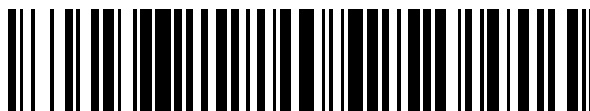


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 874**

51 Int. Cl.:

C07D 471/04 (2006.01)

A01N 43/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2015 PCT/EP2015/070537**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16041819**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2015 E 15766769 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3194394**

54 Título: **Derivados tetracíclicos activos como plaguicidas con sustituyentes que contienen azufre**

30 Prioridad:

16.09.2014 EP 14184887

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

16.07.2019

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**EDMUNDS, ANDREW;
MUEHLEBACH, MICHEL;
JUNG, PIERRE JOSEPH MARCEL;
JEANGUENAT, ANDRÉ y
BUCHHOLZ, ANKE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 719 874 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

Derivados tetracíclicos activos como plaguicidas con sustituyentes que contienen azufre

La presente invención se refiere a derivados tetracíclicos activos como insecticidas que contienen sustituyentes de azufre, a composiciones que comprenden esos compuestos y a su uso para controlar plagas de animales (incluyendo artrópodos y, en particular, insectos o representantes del orden *Acarina*).

Compuestos heterocíclicos que contienen azufre con acción plaguicida son conocidos y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2013/018928, WO 2013/187423 y WO 2012/086848.

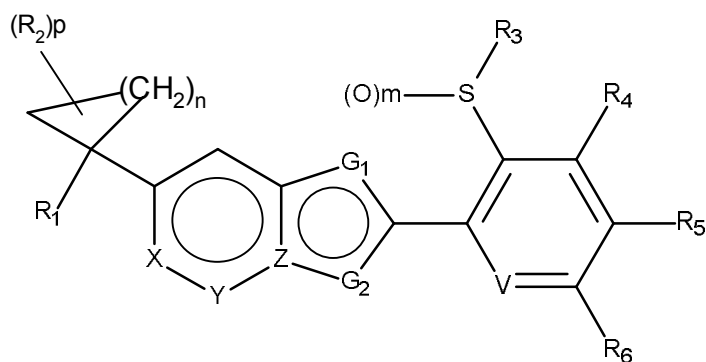
El documento WO/2013/187423 (Sumitomo) 19 de diciembre de 2013 se refiere a una composición para el control de plagas de artrópodos nocivos, que contiene un compuesto representado por la fórmula (1) [en la fórmula, cada uno de los símbolos indica la definición proporcionada en la descripción y, en particular, el resto que lleva el grupo alquilsulfonilo es un grupo fenilo que puede estar sustituido en todas las posiciones posibles, pero no un grupo piridilo], y al menos un tipo de fungicida tal como se especifica en esta memoria.

El documento JP2008308448 (Sankyo Agro) 25 de diciembre de 2008 se refiere a un derivado de (fenil 3-átomo de azufre-sustituido)heteroarilo, que se representa por la fórmula general (I) en el mismo (en donde R^1 es un grupo alquilo, un grupo alquenilo o un grupo cicloalquilo; A es un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alquinilo, un grupo cicloalquilo, un grupo (hidroxiimino)metilo, un grupo (alcoxiimino)metilo, un grupo heteroarilo o un grupo ciano; X es un átomo de halógeno; m es 0-3; n es 0 o 1; y Q es un grupo heteroarilo) o su sal, [pero, por ejemplo, Q no describe particularmente determinado heteroarilo bicíclico sustituido con cicloalquilo ni porta un sustituyente -S(O)mR3 en la otra posición con respecto al bicíclico].

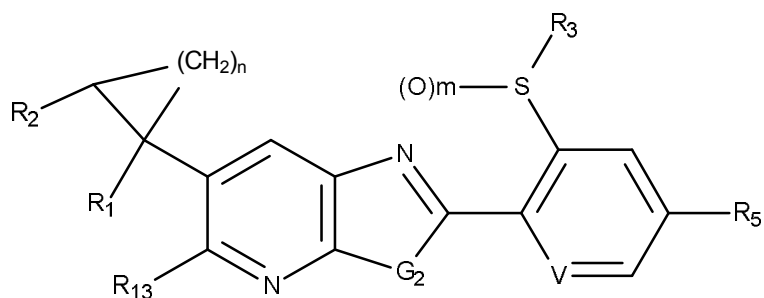
El documento WO/2011/090127 (Ishihara Sangyo Kaisha) 28 de julio de 2011 se refiere a determinados derivados de triazolopiridina bicíclicos insecticidas de la fórmula (I) en el mismo o una sal de los mismos que exhiben un átomo de N en el anillo como parte del enlace de fusión en el núcleo bicíclico.

Se han encontrado ahora nuevos derivados heterocíclicos que contienen azufre con propiedades plaguicidas.

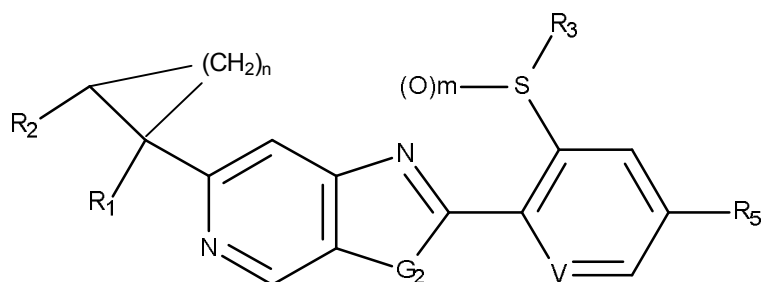
Por consiguiente, la presente invención se refiere a compuestos de fórmula (I), a compuestos de fórmula (Ia) y a compuestos de fórmula (Ib) como sigue:



(I),



(Ia),



(Ib),

en donde en la fórmula (I)

R₁ es hidrógeno o ciano;

5 R₂ es hidrógeno;

R₃ es alquilo C₁-C₄;

R₄ es hidrógeno;

R₅ es haloalquilo C₁-C₄;

R₆ es hidrógeno;

10 p es 1;

n es 1 o 2;

m es 0 o 2; preferiblemente 2;

X es CH;

Y es N;

15 Z es carbono;

G₁ es N;

G₂ es N-R₇;

R₇ es alquilo C₁-C₄; y

V es N;

20 y en donde en las fórmulas (Ia) y (Ib)

R₁ y R₂ son, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, ciano, nitro, C(O)R₈, C(O)OR₉, CONR₁₀R₁₁ o S(O)_{m1}R₁₂;

R₃ es alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, halocicloalquilo C₃-C₅, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₅ o halocicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄;

25 R₅ es hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ o alquilo C₁-C₄ mono- o poli-sustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, hidroxil, haloalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ y ciano; o es cicloalquilo C₃-C₆, o cicloalquilo C₃-C₆ mono- o poli-sustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄ y halógeno; o

R₅ es alquenilo C₂-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, haloalquinilo C₂-C₆; o

- R₅ es fenilo, que puede estar mono- o poli-sustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfino, haloalquil C₁-C₄sulfonilo y -C(O)haloalquilo C₁-C₄; o
- 5 R₅ es haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfino, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, pentafluorosulfanilo, haloalcoxi C₁-C₄, -C(O)alquilo C₁-C₄, alquil C₁-C₄sulfanilo, alquil C₁-C₄sulfino o alquil C₁-C₄sulfonilo; o
- R₅ es pirimidina o piridina, los cuales ambos pueden estar mono- o poli-sustituidos con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄sulfanilo, alquil C₁-C₄sulfino, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfino, haloalquil C₁-C₄sulfonilo y -C(O)alquilo C₁-C₄;
- 10 G₂ es oxígeno, azufre o es nitrógeno sustituido con hidrógeno o con alquilo C₁-C₂;
- V es nitrógeno;
- R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂, independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆ o alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆, con la condición de que cuando m₁ es 2, R₁₂ es diferente de hidrógeno;
- 15 R₁₃ es hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ sustituido con uno o más grupos metoxi, o R₁₃, R₁₄, R₁₅ y R₁₆ son, independientemente uno de otro, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfino, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, fenilcarbonilsulfanilo, ciano, mercapto o alcoxi C₁-C₄carbonilo;
- n es 1 o 2;
- m es 2;
- 20 m₁ es 0, 1 o 2;
- y sales y N-óxidos agroquímicamente aceptables de estos compuestos.
- Los grupos alquilo que aparecen en las definiciones de los sustituyentes pueden ser de cadena lineal o ramificada y son, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc.-butilo, pentilo y hexilo. Los radicales alcoxi, alqueno y alquino derivan de los radicales alquilo mencionados. Los grupos alqueno y alquino pueden estar
- 25 mono- o poli-insaturados.
- Halógeno es, en general, flúor, cloro, bromo o yodo. Esto también se aplica, correspondientemente, a halógeno en combinación con otros significados, tales como haloalquilo o halofenilo.
- Los grupos haloalquilo tienen una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Haloalquilo es, por ejemplo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2-
- 30 cloroetilo, pentafluoroetilo, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoroetilo y 2,2,2-tricloroetilo; preferentemente triclorometilo, difluoroclorometilo, difluorometilo, trifluorometilo y diclorofluorometilo, en particular trifluorometilo.
- Los grupos alcoxi tienen preferentemente una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Alcoxi equivale, por ejemplo, a metoxi, etoxi, propoxi, i-propoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi y terc.-butoxi y también a los radicales pentiloxi y hexiloxi isoméricos; preferentemente metoxi y etoxi. Los grupos alcoxialquilo tienen una longitud de cadena de 1 a 6
- 35 átomos de carbono. Alcoxialquilo es, por ejemplo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, n-propoximetilo, n-propoxietilo, isopropoximetilo o isopropoxietilo.
- Los grupos cicloalquilo preferiblemente tienen de 3 a 6 átomos de carbono en el anillo, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Fenilo, también como parte de un sustituyente tal como fenoxi, bencilo, benciloxi, benzoilo, fenilsulfanilo, fenilalquilo, fenoxialquilo, puede estar sustituido. En este caso, los sustituyentes pueden estar en
- 40 posición orto, meta y/o para. Las posiciones preferidas de los sustituyentes son las posiciones orto y para respecto al punto de unión del anillo.
- En el contexto de esta invención, "mono- a poli-sustituido" en la definición de los sustituyentes, significa típicamente, dependiendo de la estructura química de los sustituyentes, monosustituido a siete veces sustituido, preferiblemente monosustituido a cinco veces sustituido, más preferiblemente mono-, di- o tri-sustituido.
- 45 El grupo (O)_m-S puede, dependiendo del significado de m, representar un grupo sulfanilo, sulfino o sulfonilo.

El sustituyente R_2 se puede ubicar en cada posición químicamente posible del anillo de cicloalquilo. Por lo tanto, el grupo $(CH_2)_n$ puede también representar $-(CHR_2)-$, $-(C(R_2)R_2)-$ o $-(CH_2-C(R_2)H)-$.

5 Compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) que tienen al menos un centro de carácter básico pueden formar, por ejemplo, sales por adición de ácidos, por ejemplo con ácidos inorgánicos fuertes, tales como ácidos minerales, por ejemplo ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, un ácido de fósforo o ácido hidrohálico, con ácidos carboxílicos orgánicos fuertes, tales como los ácidos alcanocarboxílicos C_1-C_4 que están sin sustituir o sustituidos, por ejemplo con halógeno, por ejemplo ácido acético, tales como los ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, por ejemplo ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido ftálico, tales como ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ascórbico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico, o tal como ácido benzoico, o con ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácidos alcano C_1-C_4 - o aril-sulfónicos que están no sustituidos o están sustituidos, por ejemplo, con halógeno, por ejemplo ácido metano- o p-toluenosulfónico. Compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) que tienen al menos un grupo de carácter ácido pueden formar, por ejemplo, sales con bases, por ejemplo sales minerales, tales como sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo sales de sodio, potasio o magnesio, o sales con amoníaco o una amina orgánica, tales como morfolina, piperidina, pirrolidina, una mono-, di- o tri-alquilamina inferior, por ejemplo etil-, dietil-, trietil- o dimetil-propilamina, o una mono-, di- o tri-hidroxi-alquil inferior-amina, por ejemplo mono-, di- o tri-etanolamina.

15 Sales de compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) se pueden preparar de una manera conocida per se. Así, por ejemplo, las sales por adición de ácidos de compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) se obtienen por tratamiento con un ácido adecuado o un reactivo intercambiador de iones adecuado y las sales con bases se obtienen por tratamiento con una base adecuada o con un reactivo intercambiador de iones adecuado.

20 Sales de compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) se pueden convertir de la manera habitual en los compuestos libres (I), sales por adición de ácidos, por ejemplo, por tratamiento con un compuesto de carácter básico adecuado o con un reactivo intercambiador de iones adecuado y sales con bases, por ejemplo, por tratamiento con un ácido adecuado o con un reactivo intercambiador de iones adecuado.

25 Sales de compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) se pueden convertir de una manera conocida per se en otras sales de compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib), sales por adición de ácidos, por ejemplo, en otras sales por adición de ácidos, por ejemplo, mediante tratamiento de una sal de un ácido inorgánico, tal como el hidrocloruro con una sal metálica adecuada, tal como una sal de sodio, bario o plata, de un ácido, por ejemplo con acetato de plata, en un disolvente adecuado en el que una sal inorgánica que se forma, por ejemplo, cloruro de plata, es insoluble y, por lo tanto, precipita de la mezcla de reacción.

30 Dependiendo del procedimiento o de las condiciones de reacción, los compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) que tienen propiedades formadoras de sales, pueden obtenerse en forma libre o en forma de sales.

35 Los compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) y, cuando sea apropiado, los tautómeros de los mismos, en cada caso en forma libre o en forma de sal, también pueden obtenerse, si es apropiado, en forma de hidratos y/o pueden incluir otros disolventes, por ejemplo aquellos que pueden haber sido utilizados para la cristalización de compuestos que están presentes en forma sólida.

Compuestos especialmente preferidos de fórmula (Ia) son aquellos, en los que

R_1 es hidrógeno, trifluorometilo o ciano;

R_2 es hidrógeno o ciano;

40 R_3 es alquilo C_1-C_3 , cicloalquilo C_3-C_4 o cicloalquil C_3-C_4 -alquilo C_1-C_4 ;

R_5 es hidrógeno, haloalquilo C_1-C_6 , halógeno, fenilo, que puede estar mono- o di-sustituido con sustituyentes seleccionados de haloalquilo C_1-C_4 o halógeno, o es piridilo que puede estar mono- o di-sustituido con sustituyentes seleccionados de haloalquilo C_1-C_4 o halógeno; en particular

45 R_5 es hidrógeno, trifluorometilo, halógeno, 4-(trifluorometil)- fenilo, 5-(trifluorometil)-2-piridilo, 4-cloro-fenilo o 5-cloro-2-piridilo.

Preferiblemente en la fórmula (Ia), G_2 es nitrógeno sustituido con alquilo C_1-C_2 .

Compuestos preferidos también son aquellos en los que R_{13} es hidrógeno, 4- (trifluorometil)-2-piridilo, 5-(trifluorometil)-3-piridilo, o 2-(trifluorometil)-4-piridilo. Compuestos más preferidos son aquellos en los que R_{13} es hidrógeno.

Preferiblemente, en la fórmula (Ia), V es nitrógeno y m es 2.

Compuestos incluso más altamente preferidos de fórmula (Ia) son aquellos, en los que n es 1 o 2, y R₁ es ciano;

Un grupo preferido adicional de compuestos de fórmula (Ia) son aquellos, en los que n es 1 o 2, y R₁ es trifluorometilo.

Otro conjunto de compuestos preferidos de fórmula (Ia) son aquellos, en los que V es CH.

Un grupo preferido adicional de compuestos de fórmula (Ia) son aquellos, en los que R₁ es hidrógeno y R₂ es ciano.

5 Compuestos especialmente preferidos de fórmula (Ib) son aquellos, en los que

R₁ es hidrógeno, trifluorometilo o ciano;

R₂ es hidrógeno o ciano;

R₃ es alquilo C₁-C₃, cicloalquilo C₃-C₄ o cicloalquil C₃-C₄-alquilo C₁-C₄;

10 R₅ es hidrógeno, haloalquilo C₁-C₆, halógeno, fenilo, que puede estar mono- o di-sustituido con sustituyentes seleccionados de haloalquilo C₁-C₄ o halógeno, o es piridilo que puede estar mono- o di-sustituido con sustituyentes seleccionados de haloalquilo C₁-C₄ o halógeno; en particular

R₅ es hidrógeno, trifluorometilo, halógeno, 4-(trifluorometil)- fenilo, 5-(trifluorometil)-2-piridilo, 4-cloro-fenilo o 5-cloro-2-piridilo.

Preferiblemente en la fórmula (Ib), G₂ es nitrógeno sustituido con alquilo C₁-C₂.

15 Preferiblemente, en la fórmula (Ib), V es nitrógeno y m es 2.

Compuestos incluso más altamente preferidos de fórmula (Ib) son aquellos, en los que n es 1 o 2, y R₁ es ciano;

Un grupo preferido adicional de compuestos de fórmula (Ib) son aquellos, en los que n es 1 o 2, y R₁ es trifluorometilo.

Otro conjunto de compuestos preferidos de fórmula (Ib) son aquellos, en los que V es CH.

Un grupo preferido adicional de compuestos de fórmula (Ib) son aquellos, en los que R₁ es hidrógeno y R₂ es ciano.

