g) Macrólidos, tales como avermectinas o milbemicinas, por ejemplo abamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina, espinosad, azadiractina, milbemectina, lepimectina o spinetoram;
- h) Hormonas o feromonas;
- i) Compuestos organoclorados, tales como endosulfán (en particular, alfa-endosulfán), hexacloruro de benceno, DDT, clordano o dieldrina;
- j) Amidinas, tales como clordimeform o amitraz;
- 25 k) Agentes fumigantes, tales como cloropicrina, dicloropropano, bromuro de metilo o metam;
- l) Compuestos neonicotinoides, tales como imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid, nitenpiram, dinotefuran, tiametoxam, clotianidina o nitiiazina;
- m) Diacilhidracinas, tales como tebufenozida, cromafenozida o metoxifenozida;
- n) Difeniléteres, tales como diofenolan o piriproxifeno;
- 30 o) Ureas, tales como indoxacarb o metaflumizona;
- p) Cetoenoles, tales como espirotetramat, espirodiclofen o espiromesifen;
- q) Diamidas, tales como flubendiamida, clorantraniliprol (Rynaxypyr®) o ciantraniliprol;
- r) Aceites esenciales, tales como Bugoil® - (PlantImpact); o
- 35 s) un compuesto seleccionado de buprofezina, flonicamida, acequinocilo, bifenazato, bifenazato, cienopirafen, ciflumetofen, etoxazol, flometoquina, fluacipirima, fluensulfona, flufenerim, flupiradifurona, harpin, yodometano, dodecadienol, piridaben, piridail, pirimidifen, flupiradifurona, 4-[(6-cloro-piridin-3-ilmetil)-(2,2-difluoro-etil)-amino]-5H-furan-2-one (documento DE 102006015467), CAS: 915972-17-7 (documentos WO 2006129714; WO2011/147953; WO2011/147952), CAS: 26914-55-8 (documento WO 2007020986), clorfenapir, pimetrozina, sulfoxaflor y pirifluquinazon.
- 40 Además de las principales clases químicas de plaguicidas arriba enumerados, otros plaguicidas que tienen objetivos particulares pueden emplearse en la composición, si es apropiado para la utilidad prevista de la composición. Por ejemplo, se pueden emplear insecticidas selectivos para cultivos particulares, por ejemplo, insecticidas específicos para el barrenador (tal como cartap) o insecticidas específicos para la langosta (tal como buprofezin) para uso en el
- 45 insectos particulares (por ejemplo, ovo-larvicidas acaricidas, tales como clofentezina, flubenzimina, hexitiazox o tetradifón; motilicidas acaricidas, tales como dicofol o propargita; acaricidas, tales como bromopropilato o clorobencilato; o reguladores del crecimiento, tales como hidrametilnón, cromazina, metopreno, clorfluazurón o diflubenzurón).

Ejemplos de compuestos fungicidas que pueden incluirse en la composición de la invención son (E)-N-metil-2-[2-

(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-iminoacetamida (SSF-129), 4-bromo-2-ciano-*N,N*-dimetil-6-trifluorometilbencimidazol-1-sulfonamida,  $\alpha$ -[*N*-(3-cloro-2,6-xilil)-2-metoxiacetamido]- $\gamma$ -butirolactona, 4-cloro-2-ciano-*N,N*-dimetil-5-*p*-tolilimidazol-1-sulfonamida (IKF-916, ciamidazosulfamid), 3-5-dicloro-*N*-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxopropil)-4-metilbenzamida (RH-7281, zoxamida), *N*-alil-4,5,-dimetil-2-trimetilsililtiofeno-3-carboxamida (MON65500), *N*-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxi)propionamida (AC382042), *N*-(2-metoxi-5-piridil)-ciclopropano carboxamida, acibenzolar (CGA245704) (p. ej., acibenzolar-*S*-metilo), alanicarb, aldimorf, anilazina, azaconazol, azoxiestrobina, benalaxilo, benomilo, bentiavalicarb, biloxazol, bitertanol, bixafen, blasticidina S, boscalid, bromuconazol, bupirimate, captan, carbendazim, carbendazim hidrocloreuro, carboxina, carpropamid, carvona, CGA41396, CGA41397, quinometionato, clorotalonil, clorozolinato, clozilacon, compuestos con contenido en cobre, tales como oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre y mezcla Bordeaux, ciclufenamida, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinilo, debacarb, disulfuro de di-2-piridilo 1,1'-dióxido, diclofluanid, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat, diflumetorim, *O,O*-di-*iso*-propil-*S*-bencil tiofosfato, dimefluazol, dimetconazol, dimetomorf, dimetirimol, diniconazol, dinocap, ditianon, cloruro de dodecil dimetil amonio, dodemorf, dodina, doguadina, edifenfos, epoxiconazol, etirimol, ethyl-( $\underline{Z}$ )-*N*-benzyl-*N*-([metil(metil-

15 tioetilidenaminooxicarbonil)amino]tio)- $\beta$ -alaninato, etridiazol, famoxadona, fenamidona (RPA407213), fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida (KBR2738), fenciclonil, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluopiram, fluoxaestrobina, fluoroimida, fluquinconazol, flusilazol, flutolanil, flutriafol, fluxapiroxad, folpet, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, guazatina, hexaconazol, hidroxiisoxazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, iminocadina, triacetato de iminocadina, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb (SZX0722), carbamato de isopropanil butilo, isoprotiolano, isopirazam, kasugamicina, kresoxim-metilo, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, mandipropamid, maneb, mefenoxam, metalaxil, mepanipirim, mepronil, metalaxil, metconazol, metiram, metiram-zinc, metominoestrobina, miclobutanil, neoasozin, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-*isopropilo*, nuarimol, ofurace, compuestos de organomercurio, oxadixilo, oxasulfuron, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxin, pefurazoato, penconazol, pencicuron, penflufen, pentiopirad, óxido de fenazina, foseetil-*Al*, ácidos fosforosos, ftalida, picoxiestrobina (ZA1963), polioxinD, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, ácido propiónico, protioconazol, pirazofos, pirifenox, pirimetanil, piraclostrobin, piroquilon, piroxifur, pirrolnitrin, compuestos de amonio cuaternario, quinometionato, quinoxifen, quintozeno, sedaxano, sipconazol (F-155), pentaclorofenato sódico, espiroxamina, estreptomycin, azufre, tebuconazol, teclotalam, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, tifluzamida, 2-

30 (tiocianometiltio)benzotiazol, tiofanato-metilo, tiram, timibenconazol, tolclofos-metilo, tolilfluanid, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazoxida, triciclazol, tridemorf, trifloxiestrobina (CGA279202), triforina, triflumizol, triticonazol, validamicina A, vapam, vinclozolin, zineb y ziram, *N*-[9-(diclorometileno)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida [1072957-71-1], (2-diclorometileno-3-etil-1-metil-indan-4-il)-amida del ácido 1-metil-3-difluorometil-1H-pirazol-4-carboxílico y [2-(2,4-dicloro-fenil)-2-metoxi-1-metil-etil]-amida del ácido 1-metil-3-difluorometil-4H-pirazolo-4-carboxílico.

Además, pueden incluirse agentes biológicos en la composición de la invención, p. ej., especies de *Bacillus*, tales como *Bacillus firmus*, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis* y especies de *Pasteuria*, tales como *Pasteuria penetrans* y *Pasteuria nishizawae*. Una cepa de *Bacillus firmus* adecuada es la cepa CNCM I-1582, que está disponible comercialmente como BioNem<sup>TM</sup>. Una cepa de *Bacillus cereus* adecuada es la cepa CNCM I-1562. De ambas cepas de *Bacillus*, se pueden encontrar más detalles en el documento US 6.406.690. Otros organismos biológicos que pueden incluirse en las composiciones de la invención son bacterias, tales como *Streptomyces spp.* Tales como *S. avermitilis* y hongos, tales como *Pochonia spp.*, tales como *P. chlamydosporia*. También de interés son *Metarhizium spp.*, tales como *M. anisopliae*; *Pochonia spp.*, tales como *P. chlamydosporia*

Los compuestos descritos en la invención se pueden mezclar con la tierra, la turba u otros medios de enraizamiento para la protección de las plantas contra enfermedades fúngicas transmitidas por las semillas, por la tierra o por las hojas.

Ejemplos de sinérgidas adecuados para uso en las composiciones incluyen butóxido de piperonilo, sesamex, safroxan y dodecil imidazol.

Herbicidas adecuados y reguladores del crecimiento de las plantas para su inclusión en las composiciones dependerán del objetivo pretendido y del efecto requerido.

Un ejemplo de un herbicida selectivo del arroz que puede incluirse es propanilo.

Algunas mezclas pueden comprender ingredientes activos que tienen propiedades físicas, químicas o biológicas significativamente diferentes, de modo que no se prestan fácilmente al mismo tipo de formulación convencional. En estas circunstancias, se pueden preparar otros tipos de formulación. Por ejemplo, en los casos en los que un ingrediente activo es un sólido insoluble en agua y el otro un líquido insoluble en agua, puede ser posible, no obstante, dispersar cada uno de los ingredientes activos en la misma fase acuosa continua dispersando el ingrediente activo sólido en forma de una suspensión (utilizando una preparación análoga a la de un SC) pero dispersando el ingrediente activo líquido en forma de una emulsión (utilizando una preparación análoga a la de una EW). La composición resultante es una formulación de suspoemulsión (SE).