20 R₁ es hidrógeno o ciano;

R₂ es hidrógeno;

R₃ es alquilo C₁-C₄;

R₄ es hidrógeno;

R₅ es haloalquilo C₁-C₄;

25 R₆ es hidrógeno;

p es 1;

n es 1 o 2;

m es 0 o 2; preferiblemente 2;

X es CH;

30 Y es N;

Z es carbono;

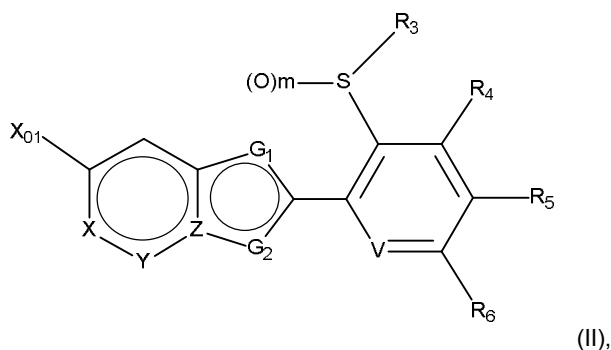
G₁ es N;

G₂ es N-R₇;

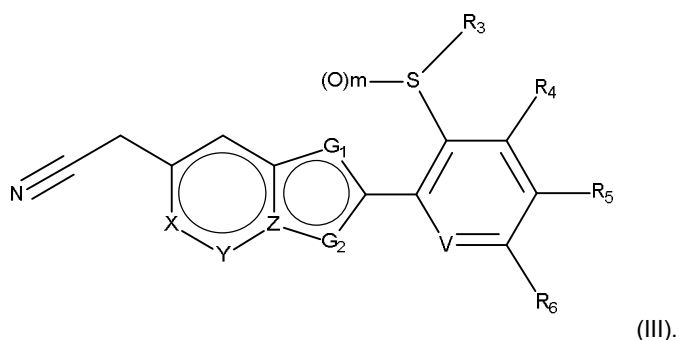
R₇ es alquilo C₁-C₄; y

35 V es N.

El procedimiento de acuerdo con la invención para preparar compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) se lleva a cabo, en principio, por métodos conocidos por los expertos en la técnica. Más específicamente, compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib), en donde R₁ es ciano, se pueden preparar por acoplamiento catalizado con metal de transición de un compuesto de fórmula (II)



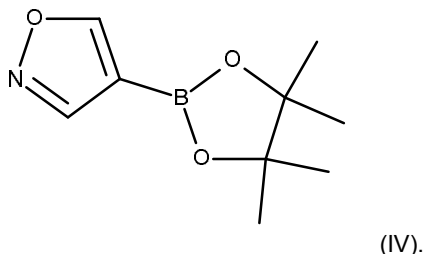
en donde X, Y, Z, G₁, G₂, R₃, R₄, R₅, R₆, m y V se describen en la fórmula (I), (Ia) y (Ib) anterior, y X₀₁ es un halógeno o un grupo triflato con un equivalente de anión acetonitrilo, para dar compuestos de fórmula (III).



Se puede utilizar una diversidad de equivalentes de aniones acetonitrilo en reacciones de este tipo. Ejemplos de los mismos son tri-n-butilestannilacetonitrilo, que puede acoplarse a compuestos de fórmula (II) en condiciones de reacción de Stille, tal como se describe por Mitiga *et. al.* (*Chem. Lett.* 1984, 1511), o trimetilsililacetonitrilo en presencia de un catalizador de paladio, tal como tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0), y un ligando, por ejemplo Xantphos o P(*t*-Bu)₃, una fuente de fluoruro, por ejemplo ZnF₂, en un disolvente aprótico dipolar, tal como DMF, a temperaturas entre 80-120°C. Reacciones de este tipo están bien anteriorizadas en la bibliografía, por ejemplo, véase, Hartwig *et. al.* (*J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9330 y *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15824).

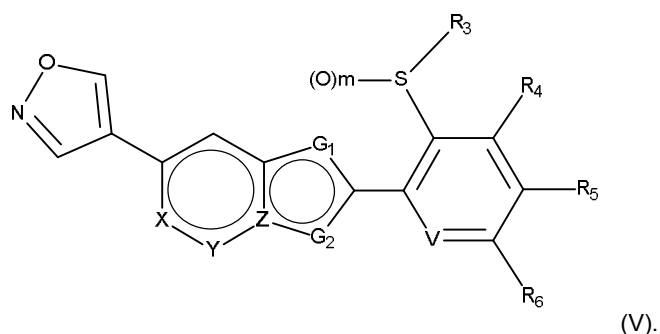
15

Alternativamente, compuestos de fórmula (III) se pueden preparar mediante una reacción de Suzuki de un compuesto de fórmula (II) con un ácido borónico de fórmula (IV);



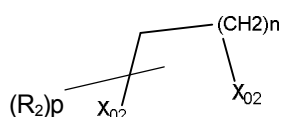
En presencia de una base, tal como fluoruro de potasio o carbonato de cesio, catalizadores de paladio, tales como [1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno]dicloropaladio(II), y un disolvente aprótico polar, tal como DMSO o DMF, en temperaturas entre 80-150 °C. La reacción para dar compuestos de fórmula (II) procede a través de un compuesto intermedio de fórmula (V)

20



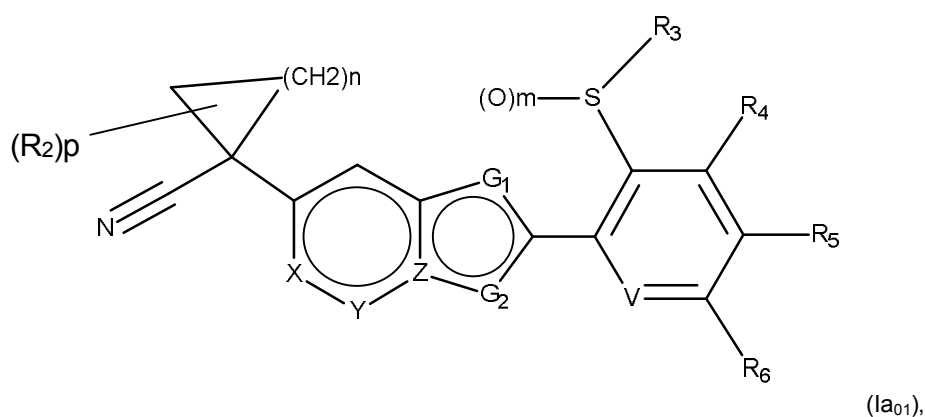
5 El compuesto intermedio (V) puede convertirse directamente en compuestos de fórmula (III) en un recipiente, o puede aislarse, y convertirse en una etapa separada en compuestos de fórmula (III) por tratamiento con una base adecuada, por ejemplo, fluoruro de potasio o carbonato de cesio. Reacciones de este tipo son bien conocidas en la bibliografía y se han descrito en *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6948–6951.

El tratamiento de compuestos de fórmula (III) en presencia de una base, tal como hidruro de sodio, en un disolvente inerte, tal como DMF, o carbonato de cesio en un disolvente aprótico, tal como acetona o acetonitrilo, en presencia de un compuesto de fórmula (VI), en donde R_2 , p y n son como se definieron previamente y X_{02} es un grupo lábil tal como halógeno o triflato;



10

para dar compuestos de fórmula (Ia₀₁)

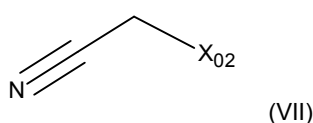


en donde R_2 , p , n , m , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , X , Y , Z , V , G_1 y G_2 son como se describen en la fórmula (I), (Ia) y (Ib). La química se resume en el esquema 1.

15 Esquema 1

por ejemplo hidróxido de litio, en agua y un disolvente miscible con agua, por ejemplo, metanol o acetona. Compuestos de (Ia₀₄) se pueden activar para dar compuestos de fórmula (Ia₀₅), en donde (X₀₃) es un grupo lábil, tal como halógeno, o un anhídrido mixto, por métodos conocidos por los expertos en la técnica y descritos, por ejemplo, en *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 606-631. El tratamiento posterior de compuestos de fórmula (Ia₀₅) con compuestos de fórmula (VIIa) en presencia de una base, por ejemplo trietilamina, y un catalizador, por ejemplo DMAP en un disolvente inerte, por ejemplo cloruro de metileno, conduce a compuestos de fórmula (Ia₀₆).

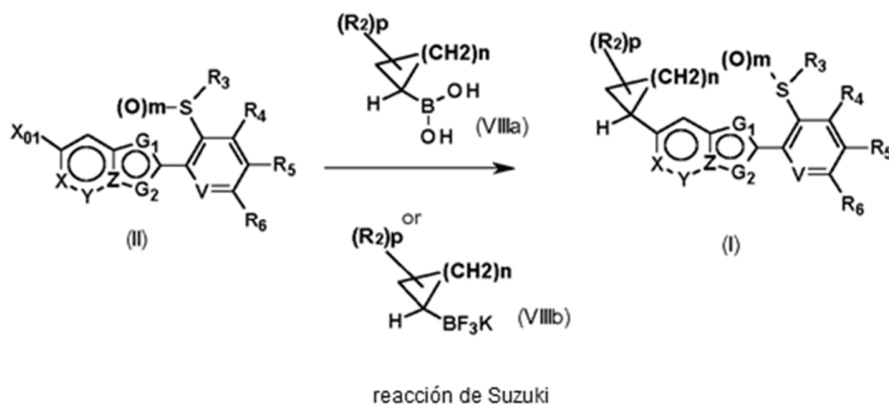
Alternativamente, compuestos de fórmula (III) se pueden obtener a partir de compuestos de fórmula (II) por inserción de zinc en el enlace C-X₀₁, por ejemplo mediante tratamiento con zinc metálico activado en un disolvente inerte, tal como THF o dietiléter, o mediante transmetalación de los correspondientes reactivos de litio o magnesio. La preparación de reactivos de organozinc a partir de halógenos es bien conocida por los expertos en la técnica y se ha descrito, por ejemplo, en Knochel *et. al.* en *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2117. La reacción posterior del reactivo de organozinc con un compuesto de fórmula (VII)



en donde X₀₂ es halógeno, preferiblemente bromo, en presencia de un catalizador, por ejemplo Ni(acac)₂, y un ligando de fosfina, por ejemplo ciclohexildifenilfosfina, en un disolvente inerte tal como tetrahidrofurano, conduce a compuestos de fórmula (III). Una química de este tipo se ha descrito en la bibliografía (véase *Synthesis*, **1987**, 40-42). Los compuestos de fórmula (III) se convierten en compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) tal como se describe en los esquemas 1 y 2.

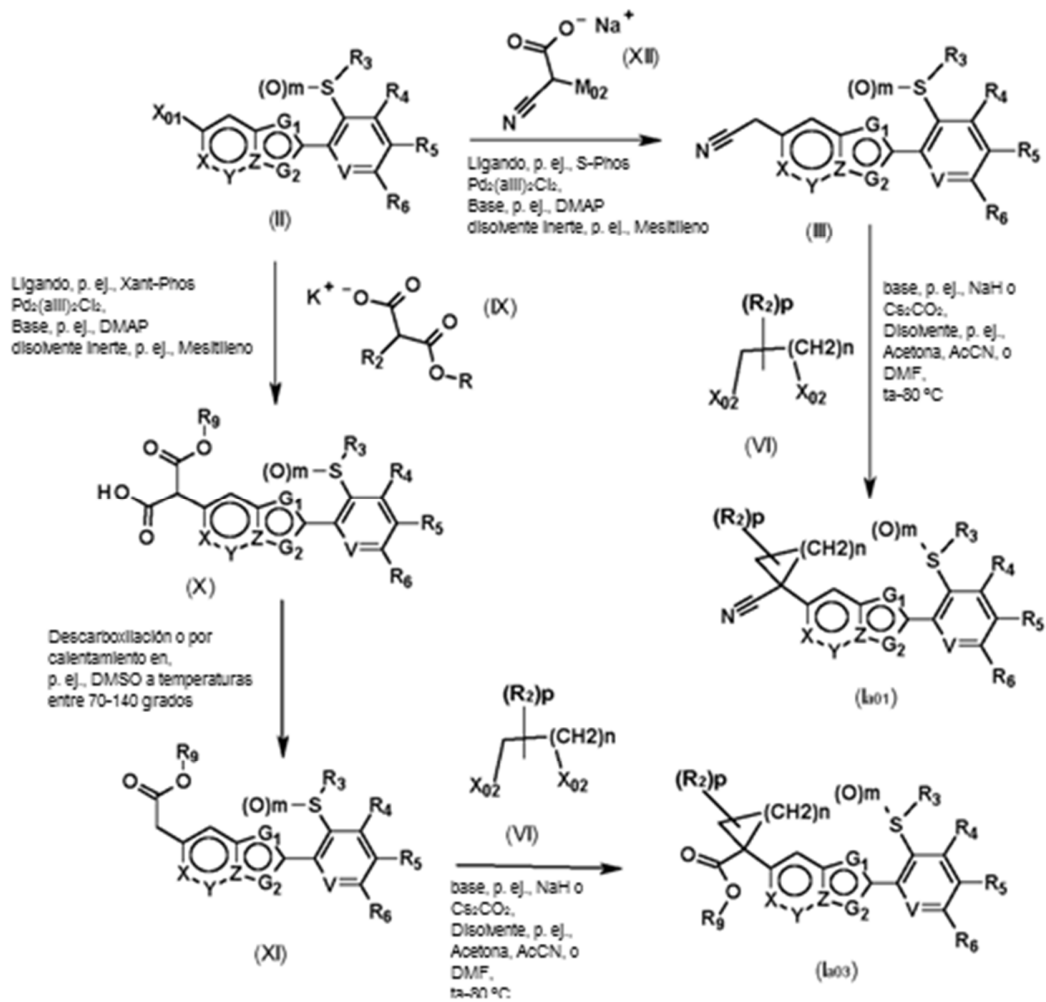
Compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib), en donde R₁ es H se pueden preparar por acoplamiento de Suzuki directo de compuestos de fórmula (II) con ácidos borónicos de fórmula (VIIIa) o sales de Mollander de fórmula (VIIIb) por métodos conocidos por los expertos en la técnica., y se describen, por ejemplo, en *Tetrahedron Letters*, 43, 6987, **2002** o el documento WO 2014/025736.

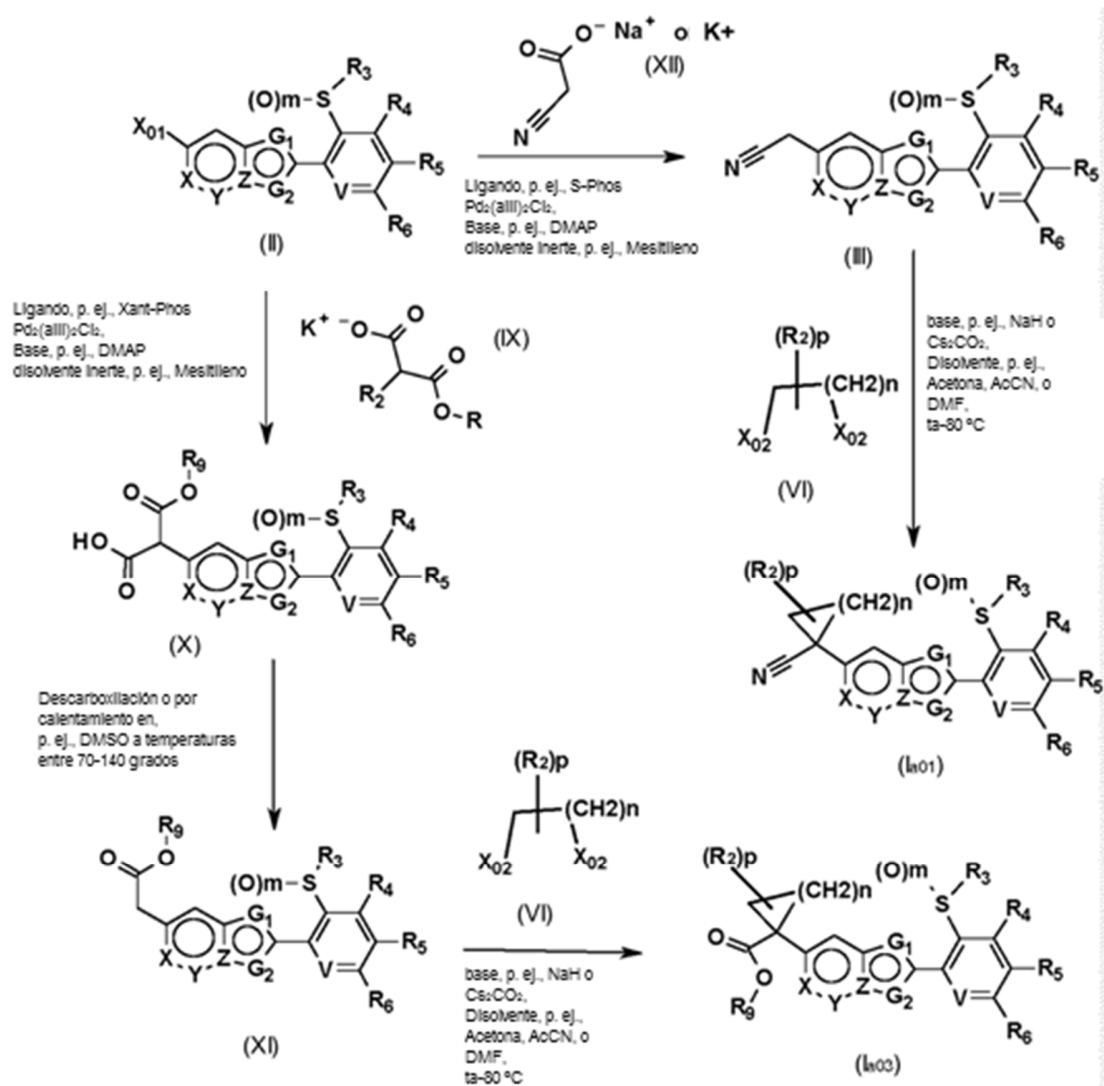
Esquema 3:



25 Un enfoque adicional a los compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) se ilustra en el esquema 4.

Esquema 4:



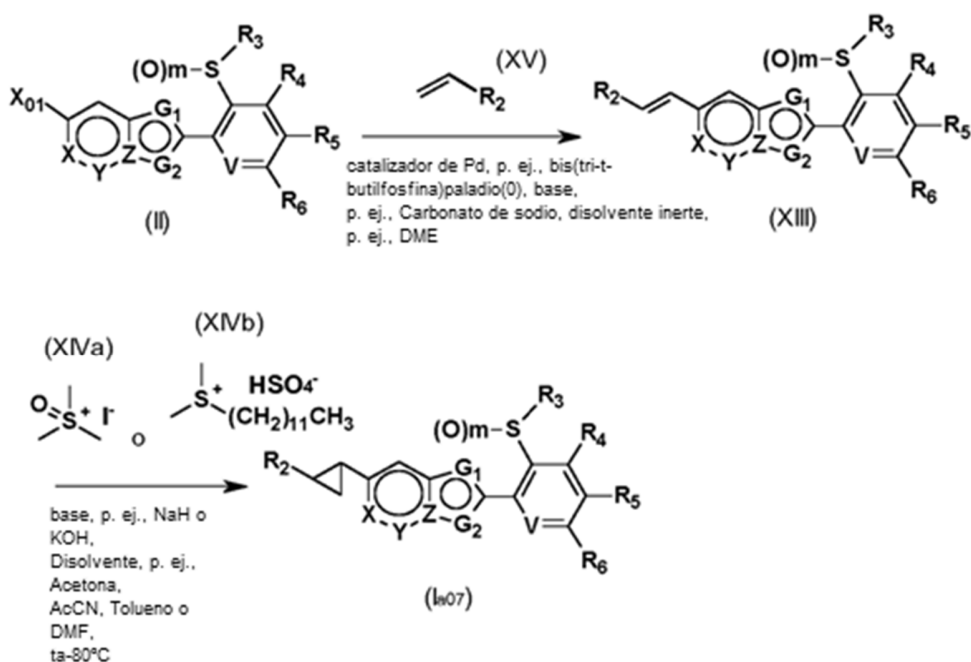


5 Tal como se muestra en el esquema 4, el compuesto de fórmula (II) se acopla en forma cruzada con un compuesto de fórmula (IX) en presencia de Ligando, p. ej., Xant-Phos, un catalizador de paladio adecuado, p. ej., Pd₂(allyl)₂Cl₂ y una base, p. ej., disolvente inerte DMAP, p. ej., mesitileno, tal como se describe en, p. ej., Y. S. Feng *et al. Tetrahedron*, **2012**, *68*, 2113, para dar un compuesto de fórmula (X), en donde G₁, G₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₉, m, V, X, Y y Z tienen los significados descritos en la fórmula I anterior. El compuesto (X) puede aislarse o puede descarboxilarse, espontáneamente, o por calentamiento, en un disolvente inerte, tal como DMSO, para dar un compuesto de fórmula (XI). La conversión posterior en un compuesto de fórmula (Ia₀₃) se puede lograr tal como se describe previamente y se muestra en el esquema 4. Alternativamente, el compuesto de fórmula (II) se puede acoplar de forma cruzada por

10 descarboxilación con un compuesto de fórmula (XII) en condiciones muy similares para dar un compuesto de fórmula (III). La conversión de compuestos de fórmula (III) en compuestos de fórmula (Ia₀₁) se ha descrito previamente (esquema 1). El acoplamiento cruzado descarboxilativo catalizado por paladio se ha descrito en casos análogos, p. ej., en R. Shang *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 4470.

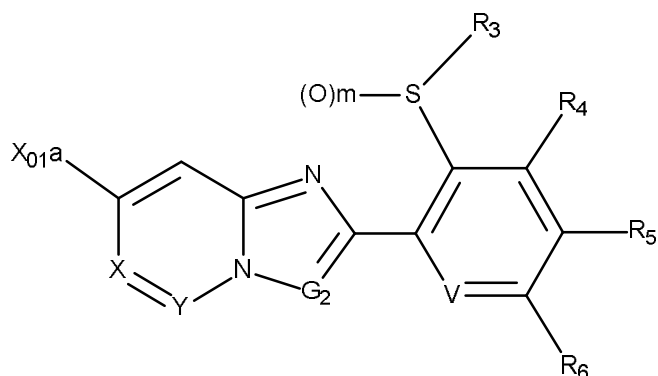
15 Compuestos de fórmula (Ia₀₇), en donde n es 1, p es 1, R₁ es H, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, X, Y, Z, G₁, G₂, V y m son como se describen como en la fórmula (I), (Ia) y (Ib) también se pueden preparar tal como se muestra en el esquema 5.

Esquema 5



- En el esquema 6, compuestos de fórmula (II) se hacen reaccionar con compuestos de fórmula (XV) bajo condiciones típicas de Heck, por ejemplo, las conocidas por los expertos en la técnica y descritas, por ejemplo, en *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009-3066. Los compuestos de fórmula (XIII) obtenidos pueden tratarse con compuestos de fórmula (XIVa) o (XIVb) y una base, por ejemplo un hidruro de metal alcalino, por ejemplo hidruro de sodio, o un alcóxido de metal alcalino, por ejemplo hidróxido de potasio, en un disolvente inerte, tal como DMF o tolueno, para dar compuestos de fórmula (Ia₀₇), en donde R₁, X, Y, Z, G₁, G₂, V, R₂, R₄, R₅, R₆, R₃ y m tienen los significados definidos para la fórmula (I). Una química similar ha sido descrita en la bibliografía, por ejemplo en *Tetrahedron*, Volumen 43, Número 12, 1987, Páginas 2609–2651.
- 10 Los materiales de partida requeridos para la preparación de compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib), es decir, compuestos de fórmula (II) se conocen en muchos casos y se describen en la bibliografía [números de referencia de Chemical Abstracts]; 6-bromo-2-(3-etilsulfanil-2-piridil)-7-isopropil-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina [1421956-60-6], 6-bromo-7-(difluorometil)-2-(3-etilsulfonil-2-piridil)-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina [1421956-59-3], 6-bromo-7-(difluorometil)-2-(3-etilsulfonil-2-piridil)-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina [1421956-58-2], 6-bromo-7-(difluorometil)-2-(3-etilsulfanil-2-piridil)-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina [1421956-57-1], 2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-6-yodo-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina [1421956-26-4], 6-bromo-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina [1421956-07-1], 6-bromo-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina [1421956-06-0], 6-bromo-2-[3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina [1421956-04-8], 6-bromo-2-(3-etilsulfanil-2-piridil)-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina-7-carbaldehído [1421954-62-2], 6-bromo-2-(3-etilsulfonil-2-piridil)-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina [1421954-25-7], 2-(3-etilsulfonil-2-piridil)-6-yodo-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina [1421950-96-0], 2-[3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-5-yodo-1-metil-bencimidazol [1421950-48-2], 2-(3-etilsulfanil-2-piridil)-5-yodo-1-metil-bencimidazol [1421950-16-4], 2-[3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-5-yodo-1,3-benzoxazol [1616682-41-7], 2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-5-yodo-1,3-benzoxazol [1616682-43-9], 6-bromo-2-(5-bromo-3-etilsulfonil-2-piridil)oxazol[5,4-b]piridina [1616682-28-0], 6-bromo-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]oxazol[5,4-b]piridina [1616682-16-6], 5-bromo-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-1,3-benzoxazol [1616682-19-9], 2-[3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-6-yodo-tiazolo[5,4-b]piridina [1421956-35-5] y 2-[2-etilsulfanil-4-(trifluorometil)fenil]-6-yodo-tiazolo[5,4-b]piridina [1383947-33-8].

Otros compuestos intermedios de fórmula (IIb),

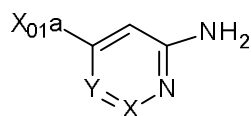


(IIb),

en donde G_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , m , V , X e Y tienen las definiciones como se han descrito arriba bajo las fórmulas (I), (Ia) y (Ib), y X_{01a} es halógeno son nuevos y se desarrollaron específicamente para la preparación de los compuestos de la fórmula (I), (Ia) y (Ib). Por consiguiente, también forman parte de la materia objeto de la presente invención.

- 5 Las definiciones de sustituyentes preferidos para la fórmula I, Ia, Ib, Ic y Id arriba mencionadas también son válidas para los compuestos preferidos de fórmula II.

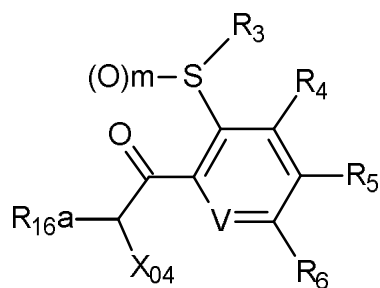
La síntesis de los nuevos compuestos de fórmula (IIb), en donde G_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , m , V , X e Y , tienen las definiciones tal como se han descrito previamente, y X_{01a} es halógeno, se pueden preparar por tratamiento de un compuesto de fórmula (XVI).



10

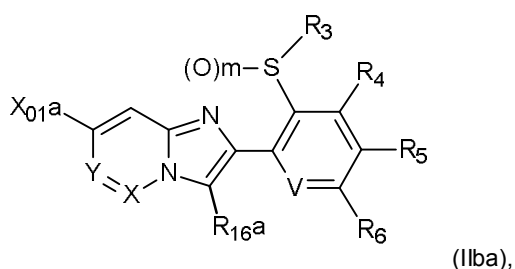
(XVI)

en donde Y , X , son como se describen en y X_{01a} es halógeno, con un compuesto de fórmula (XVII)



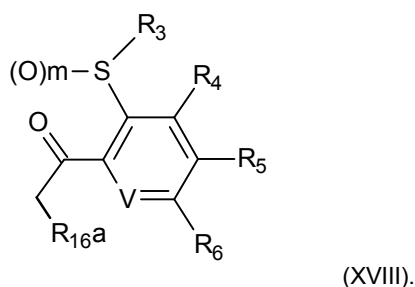
(XVII),

- 15 en donde X_{04} es halógeno, y R_4 , R_5 , R_6 , R_3 y m tienen las definiciones descritas para la fórmula (I), y R_{16a} es hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 en un disolvente inerte, opcionalmente en presencia de una base adecuada en un disolvente inerte, para dar compuestos de fórmula (IIba).



5 en donde Y, X, X_{01a}, V, R₃, R₄, R₅ y R₆ son como se describen en las fórmulas (I), (Ia) y (Ib) y R_{16a} es hidrógeno o alquilo C₁-C₄. Reacciones de este tipo están bien anteriorizadas en la bibliografía, por ejemplo, véase, el documento WO 2013191113, o *Archiv. Pharm. Res.*, 37(5), 588-599; 2014) y habitualmente se llevan a cabo en un disolvente inerte, tal como etanol o DMF, a temperaturas entre 60-160°C, opcionalmente en presencia de una base.

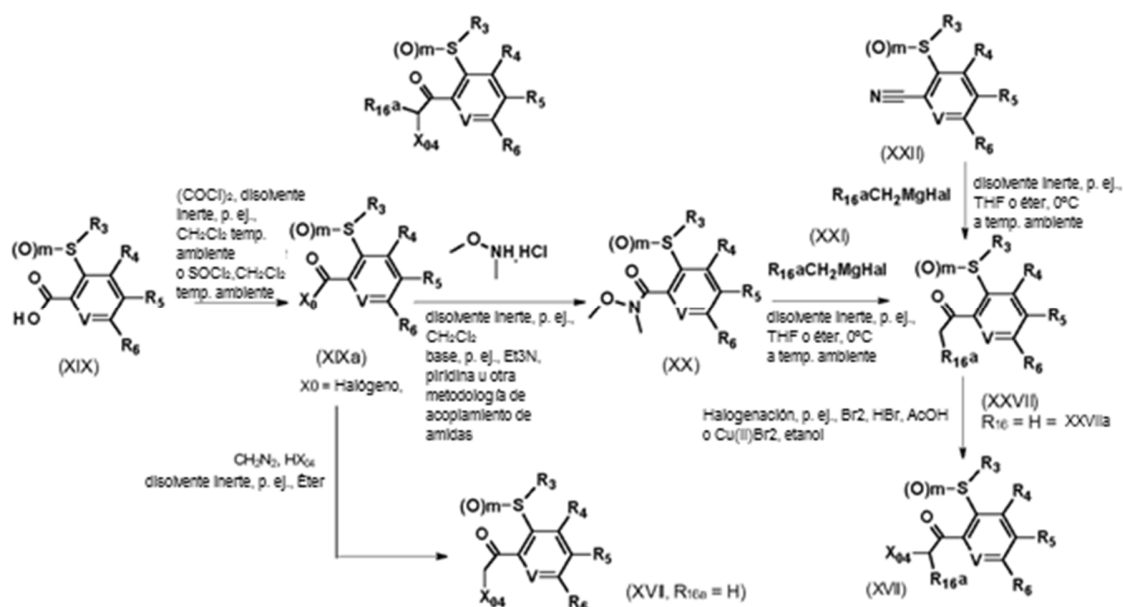
Un procedimiento adicional para preparar compuestos de fórmula (IIb) implica hacer reaccionar un compuesto de fórmula (XIII) con un compuesto de (XVIII)



10 en presencia de un ácido de Lewis, tal como yoduro de zinc(II) o triflato de indio(III), en un disolvente inerte, tal como clorobenceno o 1,2-diclorobenceno, con una sal catalítica de cobre(II), tal como acetato de Cu(II), bajo una atmósfera de oxígeno o aire a temperaturas entre 100-180 °C, preferiblemente 110-140 °C, para dar compuestos de fórmula (IIba), en donde R_{16a} es hidrógeno. Reacciones de este tipo se han descrito previamente en la bibliografía (véase *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 1741 – 1747 y *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 12494-12504, cuando R_{16a} es hidrógeno). Compuestos de fórmula (XVII) y (XVIII) se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula (XIX) mediante, por ejemplo, los métodos mostrados en el esquema 6.

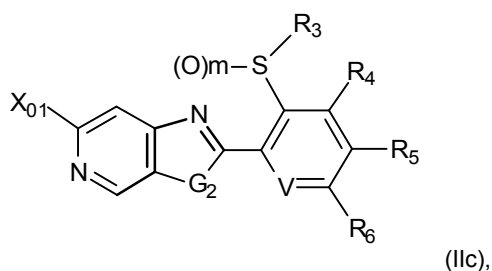
15

Esquema 6

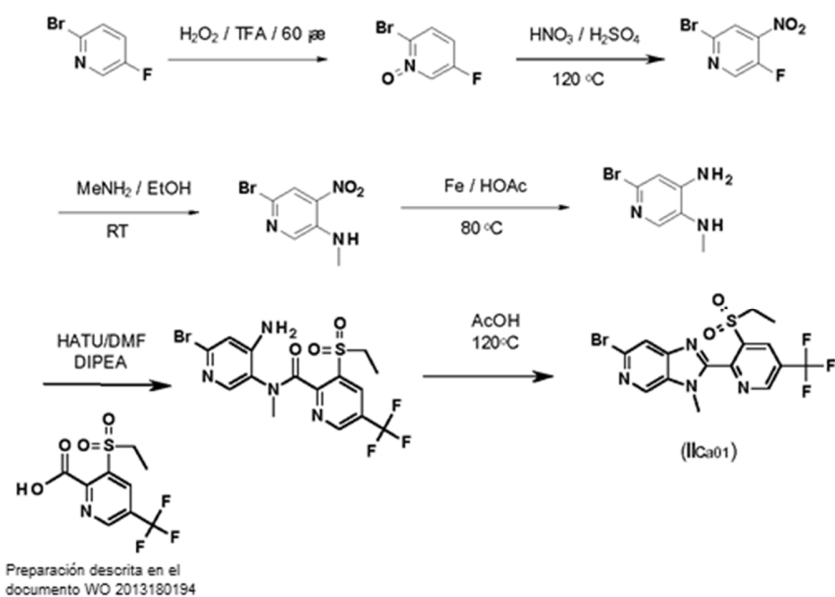


- En el esquema 6, un haluro de acilo de fórmula (XIXa) se convierte en una amida de Weinreb (XX) tras reacción con *N,N*-dimetilhidroxilamina por métodos conocidos por los expertos en la técnica y descritos, por ejemplo, en C. Ferri, "Reaktionen der Organischen Synthese", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, página 223 y siguientes la amida de Weinreb de fórmula (XX) se hace luego reaccionar con un reactivo de Grignard de fórmula R_{16a}CH₂MgHal (XXI) de acuerdo con el método de Weinreb (*Tetrahedron Letters* **1981**, 22, 3815-3818) para dar compuestos de fórmulas XXVII y XXVIIa. Compuestos de fórmula XXVII y XXVIIa también se pueden preparar por tratamiento de compuestos de nitrilo de fórmula XXII, con un reactivo de Grignard de fórmula R_{16a}CH₂MgHal, seguido de hidrólisis ácida (tal como se describe en C. Ferri, "Reaktionen der Organischen Synthese", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, página 223 y siguientes).
- 10 Compuestos de fórmula XXVII y XXVIIa se pueden halogenar para dar compuestos de fórmula XVII, por ejemplo con mezclas de bromo y ácido bromhídrico en ácido acético (tal como se describe en *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **2013**, 188(12), 1835-1844) o con, por ejemplo, bromuro de cobre(II) en un disolvente inerte, por ejemplo cloroforno, acetato de etilo y similares, tal como se describe en *J. Med. Chem.*, **2013**, 56(1), 84-96. Alternativamente, compuestos de fórmula XVII, en que R_{16a} es hidrógeno, pueden prepararse directamente a partir de compuestos de fórmula XIXa por tratamiento con diazometano o trimetilsilil diazometano y tratamiento posterior con un ácido halogenado, por ejemplo, ácido bromhídrico o ácido clorhídrico en un disolvente inerte tal como dietiléter. Procedimientos de este tipo son bien conocidos en la bibliografía, por ejemplo, véase, *Eu. J. Med. Chem.*, **1987**, 22(5), 457-62 y el documento WO 2009010455.
- 20 Compuestos de la fórmula XVI son generalmente conocidos en la bibliografía, por ejemplo (números de índice CAS entre paréntesis); 4-bromopiridin-2-amina [84249-14-9], 5-bromopiridazin-3-amina [1187237-00-8] y 6-bromopirimidin-4-amina [1159818-57-1]. Compuestos de fórmula (XIX) utilizados en esta invención son generalmente conocidos y se han descrito en los documentos WO12/086848, WO13/018928, WO12/086848, WO 2013/187422, WO 2013/191113 y WO 2013/191188.

Compuestos de fórmula (Ic)

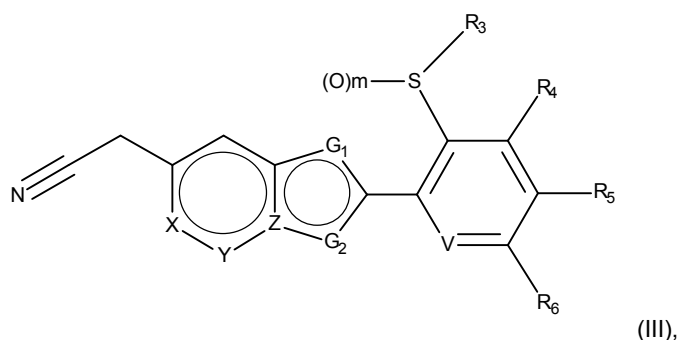


se pueden preparar, por ejemplo, tal como se muestra en el esquema 7 para el compuesto de ejemplo representativo de fórmula (IIc_{a01}):



5

Compuestos intermedios de fórmula (III),



en donde G₁, G₂, R₃, R₄, R₅, R₆, m, V, X, Z e Y tienen las definiciones como se han descrito bajo las fórmulas (I), (Ia) y (Ib), son nuevos y se desarrollaron específicamente para la preparación de los compuestos de la fórmula (I), (Ia) y (Ib). Por consiguiente, también forman parte de la materia objeto de la presente invención. Las definiciones de sustituyentes preferidos para la fórmula I, Ia, Ib, Ic y Id arriba mencionadas también son válidas para los compuestos preferidos de fórmula III.

10

Los reaccionantes pueden reaccionar en presencia de una base. Ejemplos de bases adecuadas son hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o alcalinotérreos, amidas de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, alcóxidos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, acetatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, dialquilamidas de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos o alquilsililamidas de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, alquilaminas, alquilendiaminas, cicloalquilaminas saturadas o insaturadas libres o N-alquiladas, heterociclos de carácter básico, hidróxidos de amonio y aminas carbocíclicas. Ejemplos que se pueden mencionar son hidróxido de sodio, hidruro de sodio, amiduro de sodio, metóxido de sodio, acetato de sodio, carbonato de sodio, terc.-butóxido de potasio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidruro de potasio, diisopropilamiduro de litio, bis(trimetilsilil)amiduro de potasio, hidruro de calcio, trietilamina, diisopropiletilamina, trietilendiamina, ciclohexilamina, N-ciclohexil-N,N-dimetilamina, N,N-dietilanilina, piridina, 4-(N,N-dimetilamino)piridina, quinuclidina, N-metilmorfolina, hidróxido de benciltrimetilamonio y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).