A menos que se indique lo contrario, la relación ponderal del compuesto de I con un ingrediente activo adicional generalmente puede estar entre 1000: 1 y 1: 1000. En otras realizaciones, la relación ponderal del compuesto de fórmula I al ingrediente activo adicional puede estar entre 500 : 1 a 1: 500, por ejemplo, entre 100: 1 a 1: 100, por ejemplo, entre 1: 50 a 50: 1, por ejemplo, entre 1: 20 a 20: 1, por ejemplo, 1:10 a 10:1, por ejemplo, 1:5 a 5:1, por ejemplo, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 2:1, 3:1, 4:1 o 5:1.

Mezclas con piretroides, en particular pimeztrozina, son de particular interés para la presente invención.

Las composiciones descritas en la invención incluyen las preparadas por pre-mezcladura antes de la aplicación, p. ej., como una mezcla lista o una mezcla del tanque, o por aplicación simultánea o aplicación secuencial a la planta.

Con el fin de aplicar un compuesto descrito en la invención como un insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida a una plaga, a un lugar de plaga, o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga, los compuestos de la invención se formulan generalmente en una composición que incluye, además del compuesto descrito en la invención, un diluyente o soporte inerte adecuado y, opcionalmente, un agente tensioactivo (SFA). Los SFA son agentes químicos que son capaces de modificar las propiedades de una superficie de contacto (por ejemplo, superficies de contacto de líquido/sólido, líquido/aire o líquido/líquido) disminuyendo la tensión superficial y dando lugar de ese modo a cambios en otras propiedades (por ejemplo, dispersión, emulsión y humectación). Se prefiere que todas las composiciones (formulaciones tanto sólidas como líquidas) comprendan, en peso, de 0,0001 a 95%, más preferiblemente de 1 a 85%, por ejemplo de 5 a 60%, de un compuesto descrito en la invención. La composición se utiliza generalmente para el control de langostas o barrenadores, de manera que un compuesto descrito en la invención se aplica a una tasa de 0,1 g a 10 kg por hectárea, preferiblemente de 1 g a 6 kg por hectárea, más preferiblemente de 1 g a 1 kg por hectárea.

Cuando se utiliza en un tratamiento para semillas, un compuesto descrito en la invención se utiliza a una tasa de 0,0001 g a 10 g (por ejemplo, 0,001 g o 0,05 g), preferiblemente 0,005 g a 10 g, más preferiblemente 0,005 g a 4 g, por kilogramo de semilla.

Las composiciones que comprenden un compuesto de la invención se pueden elegir entre un cierto número de tipos de formulación, que incluyen polvos espolvoreables (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (OL), líquidos de volumen ultra bajo (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto en aceite como en agua (EW) y agua en aceite (EO)), microemulsiones (ME), concentrados de suspensión (SC), aerosoles, formulaciones de nebulización/humo, suspensiones de cápsulas (CS) y formulaciones para el tratamiento de semillas. El tipo de formulación elegido en cualquier caso dependerá del propósito particular previsto y las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de la invención.

Los polvos espolvoreables (DP) se pueden preparar mezclando un compuesto de la invención con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo, arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, kieselguhr, tiza, tierras de diatomeas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros soportes sólidos orgánicos e inorgánicos) y moler mecánicamente la mezcla hasta obtener un polvo fino.

Los polvos solubles (SP) se pueden preparar mezclando un compuesto de la invención con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tal como un polisacárido) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes para mejorar la dispersibilidad/solubilidad en agua. A continuación, la mezcla se muele hasta obtener un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (SG).

Los polvos humectables (WP) se pueden preparar mezclando un compuesto descrito en la invención con uno o más diluyentes o soportes sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferiblemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. A continuación, la mezcla se muele hasta obtener un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (WG).

Los gránulos (GR) pueden formarse mediante granulación de una mezcla de un compuesto descrito en la invención y uno o más diluyentes o soportes sólidos en polvo, o a partir de gránulos en blanco pre-conformados absorbiendo un compuesto de la invención (o una solución de los mismos, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de fuller, kieselguhr, tierras de diatomeas o mazorcas de maíz molidas) o adsorbiendo un compuesto descrito en la invención (o una solución de los mismos, en un agente adecuado) sobre un material de núcleo duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secando si es necesario. Los agentes que se emplean habitualmente para facilitar la absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como alcoholes, éteres, cetonas, ésteres y disolventes del petróleo aromáticos y alifáticos) y agentes aglutinantes (tales como acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También se pueden incluir uno o más aditivos diferentes en los gránulos (por ejemplo, un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

Los concentrados dispersables (DC) se pueden preparar disolviendo un compuesto descrito en la invención en agua o en un disolvente orgánico, tal como una cetona, alcohol o glicoléter. Estas soluciones pueden contener un agente tensioactivo (por ejemplo, para mejorar la dilución en agua o prevenir la cristalización en un tanque de pulverización).

- 5 Los concentrados emulsionables (EC) o las emulsiones de aceite en agua (EW) pueden prepararse disolviendo un compuesto de la invención en un disolvente orgánico (que contiene opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Disolventes orgánicos adecuados para su uso en EC incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una marca registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfúrico o butanol), *N*-alquilpirrolidonas (tales como *N*-metilpirrolidona o *N*-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida del ácido graso C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) e hidrocarburos clorados. Un producto de tipo EC puede emulsionar espontáneamente al añadir agua, para producir una emulsión con una estabilidad suficiente para permitir la aplicación por pulverización con un equipo adecuado. La preparación de una EW implica obtener un compuesto descrito en la invención como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, puede fundirse a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70°C) o en solución (disolviéndolo en un disolvente apropiado) y luego emulsionar el líquido o la solución resultante en agua que contiene uno o más SFA, bajo alto cizallamiento, para producir una emulsión. Disolventes adecuados para uso en EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos adecuados que presenten una solubilidad baja en agua.

- Las microemulsiones (ME) se pueden preparar mezclando agua con una mezcla de uno o más disolventes con uno o más AT, para producir de forma espontánea una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto descrito en la invención está presente inicialmente en el agua o en la mezcla de disolvente/SFA. Disolventes adecuados para emplear en ME incluyen los descritos anteriormente en este documento para su uso en EC o en EW. Una ME puede ser un sistema de aceite en agua o de agua en aceite (se puede determinar qué sistema está presente mediante medidas de conductividad) y puede ser adecuada para mezclar pesticidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para diluirla en agua, en cuyo caso se puede mantener como una microemulsión o puede formar una emulsión de aceite en agua convencional.

- Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto descrito en la invención. Los SC pueden prepararse por molienda con bolas o perlas del compuesto sólido descrito en la invención en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Se pueden incluir uno o más agentes humectantes en la composición y se puede incluir un agente de suspensión para reducir la velocidad a la que sedimentan las partículas. Alternativamente, un compuesto descrito en la invención puede molerse en seco y añadirse a agua, que contiene los agentes descritos anteriormente en esta memoria, para producir el producto final deseado.

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

Un compuesto descrito en la invención se puede mezclar en estado seco con una mezcla pirotécnica para formar una composición adecuada para generar, en un espacio cerrado, un humo que contiene el compuesto.

- Las suspensiones de cápsulas (CS) se pueden preparar de una manera similar a la preparación de formulaciones EW, pero con una fase de polimerización adicional de manera que se obtenga una dispersión acuosa de gotitas de aceite, en la que cada una de las gotitas de aceite está encapsulada por una envoltura polimérica y contiene un compuesto descrito en la invención y, opcionalmente, un soporte o diluyente para ello. La envoltura polimérica se puede producir mediante una reacción de policondensación interfacial o mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar una liberación controlada del compuesto descrito en la invención y pueden utilizarse para el tratamiento de semillas. Un compuesto descrito en la invención también se puede formular en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta y controlada del compuesto.

- Una composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el comportamiento biológico de la composición (por ejemplo, mejorando la humectación, retención o distribución en las superficies; resistencia a la lluvia en las superficies tratadas; o captación o movilidad de un compuesto de la invención). Aditivos de este tipo incluyen agentes tensioactivos, aditivos de pulverización a base de aceites, por ejemplo, determinados aceites minerales o aceites vegetales naturales (tales como el aceite de semilla de soja y de colza), y mezclas de estos con otros adyuvantes bio-potenciadores (ingredientes que pueden ayudar o modificar la acción de un compuesto de la invención).

Un compuesto descrito en la invención también puede formularse para uso como tratamiento de semillas, por

ejemplo, en forma de una composición en polvo, incluyendo un polvo para el tratamiento de semillas secas (DS), un polvo soluble en agua (SS) o un polvo dispersable en agua para el tratamiento en suspensión (WS), o en forma de una composición líquida, que incluye un concentrado fluible (FS), una solución (LS) o una suspensión de cápsula (CS). Las preparaciones de composiciones de DS, SS, WS, FS y LS son muy similares a las de, respectivamente, composiciones de DP, SP, WP, SC y DC arriba descritas. Las composiciones para tratar semillas pueden incluir un agente para ayudar a la adhesión de la composición a la semilla (por ejemplo, un aceite mineral o una barrera formadora de película).

Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser SFA de superficie de tipo catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.

10 SFAs de tipo catiónico adecuados incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio), imidazolininas y sales de aminas.

15 SFA aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo, laurilsulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecylbencenosulfonato de sodio, dodecylbencenosulfonato de calcio, sulfonato de butilnaftaleno y mezclas de sulfonatos de di-*isopropil*- y tri-*isopropil*-naftaleno, éter sulfatos (por ejemplo, laureth-3-sulfato de sodio), éter carboxilatos (por ejemplo, laureth-3-carboxilato de sodio), ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente mono-ésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; adicionalmente, estos productos pueden ser etoxilados), sulfosuccinamatos, parafina u olefina sulfonatos, tauratos y lignosulfonatos.