Los reaccionantes pueden hacerse reaccionar entre sí tal cual, es decir, sin añadir un disolvente o diluyente. En la mayoría de los casos, sin embargo, es ventajoso añadir un disolvente o diluyente inerte o una mezcla de estos. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de una base, las bases que se emplean en exceso, tales como trietilamina, piridina, N-metilmorfolina o N,N-dietilanilina, también pueden actuar como disolventes o diluyentes.

La reacción se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura comprendida en el intervalo de aproximadamente -80 °C a aproximadamente +140 °C, preferiblemente de aproximadamente -30 °C a aproximadamente +100 °C, en muchos casos en el intervalo comprendido entre la temperatura ambiente y aproximadamente +80 °C.

Un compuesto de fórmula (I), (Ia) y (Ib) se puede convertir de una manera conocida per se en otro compuesto de fórmula (I) reemplazando uno o más sustituyentes del compuesto de partida de fórmula (I), (Ia) y (Ib) de la manera habitual por (uno) otro sustituyente(s) de acuerdo con la invención.

Dependiendo de la elección de las condiciones de reacción y los materiales de partida que son adecuados en cada caso, es posible, por ejemplo, en una etapa de reacción reemplazar solamente un sustituyente por otro sustituyente de acuerdo con la invención, o puede reemplazarse una pluralidad de sustituyentes por otros sustituyentes de acuerdo con la invención en la misma etapa de reacción.

Sales de compuestos de fórmulas (I), (Ia) y (Ib) se pueden preparar de una manera conocida per se. Así, por ejemplo, sales por adición de ácidos de compuestos de fórmulas (I), (Ia) y (Ib) se obtienen por tratamiento con un ácido adecuado o un reactivo intercambiador de iones adecuado y sales con bases se obtienen por tratamiento con una base adecuada o con un reactivo intercambiador de iones adecuado.

Sales de compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) se pueden convertir de la manera habitual en los compuestos libres (I), (Ia) y (Ib), sales por adición de ácidos, por ejemplo, por tratamiento con un compuesto de carácter básico adecuado o con un reactivo intercambiador de iones adecuado y sales con bases, por ejemplo, por tratamiento con un ácido adecuado o con un reactivo intercambiador de iones adecuado.

Sales de compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) se pueden convertir de una manera conocida per se en otras sales de compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib), sales por adición de ácidos, por ejemplo, en otras sales por adición de ácidos, por ejemplo, mediante tratamiento de una sal de un ácido inorgánico, tal como el hidrocloruro, con una sal metálica adecuada, tal como una sal de sodio, bario o plata, de un ácido, por ejemplo con acetato de plata, en un disolvente adecuado en el que una sal inorgánica que se forma, por ejemplo, cloruro de plata, es insoluble y, por lo tanto, precipita de la mezcla de reacción.

Dependiendo del procedimiento o de las condiciones de reacción, los compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) que tienen propiedades formadoras de sales, pueden obtenerse en forma libre o en forma de sales.

Los compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) y, cuando sea apropiado, sus tautómeros, en cada caso en forma libre o en forma de sal, pueden estar presentes en forma de uno de los isómeros que son posibles o como una mezcla de estos, por ejemplo, en forma de isómeros puros, tales como antípodos y/o diastereoisómeros, o como mezclas de isómeros, tales como mezclas de enantiómeros, por ejemplo racematos, mezclas de diastereómeros o mezclas de racematos, dependiendo del número, de la configuración absoluta y relativa de los átomos de carbono asimétricos que se producen en la molécula y/o dependiendo de la configuración de los dobles enlaces no aromáticos que se producen en la molécula; la invención se refiere a los isómeros puros y también a todas las mezclas de isómeros que son posibles y deben entenderse en cada caso en este sentido anteriormente y más adelante, incluso cuando en cada caso no se mencionen específicamente detalles estereoquímicos.

Mezclas de diastereómeros o mezclas de racematos de compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) en forma libre o en forma de sal, que se pueden obtener dependiendo de qué materiales de partida y procedimientos se hayan elegido, se pueden

separar de manera conocida en diastereómeros puros o racematos sobre la base de las diferencias físico-químicas de los componentes, por ejemplo por cristalización fraccionada, destilación y/o cromatografía.

5 Mezclas de enantiómeros, tales como racematos, que pueden obtenerse de manera similar pueden resolverse en los antípodos ópticas por métodos conocidos, por ejemplo mediante recristalización en un disolvente ópticamente activo, mediante cromatografía en adsorbentes quirales, por ejemplo cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) en acetilcelulosa, con la ayuda de microorganismos adecuados, mediante escisión con enzimas inmovilizadas específicas, a través de la formación de compuestos de inclusión, por ejemplo utilizando éteres corona quirales, en que solo un enantiómero está complejado, o por conversión en sales diastereoméricas, por ejemplo haciendo reaccionar un racemato de carácter básico del producto final con un ácido ópticamente activo, tal como un ácido carboxílico, por ejemplo alcanfor, ácido tartárico o málico, o ácido sulfónico, por ejemplo ácido canfosulfónico, y separando la mezcla de diastereómeros que se puede obtener de esta manera, por ejemplo, mediante cristalización fraccionada basada en sus diferentes solubilidades, para dar los diastereoisómeros, a partir de los cuales se puede liberar el enantiómero deseado mediante la acción de agentes adecuados, por ejemplo, agentes de carácter básico.

15 Diastereómeros o enantiómeros puros pueden obtenerse de acuerdo con la invención no solo separando mezclas de isómeros adecuadas, sino también mediante métodos de síntesis diastereoselectivos o enantioselectivos generalmente conocidos, por ejemplo, llevando a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención con materiales de partida de una estereoquímica adecuada.

20 N-óxidos se pueden preparar por reacción de un compuesto de la fórmula (I), (Ia) y (Ib) con un agente oxidante adecuado, por ejemplo el aducto de H₂O₂/urea en presencia de un anhídrido de ácido, p. ej., anhídrido trifluoroacético. Oxidaciones de este tipo son conocidas, por ejemplo, de J. Med. Chem., 32 (12), 2561-73, 1989 o

el documento WO 00/15615.

Es ventajoso aislar o sintetizar en cada caso el isómero biológicamente más eficaz, por ejemplo, enantiómero o diastereómero, o mezcla de isómeros, por ejemplo, mezcla de enantiómeros o mezcla de diastereómeros, si los componentes individuales tienen una actividad biológica diferente.

25 Los compuestos de fórmula (I), (Ia) y (Ib) y, cuando sea apropiado, los tautómeros de los mismos, en cada caso en forma libre o en forma de sal, también pueden obtenerse, si es apropiado, en forma de hidratos y/o pueden incluir otros disolventes, por ejemplo los que pueden haber sido utilizados para la cristalización de compuestos que están presentes en forma sólida.

30 Los compuestos de acuerdo con las siguientes tablas 1 a 11 que figuran a continuación pueden prepararse de acuerdo con los métodos descritos anteriormente. Los ejemplos que siguen pretenden ilustrar la invención y mostrar compuestos preferidos de fórmula (I), (Ia) y (Ib).

Tabla X: Esta tabla describe las 27 designaciones de los sustituyentes X.001 a X.027 para las fórmulas (Iaa), (Iab), (Iac), (Iad), (Iae) y (Iaf) que se describen a continuación de la Tabla X. En la tabla X, Et representa CH₂CH₃, CH₂Cyp representa

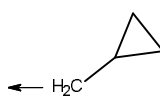
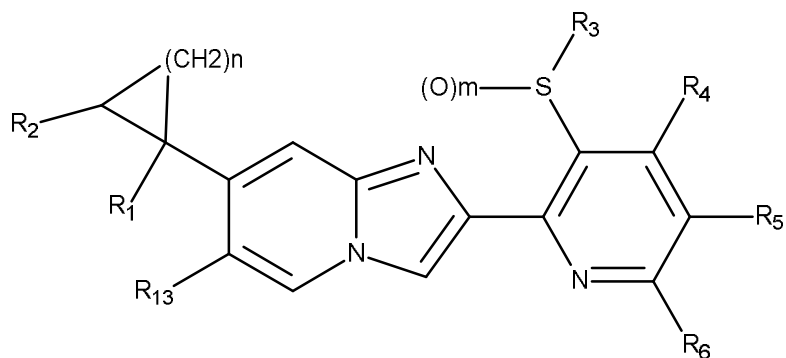
35  , en que la flecha representa el punto de unión al azufre.

Tabla X

Comp. N°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₁₃
X.001	H	H	Et	H	CF ₃	H	H
X.002	CN	H	Et	H	CF ₃	H	H
X.003	H	H	Et	H	H	H	H
X.004	CN	H	Et	H	H	H	H
X.005	H	H	Et	H	OCHF ₂	H	H

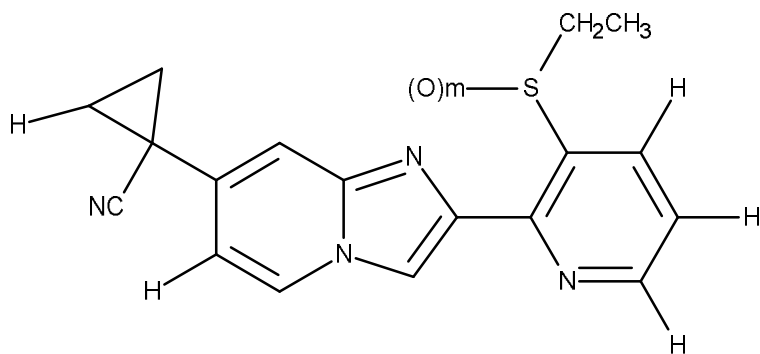
Comp. N°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₁₃
X.006	CN	H	Et	H	OCHF ₂	H	H
X.007	H	CN	Et	H	CF ₃	H	H
X.008	H	CN	Et	H	H	H	H
X.009	H	H	CH ₂ Cyp	H	CF ₃	H	H
X.010	CN	H	CH ₂ Cyp	H	CF ₃	H	H
X.011	H	H	CH ₂ Cyp	H	H	H	H
X.012	CN	H	CH ₂ Cyp	H	H	H	H
X.013	H	H	CH ₂ Cyp	H	OCHF ₂	H	H
X.014	CN	H	CH ₂ Cyp	H	OCHF ₂	H	H
X.015	H	CF ₃	Et	H	OCHF ₂	H	H
X.016	CF ₃	H	Et	H	OCHF ₂	H	H
X.017	H	CF ₃	Et	H	CF ₃	H	H
X.018	CF ₃	H	Et	H	CF ₃	H	H
X.019	H	CF ₃	Et	H	H	H	H
X.020	CF ₃	H	Et	H	H	H	H
X.021	CN	H	Et	H	4-(trifluorometil)- fenilo	H	H
X.022	CN	H	Et	H	5-cloro-2-pirimidilo	H	H
X.023	CN	H	Et	H	4-cloro-fenilo	H	H
X.024	CN	H	Et	H	2-pirimidilo	H	H
X.025	CN	H	Et	H	CF ₃	H	4-(trifluorometil)-2- piridilo
X.026	CN	H	Et	H	CF ₃	H	5-(trifluorometil)-3- piridilo
X.027	CN	H	Et	H	CF ₃	H	2-(trifluorometil)-4- piridilo

Tabla 1: Esta tabla describe los 27 compuestos 1.001 a 1.027 de la fórmula (Iaa):



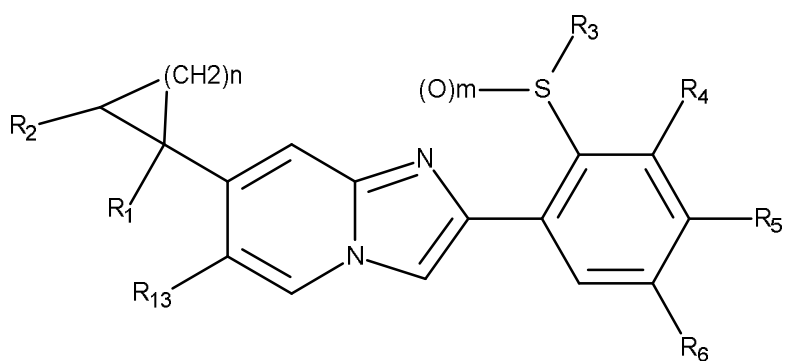
(Iaa)

en donde n es 1, m es 2 y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_{13} son como se definen en las líneas X.001-X.027 en la tabla X. Por ejemplo, el compuesto 1.004 tiene la siguiente estructura:



(1.004).

- 5 Tabla 2: Esta tabla describe los 27 compuestos 2.001 a 2.027 de la fórmula (Iab), en donde n es 1, m es 2 y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_{13} son como se definen en las líneas X.001-X.027 de la tabla X.



(Iab)

Tabla 3: Esta tabla describe los 27 compuestos 3.001 a 3.027 de la fórmula (Iac), en donde n es 1, m es 2 y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_{13} son como se definen en las líneas X.001-X.027 de la tabla X.

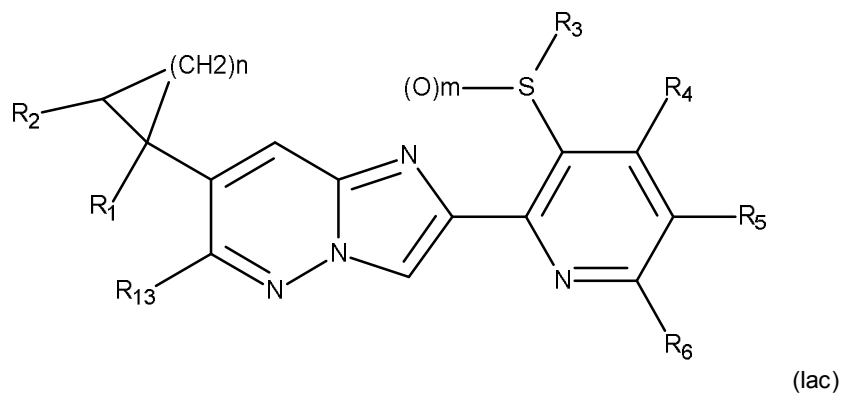
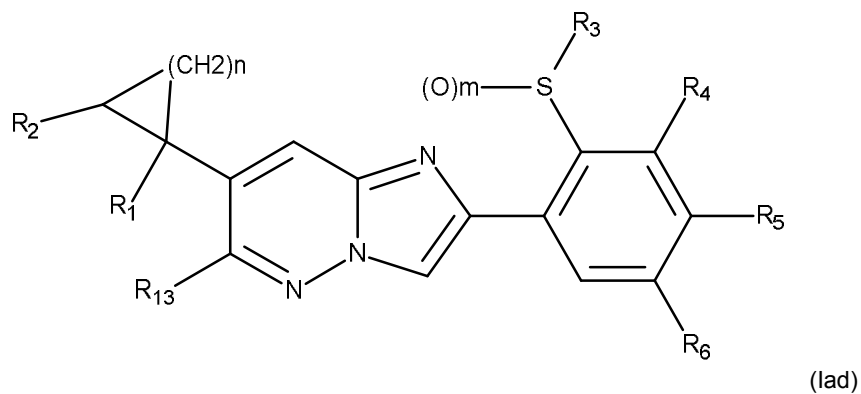


Tabla 4: Esta tabla describe los 27 compuestos 4.001 a 4.027 de la fórmula (Iac), en donde n es 1, m es 2 y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₁₃ son como se definen en las líneas X.001-X.027 de la tabla X.



- 5 **Tabla 5:** Esta tabla describe los 27 compuestos 5.001 a 5.027 de la fórmula (Iae), en donde n es 1, m es 2 y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₁₃ son como se definen en las líneas X.001-X.027 de la tabla X.

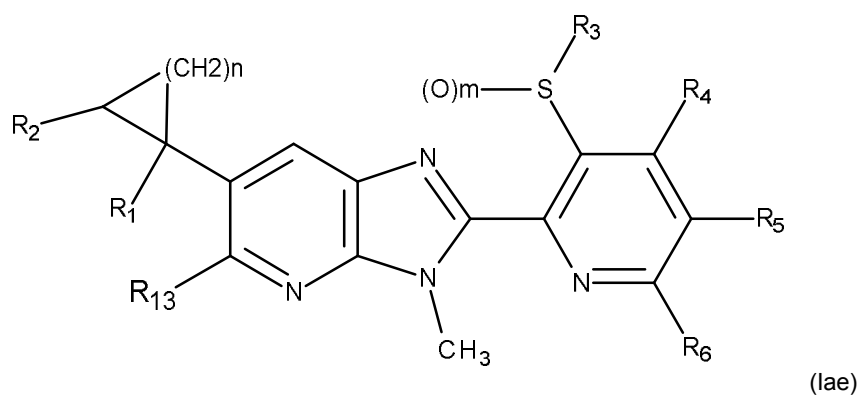


Tabla 6: Esta tabla describe los 27 compuestos 6.001 a 6.027 de la fórmula (Iaf), en donde n es 1, m es 2 y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₁₃ son como se definen en las líneas X.001-X.027 de la tabla X.

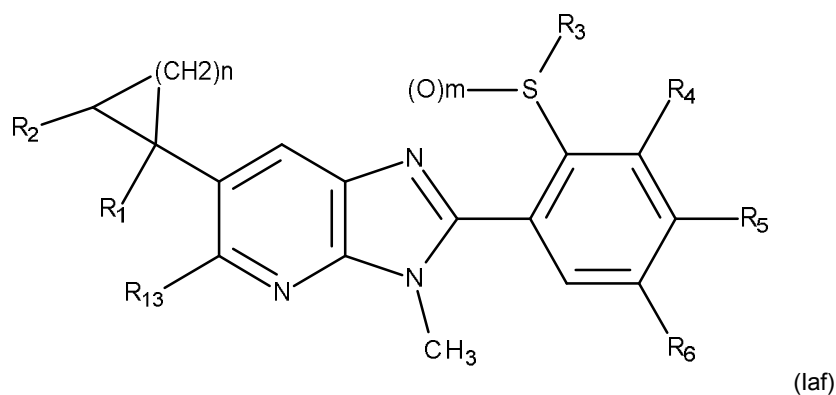
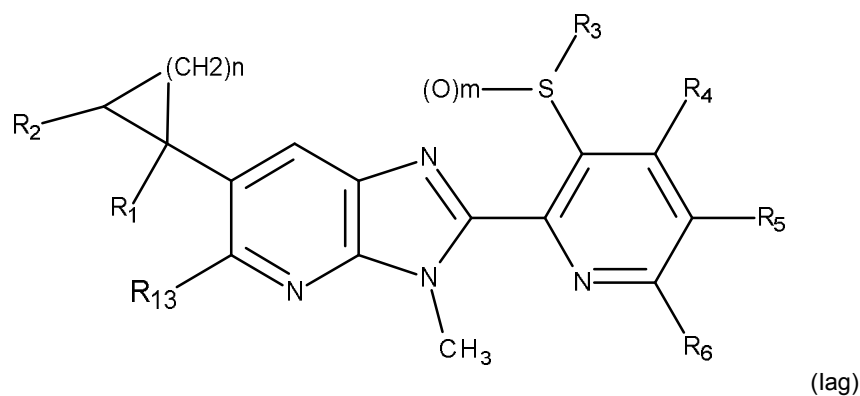
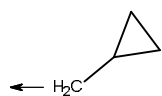


Tabla 7: Esta tabla describe los 27 compuestos 7.001 a 7.027 de la fórmula (laf), en donde n es 2, m es 2 y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₁₃ son como se definen en las líneas X.001-X.027 de la tabla X.



- 5 Tabla Y Esta tabla describe las 24 designaciones de los sustituyentes Y.001 a Y.024 para las fórmulas (lah), (lai), (laj) y (lak) que se describen después de la Tabla Y:

En la tabla Y, Et representa CH₂CH₃, CH₂Cyp representa



, en que la flecha representa el punto de unión al azufre.

Tabla Y

Comp. N°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
Y.001	H	H	Et	H	CF ₃	H
Y.002	CN	H	Et	H	CF ₃	H
Y.003	H	H	Et	H	H	H
Y.004	CN	H	Et	H	H	H
Y.005	H	H	Et	H	OCHF ₂	H

Comp. N°	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
Y.006	CN	H	Et	H	OCHF ₂	H
Y.007	H	CN	Et	H	CF ₃	H
Y.008	H	CN	Et	H	H	H
Y.009	H	H	CH ₂ Cyp	H	CF ₃	H
Y.010	CN	H	CH ₂ Cyp	H	CF ₃	H
Y.011	H	H	CH ₂ Cyp	H	H	H
Y.012	CN	H	CH ₂ Cyp	H	H	H
Y.013	H	H	CH ₂ Cyp	H	OCHF ₂	H
Y.014	CN	H	CH ₂ Cyp	H	OCHF ₂	H
Y.015	H	CF ₃	Et	H	OCHF ₂	H
Y.016	CF ₃	H	Et	H	OCHF ₂	H
Y.017	H	CF ₃	Et	H	CF ₃	H
Y.018	CF ₃	H	Et	H	CF ₃	H
Y.019	H	CF ₃	Et	H	H	H
Y.020	CF ₃	H	Et	H	H	H
Y.021	CN	H	Et	H	4-(trifluorometil)-fenilo	H
Y.022	CN	H	Et	H	5-cloro-2-pirimidilo	H
Y.023	CN	H	Et	H	4-cloro-fenilo	H
Y.024	CN	H	Et	H	2-pirimidilo	H

Tabla 8: Esta tabla describe los 24 compuestos 8.001 a 8.024 de la fórmula (Iah), en donde n es 1, m es 2 y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₆ son como se definen en las líneas Y.001-1.024 de la tabla Y.

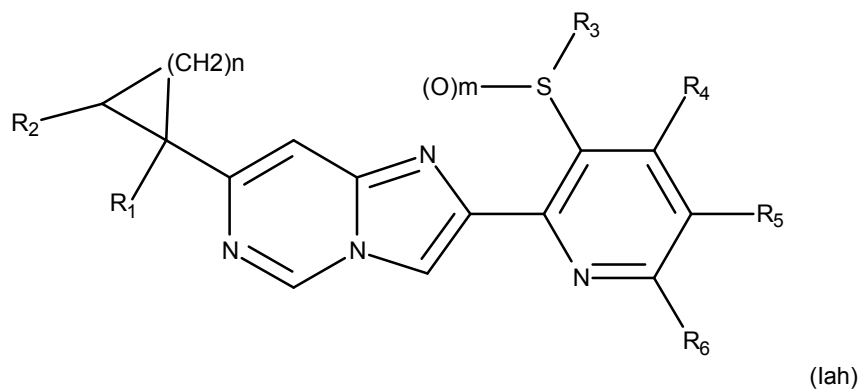
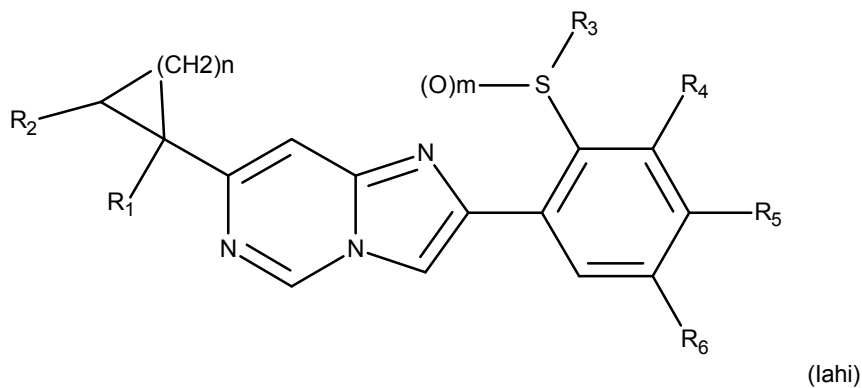


Tabla 9: Esta tabla describe los 24 compuestos 9.001 a 9.024 de la fórmula (lai), en donde n es 1, m es 2 y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₆ son como se definen en las líneas Y.001-Y.024 de la tabla Y.



5 **Tabla 10:** Esta tabla describe los 24 compuestos 10.001 a 10.024 de la fórmula (laj), en donde n es 1, m es 2 y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₆ son como se definen en las líneas Y.001-Y.024 de la tabla Y.

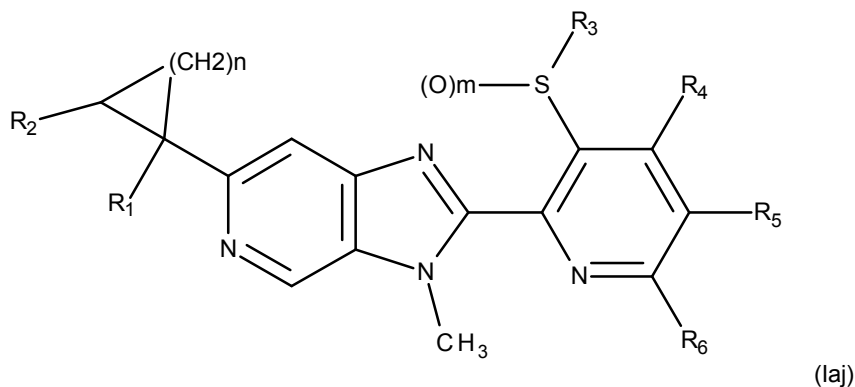
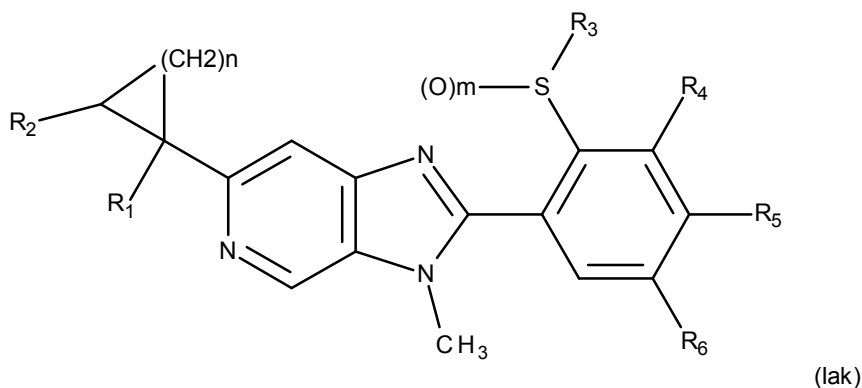


Tabla 11: Esta tabla describe los 24 compuestos 11.001 a 11.024 de la fórmula (lak), en donde n es 1, m es 2 y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₆ son como se definen en las líneas Y.001-Y.024 de la tabla Y.



10 **Tabla A1:**

Datos Físico-Químicos de Compuestos Preparados:

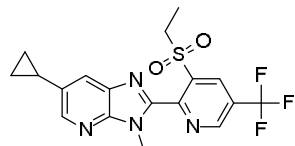
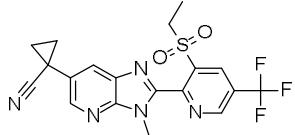
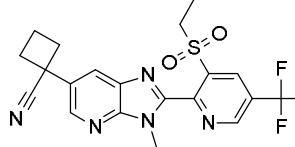
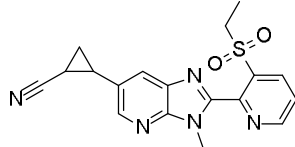
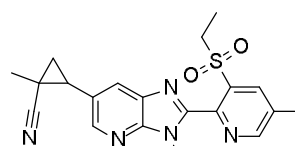
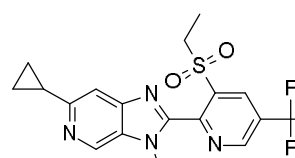
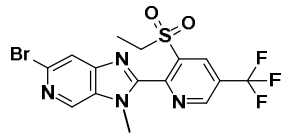
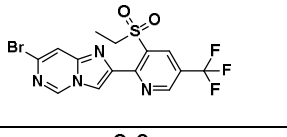
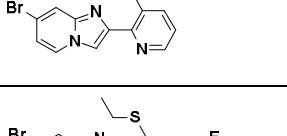
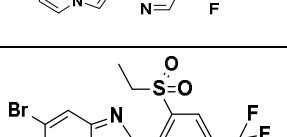
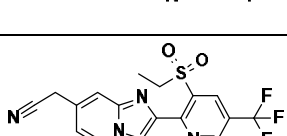
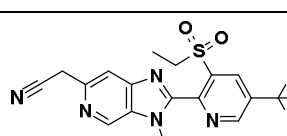
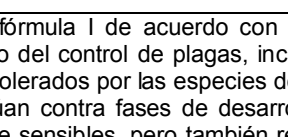
Ejemplo	Compuesto	Tiempo Ret. (min)	(M+H) Medido	Método	Pf °C
P1	 (Compuesto 5.001)	1,01	411	G	99-100
P2	 (Compuesto 5.002)	0,94	436	G	
P3	 (Compuesto 7.002)	0,98	450	G	
P4	 (Compuesto 5.007)	0,89	436	G	
P5	 (Compuesto 5.008)	0,91	436 (M+H-CH3)	G	224-225
P6	 (Compuesto 10.002)	0,68	411	G	179-180 °C

Tabla B: Datos físico-químicos de compuestos intermedios preparados de fórmula (II) y fórmula (III).

Entrada N°	Compuesto	Tiempo Ret. (min)	(M+H) Medido	Método	Pf °C
I-1		0,95	449/451	G	188-190°C
I-2		0,94	435/437	G	-
I-3		0,74	366/368	G	189-190°C
I-4		0,99	402/404	G	
I-5		0,99	434/436	G	187-188°C
I-6		0,84	395	G	229-230°C
I-7		0,81	410	G	169-170°C

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención son ingredientes activos valiosos como preventivos y/o curativos en el campo del control de plagas, incluso a bajas tasas de aplicación, que tienen un espectro biocida muy favorable y son bien tolerados por las especies de sangre caliente, peces y plantas. Los ingredientes activos de acuerdo con la invención actúan contra fases de desarrollo individuales o contra todas las fases de desarrollo de plagas de animales normalmente sensibles, pero también resistentes, tales como insectos o representantes del orden *Acarina*. La actividad insecticida o acaricida de los ingredientes activos de acuerdo con la invención puede manifestarse directamente, es decir, en la destrucción de las plagas, que tiene lugar inmediatamente o solo después de que haya transcurrido un tiempo, por ejemplo, durante la ecdisis, o indirectamente, por ejemplo, en una tasa de oviposición y/o incubación reducida.

Ejemplos de las plagas animales arriba mencionadas son:

del orden *Acarina*, por ejemplo,

Acalitus spp, *Aculus* spp, *Acaricalus* spp, *Aceria* spp, *Acarus* siro, *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia* spp, *Calipitimerus* spp., *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Dermatophagoides* spp, *Eotetranychus* spp, *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp, *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Olygonychus* spp, *Ornithodoros* spp., *Polyphagotarsonema latus*, *Panonychus* spp., *Phyllocoptura oleivora*, *Phytonemus* spp, *Polyphagotarsonemus* spp,

Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Steneotarsonemus spp, Tarsonemus spp. y Tetranychus spp.;

del orden *Anoplura*, por ejemplo,

Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Pemphigus spp. y Phylloxera spp.;

5 del orden *Coleoptera*, por ejemplo,

Agriotes spp., Amphimallon majale, Anomala orientalis, Anthonomus spp., Aphodius spp, Astylus atromaculatus, Ataenius spp, Atomaria linearis, Chaetocnema tibialis, Cerotoma spp, Conoderus spp, Cosmopolites spp., Cotinis nitida, Curculio spp., Cyclocephala spp, Dermestes spp., Diabrotica spp., Diloboderus abderus, Epilachna spp., Eremnus spp., Heteronychus arator, Hypothenemus hampei, Lagria vilosa, Leptinotarsa decemLineata, Lissorhoptrus spp., Liogenys spp, Maecolaspis spp, Maladera castanea, Megascelis spp, Meligethes aeneus, Melolontha spp., Myochrous armatus, Orycaephilus spp., Otiorhynchus spp., Phyllophaga spp, Phlyctinus spp., Popillia spp., Psylliodes spp., Rhyssomatus aubtilis, Rhizopertha spp., Scarabeidae, Sitophilus spp., Sitotroga spp., Somaticus spp, Sphenophorus spp, Sternechus subsignatus, Tenebrio spp., Tribolium spp. y Trogoderma spp.;

del orden *Diptera*, por ejemplo,

15 Aedes spp., Anopheles spp, Antherigona soccata, Bactrocea oleae, Bibio hortulanus, Bradysia spp, Calliphora erythrocephala, Ceratitis spp., Chrysomyia spp., Culex spp., Cuterebra spp., Dacus spp., Delia spp, Drosophila melanogaster, Fannia spp., Gastrophilus spp., Geomyza tripunctata, Glossina spp., Hypoderma spp., Hyppobosca spp., Liriomyza spp., Lucilia spp., Melanagromyza spp., Musca spp., Oestrus spp., Orseolia spp., Oscinella frit, Pegomyia hyoscyami, Phorbia spp., Rhagoletis spp, Rivelia quadrifasciata, Scatella spp, Sciara spp., Stomoxys spp., Tabanus spp., Tannia spp. y Tipula spp.;

20

del orden *Hemiptera*, por ejemplo,

Acanthocoris scabrator, Acrosternum spp, Adelphocoris lineolatus, Amblypelta nitida, Bathycoelia thalassina, Blissus spp, Cimex spp., Clavigralla tomentosicollis, Creontiades spp, Distantiella theobroma, Dichelops furcatus, Dysdercus spp., Edessa spp, Euschistus spp., Eurydema pulchrum, Eurygaster spp., Halyomorpha halys, Horcias nobillellus, Leptocoris spp., Lygus spp, Margarodes spp, Murgantia histrionic, Neomegalotomus spp, Nesidiocoris tenuis, Nezara spp., Nysius simulans, Oebalus insularis, Piesma spp., Piezodorus spp, Rhodnius spp., Sahlbergella singularis, Scaptocoris castanea, Scotinophara spp. , Thyanta spp , Triatoma spp., Vatica illudens;

25

Acyrtosium pisum, Adalges spp, Agalliana ensigera, Agonoscaena targionii, Aleurodicus spp, Aleurocanthus spp, Aleurolobus barodensis, Aleurothrixus floccosus, Aleyrodes brassicae, Amarasca biguttula, Amritodus atkinsoni, Aonidiella spp., Aphididae, Aphis spp., Aspidiotus spp., Aulacorthum solani, Bactericera cockerelli, Bemisia spp, Brachycaudus spp, Brevicoryne brassicae, Cacopsylla spp, Cavariella aegopodii Scop., Ceroplaster spp., Chrysomphalus aonidium, Chrysomphalus dictyospermi, Cicadella spp, Cofana spectra, Cryptomyzus spp, Cicadulina spp, Coccus hesperidum, Dalbulus maidis, Dialeurodes spp, Diaphorina citri, Diuraphis noxia, Dysaphis spp, Empoasca spp., Eriosoma larigerum, Erythroneura spp., Gascardia spp., Glycaspis brimblecombei, Hyadaphis pseudobrassicae, Hyalopterus spp, Hyperomyzus pallidus, Idioscopus clypealis, Jacobiasca lybica, Laodelphax spp., Lecanium comi, Lepidosaphes spp., Lopaphis erysimi, Lyogenys maidis, Macrosiphum spp., Mahanarva spp, Metcalfa pruinosa, Metopolophium dirhodum, Myndus crudus, Myzus spp., Neotoxoptera sp, Nephrotettix spp., Nilaparvata spp., Nippolachnus piri Mats, Odonaspis ruthae, Oregma lanigera Zehnter, Parabemisia myricae, Paratrioza cockerelli, Parlatoria spp., Pemphigus spp., Peregrinus maidis, Perkinsiella spp, Phorodon humuli, Phylloxera spp, Planococcus spp., Pseudaulacaspis spp., Pseudococcus spp., Pseudatomoscelis seriatus, Psylla spp., Pulvinaria aethiopica, Quadraspidiotus spp., Quesada gigas, Recilia dorsalis, Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoideus spp., Schizaphis spp., Sitobion spp., Sogatella furcifera, Spissistilus festinus, Taroophagus Proserpina, Toxoptera spp, Trialeurodes spp, Tridiscus sporoboli, Trionymus spp, Trioza erytrae , Unaspis citri, Zygina flammigera, Zyginidia scutellaris, ;

40

45 del orden *Hymenoptera*, por ejemplo,

Acromyrmex, Arge spp, Atta spp., Cephus spp., Diprion spp., Diprionidae, Gilpinia polytoma, Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Neodiprion spp., Pogonomyrmex spp, Slenopsis invicta, Solenopsis spp. y Vespa spp.;

del orden *Isoptera*, por ejemplo,

50 Coptotermes spp, Cornitermes cumulans, Incisitermes spp, Macrotermes spp, Mastotermes spp, Microtermes spp, Reticulitermes spp.; Solenopsis geminate

del orden *Lepidoptera*, por ejemplo,

- 5 Acleris spp., Adoxophyes spp., Aegeria spp., Agrotis spp., Alabama argillaceae, Amylois spp., Anticarsia gemmatalis, Archips spp., Argyrotaenia spp., Argyrotaenia spp., Autographa spp., Bucculatrix thurberiella, Busseola fusca, Cadra cautella, Carposina nipponensis, Chilo spp., Choristoneura spp., Chrysoteuchia topiaria, Clysia ambiguella, Cnaphalocrocis spp., Cnephasia spp., Cochylis spp., Coleophora spp., Colias lesbia, Cosmophila flava, Crambus spp., Crocidolomia binotalis, Cryptophlebia leucotreta, Cydalima perspectalis, Cydia spp., Diaphania perspectalis, Diatraea spp., Diparopsis castanea, Earias spp., Eldana saccharina, Ephestia spp., Epinotia spp., Estigmene acrea, Etiella zinckenella, Eucosma spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Feltia jaculiferia, Grapholita spp., Hedyia nubiferana, Heliothis spp., Hellula undalis, Herpetogramma spp., Hyphantria cunea, Keiferia lycopersicella, Lasmopalpus lignosellus, Leucoptera scitella, Lithocollethis spp., Lobesia botrana, Loxostege bifidalis, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma spp., Mamestra brassicae, Manduca sexta, Mythimna spp., Noctua spp., Operophtera spp., Orniodes indica, Ostrinia nubilalis, Pammene spp., Pandemis spp., Panolis flammea, Papaipema nebris, Pectinophora gossypiella, Perileucoptera coffeella, Pseudaletia unipuncta, Phthorimaea operculella, Pieris rapae, Pieris spp., Plutella xylostella, Prays spp., Pseudoplusia spp., Rachiplusia nu, Richia albicosta, Scirpophaga spp., Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Sylepta derogate, Synanthedon spp., Thaumetopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni, Tuta absoluta, y Yponomeuta spp.;

del orden de los *malófagos*, por ejemplo,

Damalinea spp. y Trichodectes spp.;

del orden *Orthoptera*, por ejemplo,

- 20 Blatta spp., Blattella spp., Gryllotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Neocurtilla hexadactyla, Periplaneta spp., Scapteriscus spp., y Schistocerca spp.;

del orden *Psocoptera*, por ejemplo,

Liposcelis spp.;

del orden *Siphonaptera*, por ejemplo,

- 25 Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp. y Xenopsylla cheopis;

del orden de los tisanópteros, por ejemplo,

Calliothrips phaseoli, Frankliniella spp., Heliothrips spp., Hercinothrips spp., Parthenothrips spp., Scirtothrips aurantii, Sericothrips variabilis, Taeniothrips spp., Thrips spp.;

del orden *Thysanura*, por ejemplo, Lepisma saccharina.