20 SFAs de tipo anfótero adecuados incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

25 SFAs de tipo no iónico adecuados incluyen productos de condensación de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquifenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros en bloque (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo, ésteres polietilenglicólicos de ácidos grasos); óxidos de aminas (por ejemplo, óxido de laurildimetilamina); y lecitinas.

Agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrofílicos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio) y arcillas esponjosas (tales como bentonita o atapulgita).

30 Un compuesto descrito en la invención se puede aplicar por cualquiera de los medios conocidos para aplicar compuestos plaguicidas. Por ejemplo, puede aplicarse, formulado o no formulado, a las plagas o a un lugar de las plagas (tal como un hábitat de las plagas, o una planta en crecimiento susceptible de infestación por las plagas) o en cualquier parte de la planta, incluyendo el follaje, tallos, ramas o raíces, a la semilla antes de que se plante o a otros medios en los cuales las plantas crecen o se plantarán (como la tierra que rodea las raíces, la tierra en general, el agua de arrozales o los sistemas de cultivo hidropónicos), directamente o se puede rociar, espolvorear, aplicar por inmersión, aplicar en forma de una formulación en crema o pasta, aplicar en forma de vapor o aplicar mediante distribución o incorporación de una composición (tal como una composición granular o una composición envasada en una bolsa soluble en agua) en tierra o en un entorno acuoso.

40 Un compuesto descrito en la invención también puede inyectarse en plantas o rociarse sobre vegetación utilizando técnicas de pulverización electrodinámica u otros métodos de bajo volumen, o aplicarse por sistemas de irrigación por tierra o aéreos.

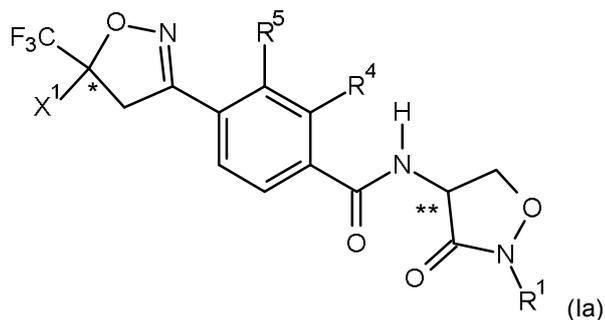
45 Composiciones para uso como preparaciones acuosas (soluciones o dispersiones acuosas) se suministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una alta proporción del ingrediente activo, el concentrado se agrega al agua antes de su uso. Estos concentrados, que pueden incluir DC, SC, EC, EW, ME, SG, SP, WP, WG y CS, requieren a menudo soportar el almacenamiento durante períodos prolongados y, después de dicho almacenamiento, ser capaces de añadirse al agua para formar preparaciones acuosas que permanecen homogéneas durante un tiempo suficiente para permitir que sean aplicadas por un equipo de pulverización convencional. Preparaciones acuosas de este tipo pueden contener cantidades variables de un compuesto descrito en la invención (por ejemplo, 0,0001 a 10%, en peso) dependiendo del propósito para el que se van a utilizar.

50 La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes Ejemplos no limitativos.

#### Ejemplos Biológicos

##### Tabla A

La Tabla A proporciona compuestos de fórmula (Ia) en donde X<sup>1</sup> y R<sup>1</sup> tienen las definiciones que se muestran a continuación.