- 30 Los ingredientes activos de acuerdo con la invención pueden utilizarse para controlar, es decir, contener o destruir plagas del tipo arriba mencionado que se manifiestan particularmente en plantas, especialmente en plantas útiles y ornamentales en agricultura, en horticultura y en bosques, o en órganos, tales como frutos, flores, follaje, tallos, tubérculos o raíces de dichas plantas y, en algunos casos, incluso los órganos de las plantas que se forman posteriormente se mantienen protegidos contra estas plagas.

- 35 Los cultivos diana adecuados son, en particular, cereales tales como trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz o sorgo; remolacha tal como remolacha azucarera o forrajera; fruta, por ejemplo, fruta pomácea, fruta con hueso o bayas, tal como manzanas, peras, ciruelas, melocotones, almendras, cerezas o bayas, por ejemplo, fresas, frambuesas o moras; cultivos leguminosos tales como alubias, lentejas, guisantes o soja; cultivos oleosos tales como colza oleaginosa, mostaza, amapolas, aceitunas, girasoles, coco, ricino, cacao o cacahuete; cucurbitáceas tales como calabazas, pepinos o melones; plantas de fibra tales como algodón, lino, cáñamo o yute; frutos cítricos tales como naranjas, limones, pomelos o tangerinas; hortalizas tales como espinaca, lechuga, espárrago, coles, zanahorias, cebollas, tomates, patatas o pimientos morrones; Lauráceas tales como aguacate, canela o alcanfor; y también tabaco, nueces, café, berenjenas, caña de azúcar, té, pimienta, vid, lúpulos, la familia de los plátanos, plantas productoras de látex y ornamentales.

- 45 Los ingredientes activos de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para controlar Aphis craccivora, Diabrotica balteata, Heliothis virescens, Myzus persicae, Plutella xylostella y Spodoptera littoralis en cultivos de algodón, hortalizas, maíz, arroz y soja. Los ingredientes activos de acuerdo con la invención además son especialmente adecuados para controlar Mamestra (preferiblemente en hortalizas), Cydia pomonella (preferiblemente en manzanas), Empoasca (preferiblemente en hortalizas, viñas), Leptinotarsa (preferiblemente en patatas) y Chilo suppressalis (preferiblemente en arroz).

En un aspecto adicional, la invención también puede referirse a un método para controlar el daño a la planta y a sus partes por nematodos fitoparásitos (nematodos endoparasítico, semiendoparasíticos y ectoparasíticos), especialmente nematodos fitoparásitos tales como nematodos de nudo de la raíz, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, *Meloidogyne arenaria* y otras especies de *Meloidogyne*; nematodos formadores de quistes, *Globodera rostochiensis* y otras especies de *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii* y otras especies de *Heterodera*; nematodos de la vesícula biliar, especies de *Anguina*; Nematodos del tallo y foliares, especies de *Aphelenchoides*; nematodos sting, *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nematodos del pino, *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de *Bursaphelenchus*; nematodos de anillo, especies de *Criconema*, especies de *Criconemella*, especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconema*; nematodos del tallo y del bulbo, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otras especies de *Ditylenchus*; nematodos de perlas, especies de *Dolichodorus*; nematodos espirales, *Helicotylenchus multicinctus* y otras especies de *Helicotylenchus*; nematodos de la vaina y de la vaina cuticular, especies de *Hemicycliophora* y especies de *Hemicriconemoides*; especies de *Hirshmanniella*; nematodos de lanza, especies de *Hoploaimus*; falsos nematodos del nudo de la raíz, especies de *Nacobbus*; nematodos de aguja, *Longidorus elongatus* y otras especies de *Longidorus*; nematodos pin, especies de *Pratylenchus*; nematodos de la lesión, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de *Pratylenchus*; nematodos barrenadores, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nematodos reniformes, *Rotylenchus robustus*, *Rotylenchus reniformis* y otras especies de *Rotylenchus*; especies de *Scutellonema*; nematodos de raíz rechoncha, *Trichodorus primitivus* y otras especies de *Trichodorus*, especies de *Paratrichodorus*; nematodos dobles, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tylenchorhynchus*; nematodos de cítricos, especies de *Tylenchulus*; nematodos daga, especies de *Xiphinema*; y otras especies de nematodos parásitos de plantas, tales como *Subanguina* spp., *Hypsoperine* spp., *Macroposthonia* spp., *Melinius* spp., *Punctodera* spp., y *Quinisulcius* spp.

Los compuestos de la invención también pueden tener actividad contra los moluscos. Ejemplos de los cuales incluyen, por ejemplo, *Ampullariidae*; *Arion* (*A. ater*, *A. circumscriptus*, *A. hortensis*, *A. rufus*); *Bradybaenidae* (*Bradybaena fruticum*); *Cepaea* (*C. hortensis*, *C. nemoralis*); *Ochlodina*; *Deroceras* (*D. agrestis*, *D. empiricum*, *D. laeve*, *D. reticulatum*); *Discus* (*D. rotundatus*); *Euomphalia*; *Galba* (*G. trunculata*); *Helicella* (*H. itala*, *H. obvia*); *Helicidae* *Helicigona arbustorum*); *Helicodiscus*; *Helix* (*H. aperta*); *Limax* (*L. cinereoniger*, *L. flavus*, *L. marginatus*, *L. maximus*, *L. tenellus*); *Lymnaea*; *Milax* (*M. gagates*, *M. marginatus*, *M. sowerbyi*); *Opeas*; *Pomacea* (*P. canaliculata*); *Vallonia* y *Zanitoides*.

El término "cultivos" debe entenderse que incluye también plantas de cultivo que se han transformado de este modo mediante el uso de técnicas de ADN recombinante que son capaces de sintetizar una o más toxinas de acción selectiva, tales como las conocidas, por ejemplo, a partir de bacterias productoras de toxinas, especialmente las del género *Bacillus*.

Las toxinas que pueden ser expresadas por tales plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, proteínas insecticidas, por ejemplo, proteínas insecticidas de *Bacillus cereus* o *Bacillus popilliae*; o proteínas insecticidas de *Bacillus thuringiensis* tales como δ -endotoxinas, p. ej., *Cry1Ab*, *Cry1Ac*, *Cry1F*, *Cry1Fa2*, *Cry2Ab*, *Cry3A*, *Cry3Bb1* o *Cry9C*, o proteínas insecticidas vegetativas (*Vip*), p. ej., *Vip1*, *Vip2*, *Vip3* o *Vip3A*; o proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nematodos, por ejemplo, *Photobhabdus* spp. o *Xenorhabdus* spp., tales como *Photobhabdus luminescens*, *Xenorhabdus nematophilus*; toxinas producidas por animales tales como toxinas de escorpiones, toxinas de arácnidos, toxinas de avispa y otras neurotoxinas específicas de insectos; toxinas producidas por hongos tales como toxinas de estreptomicetos, lectinas vegetales tales como lectinas de guisantes, lectinas de cebada o lectinas de la campanilla de invierno; aglutininas; inhibidores de proteinasas tales como inhibidores de la tripsina, inhibidores de la serina proteasa, inhibidores de la patatina, cistatina, papaína; proteínas que inactivan ribosomas (RIP) tales como ricina, RIP del maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas que participan en el metabolismo de esteroides tales como 3-hidroxiesteroxidasa, ecdiesteroido-UDP-glicosil-transferasa, colesterol-oxidasas, inhibidores de la ecdisona, HMG-COA-reductasa, bloqueadores de los canales iónicos tales como los bloqueadores de los canales de sodio o calcio, esterasa de la hormona juvenil, receptores de hormonas diuréticas, estilbeno-sintasa, bibencilo-sintasa, quitinasas y glucanasas.

En el contexto de la presente invención, debe entenderse por δ -endotoxinas, por ejemplo, *Cry1Ab*, *Cry1Ac*, *Cry1F*, *Cry1Fa2*, *Cry2Ab*, *Cry3A*, *Cry3Bb1* o *Cry9C*, o proteínas insecticidas vegetativas (*Vip*), por ejemplo *Vip1*, *Vip2*, *Vip3* o *Vip3A*, expresamente también toxinas híbridas, toxinas truncadas y toxinas modificadas. Las toxinas híbridas se producen de manera recombinante mediante una nueva combinación de diferentes dominios de estas proteínas (remítase, por ejemplo, a WO 02/15701). Se conocen toxinas truncadas, por ejemplo, una toxina *Cry1Ab* truncada. En el caso de las toxinas modificadas, se reemplazan uno o más aminoácidos de la toxina de origen natural. En tales reemplazos de aminoácidos preferiblemente se insertan secuencias de reconocimiento de proteasas no presentes de forma natural en la toxina, tal como, por ejemplo, en el caso de *Cry3A055*, una secuencia de reconocimiento de catepsina-G se inserta en una toxina *Cry3A* (véase el documento WO 03/018810).

Ejemplos de tales toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, EP-A-0 427 529, EP-A-451 878 y WO 03/052073.

Los procesos para preparar estas plantas transgénicas son generalmente conocidos por los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas previamente. Los ácidos desoxirribonucleicos de tipo CryI y su preparación se describen, por ejemplo, en WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 y WO 90/13651.

La toxina contenida en las plantas transgénicas confiere a las plantas tolerancia a insectos dañinos. Insectos de este tipo pueden aparecer en cualquier grupo taxonómico de insectos, pero habitualmente se encuentran especialmente en los escarabajos (coleópteros), insectos de dos alas (dípteros) y polillas (lepidópteros).

Existe constancia de plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican resistencia a insecticidas y expresan una o más toxinas, y algunas de ellas se pueden adquirir de proveedores comerciales. Algunos ejemplos de estas plantas son: YieldGard® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry1 Ab); YieldGard Rootworm® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry3Bb1); YieldGard Plus® (variedad de maíz que expresa un Cry1 Ab y una toxina Cry3Bb1); Starlink®(variedad de maíz que expresa una toxina Cry9C); Herculex I ®(variedad de maíz que expresa una toxina Cry1 Fa2 y la enzima fosfotricina N-acetiltransferasa (PAT) para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio); NuCOTN 33B® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard I® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard II® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac y Cry2Ab); VipCot® (variedad de algodón que expresa una toxina Vip3A y Cry1 Ab); NewLeaf® (variedad de patata que expresa una toxina Cry3A); NatureGard®, Agrisure® GT Advantage (rasgo tolerante al glifosato GA21), Agrisure® CB Advantage (rasgo del taladrador del maíz Bt11 (CB)) y Protecta®.

Otros ejemplos de tales cultivos transgénicos son:

1. **Maíz Bt11** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* modificado genéticamente que se ha vuelto resistente al ataque del gusano barrenador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) mediante la expresión transgénica de una toxina Cry1Ab truncada. El maíz Bt11 también expresa transgénicamente la enzima PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

2. **Maíz Bt176** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* modificado genéticamente que se ha vuelto resistente al ataque del gusano barrenador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) mediante la expresión transgénica de una toxina Cry1Ab. El maíz Bt176 también expresa transgénicamente la enzima PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

3. **Maíz MIR604** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Consiste en maíz que se ha modificado para que sea resistente a insectos mediante la expresión transgénica de una toxina Cry3A modificada. Esta toxina es Cry3A055 modificada mediante la inserción de una secuencia de reconocimiento de la proteasa catepsina G. La preparación de estas plantas de maíz transgénicas se describe en el documento WO 03/018810.

4. **Maíz MON 863** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/DE/02/9. MON 863 expresa una toxina Cry3Bb1 y tiene resistencia a determinados insectos coleópteros.

5. **Algodón IPC 531** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/ES/96/02.

6. **Maíz 1507** de Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Bruselas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. Consiste en maíz modificado genéticamente para que exprese la proteína Cry1F, con el fin de obtener resistencia a determinados insectos lepidópteros, y para que exprese la proteína PAT, con el fin de lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

7. **Maíz NK603 × MON 810** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/GB/02/M3/03. Consiste en variedades de maíz híbridas cultivadas de forma convencional mediante el cruce de las variedades modificadas genéticamente NK603 y MON 810. El maíz NK603 × MON 810 expresa transgénicamente la proteína CP4 EPSPS, obtenida de la cepa CP4 de *Agrobacterium sp.*, la cual confiere tolerancia al herbicida Roundup® (contiene glifosato), y también expresa una toxina Cry1Ab obtenida a partir de *Bacillus thuringiensis subsp. kurstaki*, la cual proporciona tolerancia a determinados lepidópteros, incluido el barrenador del maíz europeo.

Cultivos transgénicos de plantas resistentes a los insectos se describen también en BATS (Centro para la Bioseguridad y Sustentabilidad, Centro de BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basilea, Suiza) Informe 2003, (<http://bats.ch>)

5 Se debe sobreentender que el término "cultivos" también incluye plantas cultivadas que han sido transformadas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante de tal forma que son capaces de sintetizar sustancias antipatógenas que tienen una acción selectiva, tales como, por ejemplo, las denominadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (PRP, véase, por ejemplo, el documento EP-A-0 392 225). Ejemplos de estas sustancias antipatógenas y de plantas transgénicas capaces de sintetizar estas sustancias antipatógenas se conocen, por ejemplo, de los documentos EP-A-0 392 225, WO 95/33818 y EP-A-0 353 191. Los expertos en la técnica generalmente conocen los métodos para producir tales plantas transgénicas y estos se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente.

10 Los cultivos también pueden modificarse para potenciar la resistencia a patógenos fúngicos (por ejemplo, Fusarium, Antracnosis o Fitoftora), bacterianos (por ejemplo, Pseudomonas) o virales (por ejemplo, virus del arrollamiento de la patata, virus de la mancha del tomate, virus del mosaico del pepino).

Los cultivos también incluyen aquellos que tienen una resistencia potenciada a los nematodos tal como el nematodo del quiste de la soja.

15 Los cultivos que son tolerantes al estrés abiótico incluyen aquellos que tienen tolerancia mejorada a la sequía, alto contenido de sal, alta temperatura, frío, helada o radiación de luz, por ejemplo, a través de la expresión de NF-YB u otras proteínas conocidas en la técnica.

20 Sustancias antipatógenas que pueden ser expresadas por tales plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, bloqueadores de canales de iones, tales como bloqueadores de canales de sodio y calcio, por ejemplo, las toxinas víricas KP1, KP4 o KP6; estilbeno-sintasas; bibencil-sintasas; quitinasas; glucanasas; las denominadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (PRP; véase, por ejemplo, el documento EP-A-0 392 225); sustancias antipatógenas producidas por microorganismos, por ejemplo, antibióticos peptídicos o antibióticos heterocíclicos (véase, por ejemplo, el documento WO 95/33818) o factores proteicos o polipeptídicos implicados en la defensa de la planta contra patógenos (los denominados "genes de resistencia a enfermedades de plantas", tal como se describe en el documento WO 25 03/000906).

Otras áreas de uso de las composiciones de acuerdo con la invención son la protección de productos almacenados y entornos de almacenamiento y la protección de materias primas, tales como madera, textiles, revestimientos de pisos o edificios, y también en el sector de la higiene, especialmente la protección de seres humanos, animales domésticos y ganadería productiva contra plagas del tipo mencionado.

30 La presente invención también proporciona un método para controlar plagas (tales como mosquitos y otros vectores de enfermedades, véase también http://www.who.int/malaria/vector_control/irs/en/). En una realización, el método para controlar plagas comprende aplicar las composiciones de la invención a las plagas diana, a su locus o a una superficie o sustrato con brocha, con rodillo, mediante pulverización, difusión o inmersión. A modo de ejemplo, se contempla mediante el método de la invención una aplicación (pulverización residual de interiores) de una superficie tal como una superficie de pared, techo o piso. En otra realización, se contempla la aplicación de dichas composiciones a un sustrato tal como un material de tipo tela o no tejido en forma de (o que puede emplearse para elaborar) mallas, ropa, ropa de cama, cortinas y tiendas de campaña. Un objeto adicional de la invención es, por lo tanto, un sustrato seleccionado de material no tejido y tejido que comprende una composición que contiene una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula I.

40 En una realización, el método para controlar plagas de este tipo comprende aplicar una cantidad plaguicidamente efectiva de las composiciones de la invención a las plagas diana, a su locus, o a una superficie o sustrato para proporcionar una actividad plaguicida residual efectiva sobre la superficie o sustrato. Dicha aplicación se puede realizar mediante brocha, rodillo, pulverización, dispersión o inmersión de la composición plaguicida de la invención. A modo de ejemplo, el método de la invención contempla una aplicación de IRS de una superficie tal como una pared, techo o superficie del suelo, con el fin de proporcionar actividad plaguicida residual efectiva sobre la superficie. En otra realización, se contempla la aplicación de dichas composiciones para el control residual de plagas en un sustrato tal como un material de tipo tejido en forma de (o que puede emplearse para elaborar) mallas, ropa, ropa de cama, cortinas y tiendas de campaña.