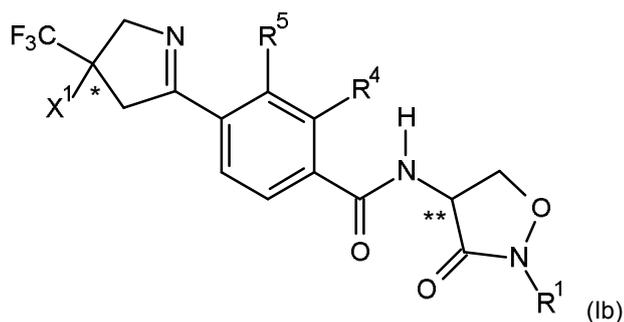


	X1	R1	R4	R5	Estereo- química en *	Estereo- química en **
A1	3,5-diclorofenilo	metilo	CH3	H	R/S	R
A2	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoroetilo	CH3	H	R/S	R
A3	3,5-diclorofenilo	etilo	CH3	H	S	R
A4	3,5-dicloro-fenilo	etilo	CH3	H	R/S	S
A5	3,5-dicloro-fenilo	metilo	CH3	H	R/S	S
A6	3,4,5-triclorofenilo	etilo	CH3	H	R/S	R
A7	3,5-dicloro-4-bromofenilo	etilo	CH3	H	R/S	R
A8	3,5-dicloro-4-fluorofenilo	etilo	CH3	H	R/S	R
A9	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoroetilo	CH3	H	S	R
A10	3,5-trifluorometil-4-clorofenilo	etilo	CH3	H	R/S	R
A11	3-cloro-5-fluorofenilo	etilo	CH3	H	R/S	R
A12	3,5-diclorofenilo	2,2-difluoroetilo	CH3	H	S	R
A13	3,4,5-triclorofenilo	2,2,2-trifluoroetilo	CH3	H	S	R
A14	3,5-dicloro-4-fluorofenilo	2,2,2-trifluoroetilo	CH3	H	S	R
A15	3-cloro-5-trifluorometilfenilo	etilo	CH3	H	S	R
A16	3-cloro-5-bromofenilo	etilo	CH3	H	S	R
A17	3-cloro-5-bromofenilo	2,2,2-trifluoroetilo	CH3	H	S	R
A18	3,5-diclorofenilo	etilo	CH3	H	S	R/S
A19	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoroetilo	CH3	H	S	R/S
A20	3,5-diclorofenilo	2,2-difluoroetilo	CH3	H	S	R/S
A21	3,5-dicloro-4-fluorofenilo	Etilo	CH3	H	S	R/S
A22	3,5-diclorofenilo	metilo	CH3	H	S	R/S
A23	3,4,5-triclorofenilo	2,2,2-trifluoroetilo	CH3	H	S	R/S
A24	3,5-dicloro-4-fluorofenilo	etilo	CH3	H	S	R
A25	3,5-dicloro-4-fluorofenilo	etilo	Cl	H	S	R

A26	3-Cloro,5-trifluorometilfenilo	etilo	CH=CH-CH=CH	S	R	
A27	3,5-diclorofenilo	etilo	Br	H	S	R
A28	3,5-diclorofenilo	etilo	CF3	H	S	R
A29	3,4,5-triclorofenilo	etilo	CF3	H	S	R
A30	3-trifluorometilfenilo	etilo	CH3	H	S	R
A31	3,4,5-triclorofenilo	etilo	CF3	H	S	R
A32	3,5-diclorofenilo	etilo	CF3	H	S	R
A33	3,4,5-triclorofenilo	etilo	Br	H	S	R
A34	3,5-diclorofenilo	etilo	Br	H	S	R
A35	3,4,5-triclorofenilo	etilo	CH3	H	S	R

Tabla B

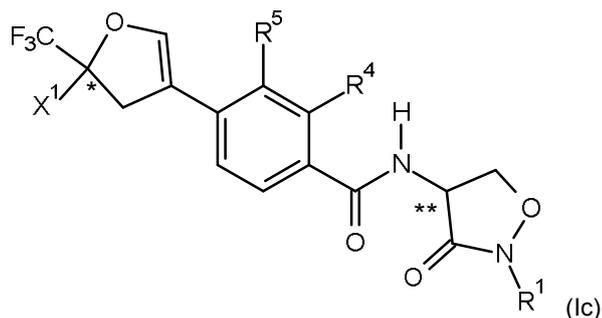
La Tabla B proporciona compuestos de fórmula (Ib), en donde X<sup>1</sup> y R<sup>1</sup> tienen las definiciones que se muestran a continuación.



	X1	R1	R4	R5	Estereo- química en *	Estereo- química en **
B1	3,5-diclorofenilo	etilo	CH3	H	R/S	R
B2	3,5-dicloro-fenilo	etilo	CH3	H	R	R
B3	3,5-dicloro-fenilo	2,2,2-trifluoroetilo	CH3	H	R	R

## 5 Tabla C

La Tabla C proporciona compuestos de fórmula (Ic), en donde X<sup>1</sup> y R<sup>1</sup> tienen las definiciones que se muestran a continuación.



ES 2 710 488 T3

	X1	R1	R4	R5	Estereo- química en *	Estereo- química en **
C1	3,5-diclorofenilo	etilo	CH3	H	R/S	R

R/S indica una mezcla racémica.

*Nephotettix virescens* (saltamontes verde)

Plántulas de arroz se tratan con las soluciones de ensayo diluidas en una cámara de pulverización. Después del secado, las plantas se infestan con 10 ninfas N<sub>5</sub> (3 réplicas). 5 días después del tratamiento se verifican las muestras en cuanto a la mortalidad.

5

Compuesto	Ensayo	Tasa de aplicación / ppm	Control / %
A9	<i>Nephotettix virescens</i> (saltamontes verde)	200	100
		50	100
		12	100
		3	100
A3	<i>Nephotettix virescens</i> (saltamontes verde)	200	100
		50	100
		12	100
		3	90

*Nilaparvata lugens* (partera parda)

Plántulas de arroz se tratan con las soluciones de ensayo diluidas en una cámara de pulverización. Después del secado, las plantas se infestan con 20 ninfas N<sub>3</sub> (2 réplicas). 6 -12 días después del tratamiento se verifican las muestras en cuanto a la mortalidad.

10

Compuesto	Tasa / ppm	Control / %
A1	50	98
	25	93
	12,5	93
A2	50	99
	25	98
	12,5	80
A3	50	100
	25	100
	12,5	100
A4	50	100
	25	93
	12,5	88
A5	50	98

ES 2 710 488 T3

	25	65
	12,5	0
A6	50	100
	25	100
	12,5	100
A7	50	100
	25	100
	12,5	100
A8	50	100
	25	100
	12,5	100
A9	50	100
	25	100
	12,5	98
A10	50	100
	25	100
	12,5	100
A11	50	100
	25	55
	12,5	80
A12	50	100
	25	100
	12,5	100
A13	50	98
	25	100
	12,5	75
A14	50	100
	25	100
	12,5	100
A15	50	100
	25	99
	12,5	99
A16	50	98
	25	97
	12,5	95

ES 2 710 488 T3

A17	50	100
	25	100
	12,5	100
A18	50	100
	25	100
	12,5	100
A19	50	100
	25	100
	12,5	100
A20	50	100
	25	100
	12,5	100
A21	50	100
	25	100
	12,5	100
A22	50	100
	25	100
	12,5	98
A23	50	100
	25	98
	12,5	90
A24	50	98
	25	85
	12,5	75
A25	50	100
	25	100
	12,5	100
A26	50	100
	25	100
	12,5	83
A27	50	100
	25	100
	12,5	98
A28	50	95
	25	50

ES 2 710 488 T3

	12,5	0
A29	50	100
	25	88
	12,5	55
A30	50	98
	25	100
	12,5	93
A31	50	100
	25	88
	12,5	55
A32	50	95
	25	50
	12,5	0
A33	50	98
	25	98
	12,5	80
A34	50	100
	25	100
	12,5	98
A35	50	98
	25	100
	12,5	93
B1	50	90
	25	78
	12,5	0
B2	50	88
	25	70
	12,5	15
B3	50	100
	25	100
	12,5	100
C1	50	95
	25	15
	12,5	0

*Chilo suppressalis* (barrenador del tallo del arroz)

Las plántulas de arroz se tratan y, después del secado, las hojas se cortan y se transfieren a una placa de Petri recubierta con papel de filtro húmedo. Se añaden 10 larvas (L2) y la placa se cubre con un tejido de filtro y una tapa de plástico. 5 días después del tratamiento se evalúa el porcentaje de mortalidad (3 réplicas por concentración).

Compuesto	Ensayo	Tasa de aplicación / ppm	Control / %
A9	<i>Chilo suppressalis</i> (barrenador del tallo del arroz)	0,8	100
		0,2	100
		0,05	43
A3	<i>Chilo suppressalis</i> (barrenador del tallo del arroz)	0,8	100
		0,2	100
		0,05	97

Ejemplos Comparativos

- 5 Los compuestos se someten a ensayo de acuerdo con los métodos anteriores. Los resultados demuestran que los compuestos de la invención son significativamente más activos contra las plagas de arroz indicadas que los compuestos estructuralmente similares, particularmente a bajas tasas de aplicación.

Tabla Comparativa 1

Compuesto	Ensayo	Tasa de aplicación / ppm	Control / %
Compuesto de la invención	<i>Chilo suppressalis</i> (barrenador del tallo del arroz)	0,8	100
Compuesto de la invención		0,2	53
Compuesto de referencia	<i>Chilo suppressalis</i> (barrenador del tallo del arroz)	0,8	43
Compuesto de referencia		0,2	23

Tabla Comparativa 2

Compuesto	Ensayo	Tasa de aplicación / ppm	Control / %
Compuesto de la invención	<i>Chilo suppressalis</i> (barrenador del tallo del arroz)	0,8	100
Compuesto de la invención		0,2	53
Compuesto de referencia	<i>Chilo suppressalis</i> (barrenador del tallo del arroz)	0,8	43
Compuesto de referencia		0,2	23

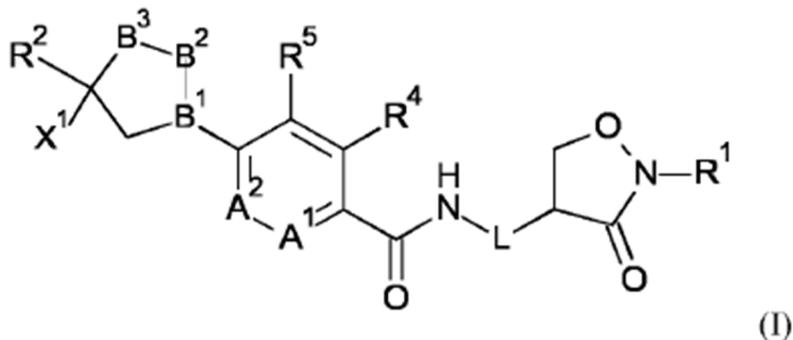
ES 2 710 488 T3

Compuesto de la invención	<i>Nilaparvata lugens</i> (partera parda)	50	99
		25	98
		12,5	80
Compuesto de referencia	<i>Nilaparvata lugens</i> (partera parda)	50	45
		25	0
		12,5	0

El compuesto de la invención y el compuesto de referencia son compuestos B5 y B4, respectivamente del documento WO 2011/067272.