50 Los sustratos, incluidos los materiales tela no tejida, tejidos o mallas, que se han de tratar pueden estar hechos de fibras naturales tales como algodón, rafia, yute, lino, sisal, arpillera o lana, o fibras sintéticas tales como poliamida, poliéster, polipropileno, poliácilonitrilo o similares. Los poliésteres son particularmente adecuados. Los métodos de tratamiento de textiles son conocidos, p. ej., el documento WO 2008/151984, WO 2003/034823, US 5631072, WO 2005/064072,

WO 2006/128870, EP 1724392, WO 2005/113886 o WO 2007/090739.

Otras áreas de uso de las composiciones de acuerdo con la invención son el campo de la inyección de árboles/tratamiento de troncos para todos los árboles ornamentales, así como todo tipo de árboles de frutos secos y frutales.

- 5 En el campo de la inyección de árboles/tratamiento de troncos, los compuestos de acuerdo con la presente invención son especialmente adecuados para combatir los insectos barrenadores de la madera del orden *Lepidoptera*, tal como se menciona anteriormente, y del orden *Coleoptera*, especialmente para combatir los barrenadores de la madera que figuran en las siguientes tablas A y B:

Tabla A. Ejemplos de barrenadores de la madera exóticos importantes desde un punto de vista económico.

Familia	Especie	Huésped o Cultivo Infestado
Buprestidae	<i>Agrilus planipennis</i>	Fresno
Cerambycidae	<i>Anoplura glabripennis</i>	Maderas duras
Scolytidae	<i>Xylosandrus crassiusculus</i>	Maderas duras
	<i>X. mutilatus</i>	Maderas duras
	<i>Tomicus piniperda</i>	Coníferas

Tabla A. Ejemplos de barrenadores de la madera nativos importantes desde un punto de vista económico.

Familia	Especie	Huésped o Cultivo Infestado
Buprestidae	<i>Agrilus anxius</i>	Abedul
	<i>Agrilus politus</i>	Sauce, Arce
	<i>Agrilus sayi</i>	Arrayán, Helecho
	<i>Agrilus vittaticollis</i>	Manzana, Pera, Arándano rojo, Amelanchier, Espino blanco
	<i>Chrysobothris femorata</i>	Manzana, Albaricoque, Haya, Arce negundo, Cereza, Castaña, Grosella, Olmo, Espino blanco, Almez, Nogal americano, Castaño de Indias, Tilo, Arce, Fresno de Montaña, Roble, Pecán, Pera, Melocotón, Caqui, Ciruela, Álamo, Membrillo, Ciclamor, Amelanchier, Sicómoro, Nuez, Sauce
	<i>Texania campestris</i>	Tilo, Haya, Arce, Roble, Sicómoro, Sauce, Chopo amarillo,
Cerambycidae	<i>Goes pulverulentus</i>	Haya, Olmo, Roble rojo, Roble negro, Roble cereza, Roble de agua, Sicómoro
	<i>Goes tigrinus</i>	Roble
	<i>Neoclytus acuminatus</i>	Fresno, Nogal americano, Roble, Nogal, Abedul, Haya, Arce, Carpe lupulino del este, Cornejo, Caqui, Ciclamor, Acebo, Almez, Falsa Acacia, Acacia de tres espinas, Álamo amarillo, Castaño, Naranja de Luisiana, Sassafras, Lila, Caoba de la montaña, Peral, Cerezo, Ciruelo, Melocotonero, Manzano, Olmo, Tilo americano, Liquidámbar

Familia	Especie	Huésped o Cultivo Infestado
	<i>Neoptychodes trilineatus</i>	Higuera, Aliso, Morera, Sauce, Almez
	<i>Oberea ocellata</i>	Zumaque, Manzano, Melocotonero, Ciruelo, Peral, Grosella, Mora
	<i>Oberea tripunctata</i>	Cornejo, Vibumum, Olmo, Oxidandro, Arándano azul, Rododendro, Azaleas, Laurel, Álamo, Sauce, Mora
	<i>Oncideres cingulata</i>	Nogal americano, Pecán, Caqui, Olmo, Oxidandro, Tilo, Acacia de tres espinas, Cornejo, Eucalipto, Roble, Almez americano, Arce, Frutales
	<i>Saperda calcarata</i>	Chopo
	<i>Strophiona nitens</i>	Castaño, Roble, Nogal americano, Nogal, Abedul, Arce
Scolytidae	<i>Corthylus columbianus</i>	Arce, Roble, Chopo amarillo, Haya, Acer negundo, Sicomoro, Abedul, Tilo, Castaño, Olmo
	<i>Dendroctonus frontalis</i>	Pino
	<i>Dryocoetes betulae</i>	Abedul, Liquidámbar, Cerezo salvaje, Haya, Peral
	<i>Monarthrum fasciatum</i>	Roble, Arce, Abedul, Castaño, Liquidámbar, Tupelo, Álamo, Nogal americano, Mimosa, Manzano, Melocotonero, Pino
	<i>Phloeotribus liminaris</i>	Melocotonero, Cerezo, Ciruelo, Cerezo negra, Olmo, Mora, Fresno de montaña
	<i>Pseudopityophthorus pruinosus</i>	Roble, Haya Americana, Cerezo negra, Ciruelo Chickasaw, Castaño, Arce, Nogal americano, Carpes, Carpe lupulino
Sesiidae	<i>Paranthrene simulans</i>	Roble, Castaño americano
	<i>Sannina uroceriformis</i>	Caqui
	<i>Synanthedon exitiosa</i>	Melocotonero, Ciruelo, Nectarino, Cerezo, Albaricoquero, Almendro, Cerezo negro
	<i>Synanthedon pictipes</i>	Melocotonero, Ciruelo, Cerezo, Haya, Cerezo negro
	<i>Synanthedon rubrofascia</i>	Nyssa
	<i>Synanthedon scitula</i>	Cornejo, Pecan, Nogal americano, Roble, Castaño, Haya, Abedul, Cerezo negro, Olmo, Fresno de montaña, Vibumum, Sauce, Manzano, Níspero, Ninebark, Arrayán
	<i>Vitacea polistiformis</i>	Vid

En el sector de la higiene, las composiciones de acuerdo con la invención son activas contra ectoparásitos tales como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, ácaros de cosechas, moscas (picadoras y chupadoras), larvas de moscas parasitarias, piojos, piojos de pelo, piojos de aves y pulgas.

Ejemplos de parásitos de este tipo son:

- 5 Del orden Anoplurida: *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp. y *Pthirus* spp., *Solenopotes* spp..
- Del orden Mallophagida: *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Wemeckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp. y *Felicola* spp..
- 10 Del orden *Diptera* y los subórdenes *Nematocera* y *Brachycera*, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp. y *Melophaga* spp..
- 15 Del orden Siphonaptera, por ejemplo, *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..
- Del orden Heteroptera, por ejemplo, *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..
- Del orden Blattaria, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica* y *Supella* spp..
- 20 De la subclase Acaria (Acarida) y de los órdenes Meta- y Meso-stigmata, por ejemplo *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp. y *Varroa* spp..
- De los órdenes 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..
- 25 Las composiciones de acuerdo con la invención también son adecuadas para la protección contra la infestación de insectos en el caso de materiales tales como madera, textiles, plásticos, adhesivos, pegamentos, pinturas, papel y cartulina, cuero, revestimientos de suelos y edificios.
- 30 Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden utilizar, por ejemplo, contra las siguientes plagas: escarabajos, tales como *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinuspecticomis*, *Dendrobium pertinex*, *Emobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthesrugicollis*, *Xyleborus spec.*, *Tryptodendron spec.*, *Apate monachus*, *Bostrychus capucinus*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.* y *Dinoderus minutus*, y también himenópteros tales como *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus* y *Urocerus augur*, y termitas, tales como *Kaloterms flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis* y *Coptotermes formosanus*, y colas de cerdas tales como *Lepisma saccharina*.
- 35 Por lo tanto, la invención también se refiere a composiciones plaguicidas tales como concentrados emulsionables, concentrados en suspensión, microemulsiones, aceites dispersables, soluciones que se pueden diluir o pulverizar directamente, pastas untables, emulsiones diluidas, polvos solubles, polvos dispersables, polvos humectables, polvos finos, gránulos o encapsulaciones en sustancias poliméricas que comprenden, al menos, uno de los principios activos de acuerdo con la invención y que se seleccionarán de modo que se ajusten a los objetivos previstos y las circunstancias predominantes.
- 40 En estas composiciones, el ingrediente activo se emplea en forma pura, un principio activo sólido, por ejemplo, con un tamaño de partícula específico o, preferentemente, junto con, al menos, uno de los auxiliares utilizados de manera convencional en la técnica de la formulación tales como diluyentes, por ejemplo, disolventes o portadores sólidos, o tales como compuestos tensioactivos (surfactantes).
- 45

Algunos ejemplos de disolventes adecuados son: hidrocarburos aromáticos no hidrogenados o parcialmente hidrogenados, preferentemente las fracciones de C₈ a C₁₂ de alquilbencenos, tales como mezclas de xileno, naftaleno alquilado o tetrahidronaftaleno, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como parafinas o ciclohexano, alcoholes

tales como etanol, propanol o butanol, glicoles y sus éteres y ésteres tales como propilenglicol, éter dipropilenglicólico, etilenglicol o éter monometílico del etilenglicol o éter monoetílico del etilenglicol, cetonas, tales como ciclohexanona, isoforona o alcohol diacetónico, disolventes polares fuertes, tales como N-metilpirrolid-2-ona, sulfóxido de dimetilo o N,N-dimetilformamida, agua, aceites vegetales epoxidados o no epoxidados, tales como aceites de colza, ricino, coco o soja y silicona epoxidados o no epoxidados.

Soportes sólidos que se utilizan, por ejemplo, para polvos espolvoreables y polvos dispersables son, por regla general, minerales naturales triturados tales como calcita, talco, caolín, montmorillonita o atapulgita. Para mejorar las propiedades físicas, también es posible añadir sílices altamente dispersas o polímeros absorbentes altamente dispersos. Soportes adsorbentes adecuados para gránulos son tipos porosos, tales como piedra pómez, arena de ladrillo, sepiolita o bentonita, y materiales de soporte no absorbentes adecuados son calcita o arena. Además, puede utilizarse un gran número de materiales granulados de naturaleza inorgánica u orgánica, en particular dolomita o residuos vegetales pulverizados.

Los compuestos tensioactivos adecuados son, dependiendo del tipo de principio activo que se desee formular, surfactantes o mezclas de surfactantes no iónicos, catiónicos y/o aniónicos que tienen buenas propiedades emulsionantes, dispersantes y humectantes. Los surfactantes que se mencionan a continuación deben considerarse solamente como ejemplos; en la bibliografía relevante se describe un gran número de surfactantes adicionales que se utilizan convencionalmente en la técnica de la formulación y que son adecuados de acuerdo con la invención.

Surfactantes no iónicos adecuados son, especialmente, derivados de poliglicoléter de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, de ácidos grasos saturados o insaturados, o de alquifenoles que pueden contener de aproximadamente 3 a aproximadamente 30 grupos de tipo glicoléter y de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono en el radical hidrocarbonado (ciclo)alifático, o de aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono en el resto alquilo de los alquifenoles. También son adecuados aductos solubles en agua de óxido de polietileno con polipropilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol o alquilpolipropilenglicol que tienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono en la cadena del alquilo y de aproximadamente 20 a aproximadamente 250 grupos de tipo éter etilenglicólico y de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 grupos de tipo éter propilenglicólico. Normalmente, los compuestos mencionados anteriormente contienen de 1 a aproximadamente 5 unidades de etilenglicol por unidad de propilenglicol. Ejemplos que pueden mencionarse son nonilfenoxipolietoxietanol, aceite de ricino y poliglicoléter, aductos de polipropilenglicol/óxido de polietileno, tributilfenoxipolietoxietanol, polietilenglicol u octilfenoxipolietoxietanol. También son adecuados ésteres de ácidos grasos de polioxietilensorbitán, tales como trioleato de polioxietilensorbitán.

Los surfactantes catiónicos son, especialmente, sales de amonio cuaternario que generalmente tienen al menos un radical alquilo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C como sustituyentes y, como sustituyentes adicionales, radicales (no halogenados o halogenados) de alquilo inferior o hidroxialquilo o bencilo. Las sales se presentan preferentemente en forma de haluros, metilsulfatos o etilsulfatos. Algunos ejemplos son cloruro de esteariltrimetilamonio y bromuro de bencilbis(2-cloroetil)etilamonio.

Ejemplos de surfactantes aniónicos adecuados son jabones solubles en agua o compuestos tensioactivos sintéticos solubles en agua. Ejemplos de jabones adecuados son las sales alcalinas, alcalinotérreas o amónicas (no sustituidas o sustituidas) de ácidos grasos que contienen de aproximadamente 10 a aproximadamente 22 átomos de C, tales como las sales de sodio o potasio del ácido oleico o esteárico, o de mezclas de ácidos grasos naturales que pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de aceite de coco o de pino; también deben mencionarse los tauratos metílicos de ácidos grasos. Sin embargo, los surfactantes sintéticos se utilizan con más frecuencia, en particular sulfonatos grasos, sulfatos grasos, derivados de bencimidazol sulfonados o sulfonatos de alquilarilo. Por regla general, los sulfonatos grasos y sulfatos grasos están presentes como sales alcalinas, alcalinotérreas o amónicas (sustituidas o no sustituidas) y generalmente tienen un radical alquilo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C, también se debe sobreentender que alquilo incluye el resto alquilo de radicales acilo; ejemplos que pueden mencionarse son las sales de sodio o calcio del ácido lignosulfónico, del éster dodecilsulfúrico o de una mezcla de sulfatos de alcoholes grasos preparada a partir de ácidos grasos naturales. Este grupo también incluye las sales de los ésteres sulfúricos y ácidos sulfónicos de aductos de alcohol graso/óxido de etileno. Los derivados de bencimidazol sulfonados contienen preferentemente 2 grupos sulfonilo y un radical de ácido graso de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C. Ejemplos de alquilarilsulfonatos son las sales de sodio, calcio o trietanolamonio del ácido decilbencenosulfónico, del ácido dibutilnaftalenosulfónico, o de un condensado de ácido naftalenosulfónico/formaldehído. También son posibles, además, fosfatos adecuados tales como sales del éster fosfórico de un aducto de p-nonilfenol/óxido de etileno (4-14), o fosfolípidos.

Por regla general, las composiciones comprenden de un 0.1 a un 99%, especialmente de un 0.1 a un 95% del principio activo y de un 1 a un 99.9%, especialmente de un 5 a un 99.9%, de al menos un adyuvante sólido o líquido, siendo posible por regla general que de un 0 a un 25%, especialmente de un 0.1 a un 20% de la composición corresponda a surfactantes (el % en cada caso significa porcentaje en peso). Si bien se suelen preferir las composiciones concentradas

para artículos comerciales, el usuario final, por regla general, emplea composiciones diluidas que tienen concentraciones sustancialmente más bajas del principio activo.

5 Habitualmente, una formulación típica de premezcla para la aplicación foliar comprende de un 0.1 a un 99.9%, especialmente de un 1 a un 95%, de los ingredientes deseados y de un 99.9 a un 0.1%, especialmente de un 99 a un 5%, de un adyuvante sólido o líquido (incluido, por ejemplo, un disolvente tal como el agua), donde los auxiliares pueden ser un surfactante en una cantidad de un 0 a un 50%, especialmente de un 0.5 a un 40%, en función de la formulación de premezcla.

10 Normalmente, una formulación de mezcla en tanque para una aplicación para el tratamiento de semillas comprende de un 0.25 a un 80%, especialmente de un 1 a un 75%, de los ingredientes deseados y de un 99.75 a un 20%, especialmente de un 99 a un 25%, de auxiliares sólidos o líquidos (incluido, por ejemplo, un disolvente tal como el agua), donde los auxiliares pueden ser un surfactante en una cantidad de un 0 a un 40%, especialmente de un 0.5 a un 30%, en función de la formulación de mezcla en tanque.

15 Normalmente, una formulación de premezcla para una aplicación para el tratamiento de semillas comprende de un 0.5 a un 99.9%, especialmente de un 1 a un 95%, de los ingredientes deseados y de un 99.5 a un 0.1%, especialmente de un 99 a un 5%, de un adyuvante sólido o líquido (incluido, por ejemplo, un disolvente tal como el agua), donde los auxiliares pueden ser un surfactante en una cantidad de un 0 a un 50%, especialmente de un 0.5 a un 40%, en función de la formulación de premezcla.

Aunque los productos comerciales se formularán preferentemente como concentrados (p. ej., composición (formulación) de premezcla), el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas (p. ej., composición de mezcla en tanque).

20 Las formulaciones de premezcla para el tratamiento de semillas preferidas son los concentrados en suspensión acuosa. La formulación puede aplicarse a las semillas utilizando técnicas y máquinas de tratamiento convencionales, tales como técnicas en lecho fluido, el método de trituración con rodillo, dispositivos para el tratamiento rotoestático de semillas y dispositivos para el recubrimiento en tambor. También pueden ser útiles otros métodos tales como camas con chorro de agua. Las semillas pueden ser presurizadas antes del recubrimiento. Después del recubrimiento, las semillas típicamente se secan y luego se transfieren a una máquina de dimensionamiento para el dimensionamiento. Este tipo de procedimientos son conocidos en la técnica.

30 En general, las composiciones de premezcla de la invención contienen de un 0.5 a un 99.9, especialmente de un 1 a un 95, convenientemente de un 1 a un 50%, en masa de los ingredientes deseados y de un 99.5 a un 0.1, especialmente de un 99 a un 5%, en masa de un adyuvante sólido o líquido (incluido, por ejemplo, un disolvente tal como el agua), donde los auxiliares (o adyuvantes) pueden ser un surfactante en una cantidad de un 0 a un 50, especialmente de un 0.5 a un 40%, en masa, en función de la masa de la formulación de premezcla.

Ejemplos de los tipos de formulación foliar para las composiciones de premezcla son:

GR Gránulos

WP: polvos humectables

35 WG: gránulos dispersables en agua (polvos)

SG: gránulos solubles en agua

SL: concentrados solubles

EC: concentrado emulsionable

EW: emulsiones, aceite en agua

40 ME: micro-emulsión

SC: concentrado en suspensión acuoso

CS: suspensión en cápsula acuosa

OD: concentrado en suspensión basado en aceite, y

SE: suspo-emulsión acuosa.