REIVINDICACIONES

1. Un método, que comprende aplicar a un cultivo de plantas de arroz, al lugar de las mismas o a material de propagación de las mismas, un compuesto de fórmula I



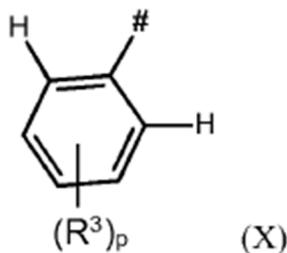
5 donde

-B<sup>1</sup>-B<sup>2</sup>-B<sup>3</sup>- es -C=N-O-;

L es un enlace directo;

A<sup>1</sup> y A<sup>2</sup> son C-H;

X<sup>1</sup> es un grupo X



10

R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>;

R<sup>2</sup> es trifluorometilo;

cada R<sup>3</sup> es independientemente bromo, cloro, fluoro o trifluorometilo

R<sup>4</sup> es hidrógeno, halógeno, metilo, halometilo o ciano;

15 R<sup>5</sup> es hidrógeno;

o R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> forman juntos un grupo 1,3-butadieno puenteante;

p es 2 o 3;

en el que el método es un método de controlar y/o prevenir una infestación de langostas o barrenadores.

20

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el método es un método de controlar y/o prevenir una infestación de barrenadores.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el método es un método de controlar y/o prevenir una infestación de *Chilo sp.*

4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el método es un método de controlar y/o prevenir una infestación de langostas.

25

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el método es un método de controlar y/o prevenir una infestación de *Nilaparvata lugens*.

6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R<sup>4</sup> es metilo, R<sup>5</sup> es hidrógeno,

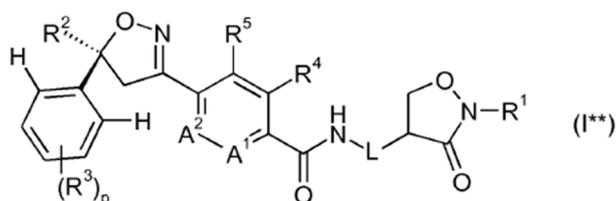
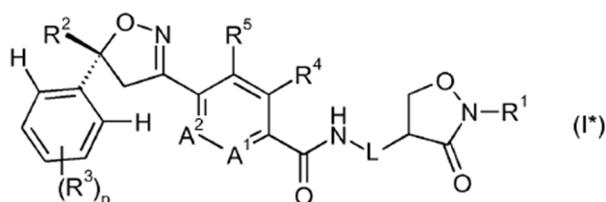
cada uno de los R<sup>3</sup> es cloro, p es 2.

7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R<sup>1</sup> es metilo, etilo, propilo, butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, trifluoroetilo, difluoroetilo.

8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R<sup>1</sup> es etilo o trifluoroetilo.

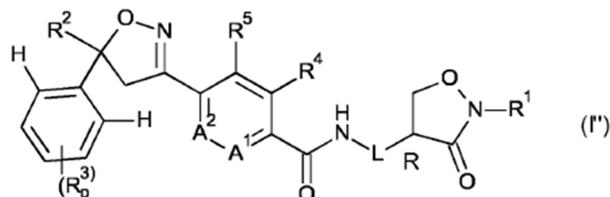
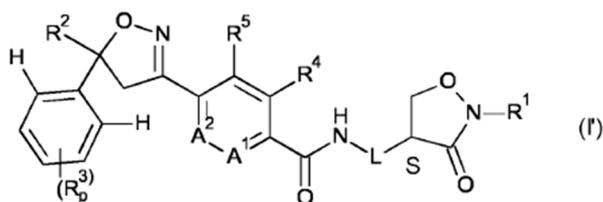
5 9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que X<sup>1</sup> es 3,5-dicloro-fenilo, 3,5-dicloro-4-fluorofenil-, 3,4,5-triclorofenil- o 3,5-bis(trifluorometil)fenilo.

10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto de fórmula I es una mezcla de compuestos I\* y I\*\*



10 donde la proporción molar del compuesto I\*\* en comparación con la cantidad total de ambos enantiómeros es superior a un 50 %.

11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto de fórmula I es una mezcla de compuestos I' y I''



15 (S = estereoquímica S, R = estereoquímica R)

en donde la proporción molar de compuesto I'' comparada con la cantidad total de los dos enantiómeros es mayor que 50%, en el que el método es un método de controlar y/o prevenir una infestación de langostas o barrenadores en un cultivo de plantas útiles, preferiblemente arroz.