45 Mientras que ejemplos de tipos de formulación de semillas para las composiciones de pre-mezcla son:

WS: polvos humectables para la suspensión espesa del tratamiento de semillas

LS: solución para el tratamiento de semillas

ES: emulsiones para el tratamiento de semillas

FS: concentrado en suspensión para el tratamiento de semillas

5 WG: gránulos dispersables en agua, y

CS: suspensión en cápsula acuosa.

Ejemplos de tipos de formulación adecuados para las composiciones de mezcla en tanque son soluciones, emulsiones diluidas, suspensiones o una mezcla de estas, y polvos espolvoreables.

Composiciones preferidas se componen, en particular, según se indica a continuación (% = porcentaje en peso):

10 Concentrados emulsionables:

ingrediente activo: 1 a 95%, preferiblemente 5 a 20%

surfactante: 1 a 30%, preferentemente 10 a 20%

disolvente: 5 a 98%, preferiblemente 70 a 85%

Polvos espolvoreables:

15 ingrediente activo: 0,1 a 10%, preferiblemente 0,1 a 1%

soporte sólido: 99,9 a 90%, preferiblemente 99,9 a 99%

Concentrados en suspensión:

ingrediente activo: 5 a 75%, preferiblemente 10 a 50%

agua: 94 a 24%, preferiblemente 88 a 30%

20 surfactante: 1 a 40%, preferiblemente 2 a 30%

Polvos humectables:

ingrediente activo: 0,5 a 90%, preferiblemente 1 a 80%

surfactante: 0,5 a 20%, preferiblemente 1 a 15%

soporte sólido: 5 a 99%, preferiblemente 15 a 98%

25 Granulados:

ingrediente activo: 0,5 a 30%, preferiblemente 3 a 15%

soporte sólido: 99,5 a 70%, preferiblemente 97 a 85%

Ejemplos de preparación:

"P.f." significa punto de fusión en °C. Los radicales libre4s representan grupos metilo.

30 Métodos de LCMS:

Método G - Estándar:

35 Los espectros se registraron en un espectrómetro de masas de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo simple SQD o ZQ) equipado con una fuente de electropulverización (polaridad: iones positivos o negativos, Capilar: 3,00 kV, Intervalo del cono: 30-60 V, Extractor: 2,00 V, Temperatura de la Fuente: 150°C, Temperatura de Desolvatación: 350°C, Flujo de Gas del Cono: 0 L/h, Flujo del Gas de Desolvatación: 650 L/h, Intervalo de Masas: de 100 a 900 Da) y un UPLC Acquity de Waters: Bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Desgasificador

de disolventes, bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Columna: Waters UPLC HSS T3, 1.8 µm, 30 x 2.1 mm, temp: 60 °C, intervalo de Longitudes de onda del DAD (nm): de 210 a 500, Gradiente de Disolventes: A = agua + 5% de MeOH + 0,05 % de HCOOH, B= acetonitrilo + 0,05 % de HCOOH: gradiente: gradiente: 0 min 0% de B, 100% de A; 1,2-1,5min 100% de B; flujo (ml/min) 0,85

5 **Método H - Estándar largo:**

Los espectros se registraron en un espectrómetro de masas de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo simple SQD o ZQ) equipado con una fuente de electropulverización (polaridad: iones positivos o negativos, Capilar: 3,00 kV, intervalo del cono: 30-60 V, extractor: 2,00 V, temperatura de la fuente: 150°C, Temperatura de Desolvatación: 350 °C, flujo de gas del cono: 0 L/h, flujo del gas de desolvatación: 650 L/h, intervalo de masas: de 100 a 900 Da) y un UPLC Acquity de Waters: bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Desgasificador de disolventes, bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Columna: Waters UPLC HSS T3, 1.8 µm, 30 x 2.1 mm, temp: 60 °C, intervalo de longitudes de onda del DAD (nm): de 210 a 500, gradiente de disolventes: A = agua + 5% de MeOH + 0,05 % de HCOOH, B= acetonitrilo + 0,05 % de HCOOH: gradiente: 0 min 0% de B, 100% de A; 2,7-3,0min 100% de B; flujo (ml/min) 0,85

15 **Método I - no polar:**

Los espectros se registraron en un espectrómetro de masas de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo simple SQD o ZQ) equipado con una fuente de electropulverización (polaridad: iones positivos o negativos, Capilar: 3,00 kV, intervalo del cono: 30-60 V, extractor: 2,00 V, temperatura de la fuente: 150°C, Temperatura de Desolvatación: 350 °C, flujo de gas del cono: 0 L/h, flujo del gas de desolvatación: 650 L/h, intervalo de masas: de 100 a 900 Da) y un UPLC Acquity de Waters: bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Desgasificador de disolventes, bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Columna: Waters UPLC HSS T3, 1.8 µm, 30 x 2.1 mm, temp: 60 °C, intervalo de longitudes de onda del DAD (nm): de 210 a 500, gradiente de disolventes: A = agua + 5% de MeOH + 0,05 % de HCOOH, B= acetonitrilo + 0,05 % de HCOOH: gradiente: 0 min 40% de B, 60% de A; 1,2-1,5 min 100% de B; flujo (ml/min) 0,85

25 **Método de Espectroscopia de Masas MS**

Espectrómetro de masas LC-20AD de Shimadzu (Espectrómetro de masas cuadrupolar simple)

Parámetros del Instrumento:

método de ionización: Electroproyección

Polaridad: iones positivos y negativos

30 Capilar (kV) 1,50

Cono (V) desconocido

Extractor (V) 5,00

Temperatura de la Fuente (°C) 200

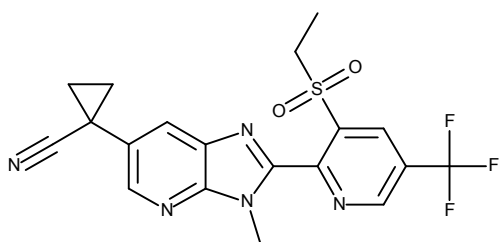
Temperatura de Desolvatación (°C) 250

35 Flujo de Gas en el Cono (l/h) 90

Flujo de Gas de Desolvatación (l/h) 90

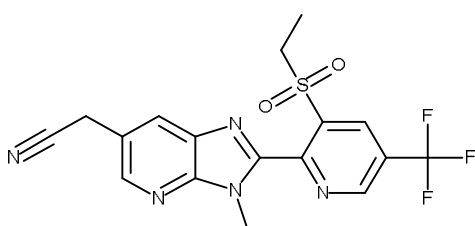
Intervalo de masas 50 a 1000 Da

Ejemplo P1: 1-[2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridin-6-il]ciclopropanocarbonitrilo (Compuesto 5.002)



(Compuesto 5.002)

Etapa A: 2-[2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridin-6- il]acetronitrilo:



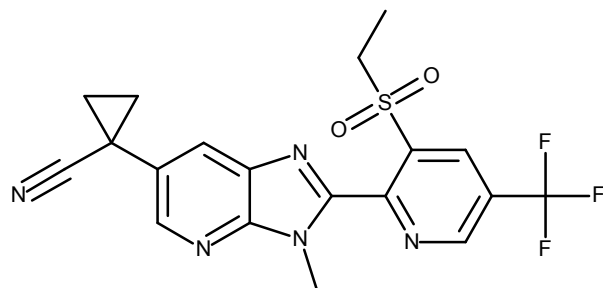
5 A un vial de microondas de 2-5 mL que contiene 2,2 mL de DMF se añadieron tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0) (11 mg, 0,011 mmol), fluoruro de zinc(II) (69 mg, 0,67 mmol), 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (Xantphos, 13 mg, 0,022 mmol), 2-trimetilsililacetronitrilo (150 mg, 1,3 mmol) y 6-bromo-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina (500 mg, 1,1 mmol, preparada tal como se describe en el documento WO 2013018928) La tapa se selló y la mezcla se calentó

10 a 140 °C durante 30 min en el microondas. El análisis de LCMS después de este tiempo mostró una compleción de la reacción. La mezcla se enfrió y se diluyó con terc.-butilmetiléter, se lavó con agua y luego con salmuera, y la capa orgánica se secó sobre Na₂SO₄ anhidro, se filtró y se concentró *in vacuo*. El residuo pardo bruto se purificó sobre un cartucho de gel de sílice (Rf200) eluyendo con ciclohexano / acetato de etilo para dar el producto del título en forma de un polvo beige.

HPLC 0,87 (método G), 0,87 mins (MH⁺ (410)).

15 ¹H RMN (400 MHz, cloroformo-*d*) δ ppm; 1,45 (t, *J*=7,34 Hz, 3 H); 3,94 (s, 3 H); 3,97 - 4,05 (m, 4 H); 8,16 (d, *J*=2,20 Hz, 1 H) 8,49 (d, *J*=2,20 Hz, 1 H) 8,81 (d, *J*=1,83 Hz, 1 H) 9,27 (d, *J*=2,20 Hz, 1 H).

Etapa B: 1-[2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridin-6- il]ciclopropanocarbonitrilo (Compuesto 5.002):



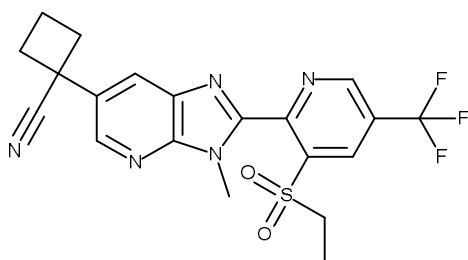
20 A una solución de 2-[2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridin-6- il]acetronitrilo (300 mg, 0,73 mmol) en acetonitrilo (10 ml) se añadió carbonato de cesio (720 mg, 2,20 mmol) y 1,2 dibromoetano (280 mg, 1,50 mmol). La solución parda se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora y luego se calentó a 70°C. La LC/MS mostró la formación del producto deseado después de 1 hora. La reacción se enfrió y se dejó agitar a temperatura ambiente durante 4 días más, y luego se diluyó con acetato de etilo y agua, la capa orgánica se separó y se lavó sucesivamente

25 con agua y salmuera, se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y se concentró *in vacuo*. La mezcla bruta se purificó sobre un

cartucho de gel de sílice (Rf200) eluyendo con Ciclohexano / Acetato de etilo para dar el producto del título en forma de una resina amarilla.

5 LCMS (Método G) TR. 0,94min, 436(M+H). ¹H RMN (400 MHz, cloroformo-*d*) δ ppm 1,44 (t, *J*=7,52 Hz, 3 H); 1,52 - 1,57 (m, 2 H); 1,70 (s a, 1 H); 1,83 - 1,89 (m, 2 H); 4,01 (c, *J*=7,46 Hz, 2 H); 8,08 (d, *J*=2,20 Hz, 1 H); 8,56 (d, *J*=1,83 Hz, 1 H); 8,80 (d, *J*=1,83 Hz, 1 H); 9,26 (d, *J*=1,10 Hz, 1 H).

Ejemplo P2: 1-[2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridin-6-il]ciclobutanocarbonitrilo (Compuesto 7.002):

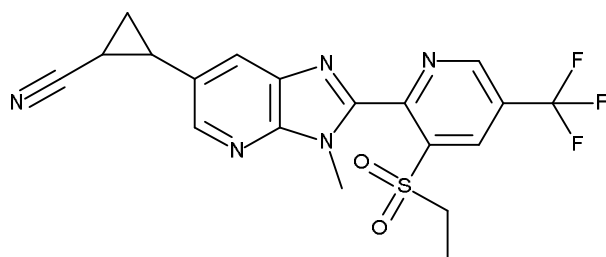


(Compuesto 7.002)

10 Una solución de 2-[2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridin-6-il]acetonitrilo (preparada como en la Etapa A ejemplo P1, 200 mg, 0,49 mmol) se disolvió en dimetilformamida y se enfrió a 0°C, bajo argón. A esta solución se añadió hidruro de sodio (47 mg, al 55% en aceite mineral, por lo tanto, 25 mg, 1,1 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a 0°C durante 30 min y luego se trató con 1,3-dibromopropano (200 mg, 0,98 mmol). La mezcla de reacción parda se agitó bajo enfriamiento en un baño de hielo durante 1 h y luego se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 18 horas. La mezcla se enfrió bruscamente con NH₄Cl acuoso saturado (exotérmica, aumento de temperatura hasta 35°C) y se extrajo con terc-butilmetiléter (x3). Las capas orgánicas reunidas se lavaron sucesivamente con agua y salmuera, se secaron sobre Na₂SO₄, se filtraron y se concentraron *in vacuo*. El producto bruto se purificó sobre un cartucho de gel de sílice (Rf200) eluyendo con ciclohexano/acetato de etilo para dar el producto del título en forma de una resina incolora..

20 LCMS (Método G); TR = 0,98min, (M+H) 450. ¹H RMN (400 MHz, Cloroformo-*d*) δ ppm: 1,42 (t, *J*=7,34 Hz, 3 H); 2,12 - 2,25 (m, 1 H); 2,45 - 2,62 (m, 1 H); 2,69 - 2,81 (m, 2 H); 2,90 - 3,07 (m, 2 H); 3,95 (s, 3 H); 4,00 (c, *J*=7,34 Hz, 2 H); 8,11 (d, *J*=2,20 Hz, 1 H); 8,61 (d, *J*=2,20 Hz, 1 H); 8,78 (d, *J*=2,20 Hz, 1 H) 9,24 (dd, *J*=2,20, 0,73 Hz, 1 H).

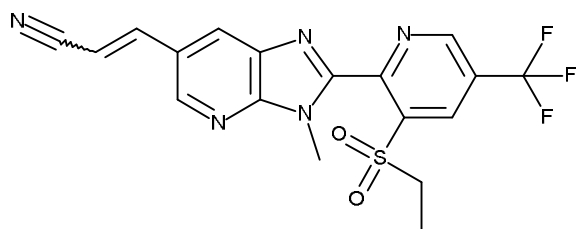
Ejemplo P3 2-[2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridin-6-il]ciclopropanocarbonitrilo (Compuesto 5.007):



25

(Compuesto N° 5.007)

Etapa A: (E,Z)-3-[2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridin-6-il]prop-2-enonitrilo

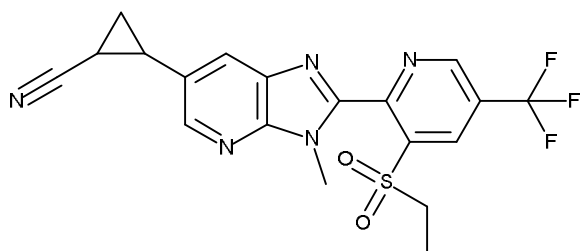


5 (E)-3-[2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridin-6-il]prop-2-enonitrilo (0,5 g, 1,1 mmol) se disolvió en DMF (1,5 ml) y se trató con acrilonitrilo (240 mg, 45 mmol). La reacción se lavó con argón y luego se añadieron N-etil-N-isopropil-propan-2-amina, tri(o-tolil)fosfina (62 mg, 0,2 mmol) y acetato de paladio(II) (23 mg, 0,1 mmol). La solución parda se agitó durante una noche a 120°C.

Después de 14 horas, se añadieron nuevamente las mismas cantidades de acetato de paladio(II) y tri(o-tolil)fosfina y la mezcla se agitó a 120°C durante otras 14 h. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se diluyó con acetato de etilo y agua. La capa orgánica se separó, se lavó nuevamente con agua y una vez con salmuera, se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y se concentró *in vacuo*. El producto bruto se purificó sobre un cartucho de gel de sílice (Rf200). Elución con ciclohexano:acetato de etilo, para dar el compuesto del título en forma de un sólido de color beige (mezcla de isómeros E/Z 3:1).

LCMS (Método G); TR = 0,93min, (M+H) 422.

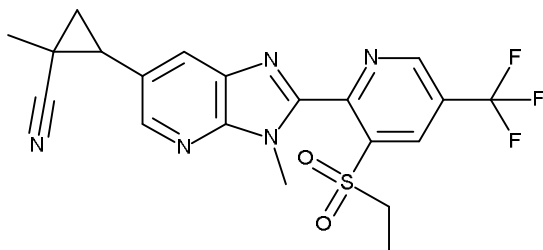
Etapa B: 2-[2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridin-6-il]ciclopropanocarbonitrilo (Ejemplo 5.007)



15 Yoduro de trimetilsulfoxonio (760 mg, 3,3 mmol) se suspendió en 4 ml de DMSO y se trató con hidruro de sodio (130 mg de una suspensión al 55% en aceite mineral, por lo tanto 71 mg, 3,0 mmol). La mezcla se agitó durante 45 min a ta, y luego se añadió lentamente a la suspensión 2-[2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridin-6-il]acetonitrilo (280 mg, 0,66 mmol) en 3 ml de DMSO. La solución roja resultante se agitó a ta. El análisis de LC/MS después de 2 h detectó la masa deseada a los 0,69 min y el material de partida a los 0,94 min. La mezcla de reacción se dejó en agitación durante la noche y después se enfrió bruscamente con NH₄Cl acuoso saturado y se extrajo con EtOAc (X3). Las capas orgánicas reunidas se lavaron una vez con salmuera, se secaron sobre Na₂SO₄, se filtraron y se concentraron *in vacuo*. La mezcla de reacción bruta se purificó sobre un cartucho de gel de sílice (R_f200) eluyendo con Ciclohexano / EtOAc para dar dos productos que se purificaron adicionalmente mediante cromatografía de fase inversa. Esto dio como primer compuesto eluyente el compuesto del título:

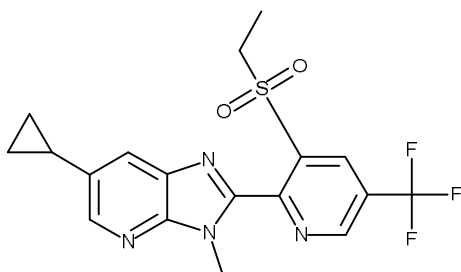
LCMS (Método G); TR = 0,89min, (M+H) 436, TR=0,89. ¹H RMN (400 MHz, cloroformo-*d*) δ ppm: 1,40 (t, J=7,34 Hz, 3 H); 1,61 - 1,72 (m, 2 H); 1,98 (td, J=8,44, 5,87 Hz, 1 H); 2,69 - 2,78 (m, 1 H); 3,92 (s, 3 H); 3,93 - 4,10 (m, 2 H); 7,97 (d, J=1,47 Hz, 1 H); 8,54 (d, J=2,20 Hz, 1 H); 8,77 (d, J=1,47 Hz, 1 H); 9,22 (d, J=1,47 Hz, 1 H);

30 Se eluyó un segundo producto que se identificó como 2-[2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridin-6-il]-1-metil-ciclopropanocarbonitrilo (Compuesto P5 tabla A1):



LCMS (Método G); TR = 0,91min, (M+H)-CH₃, 436, ¹H RMN (400 MHz, cloroformo-*d*) δ ppm 1,40 (t, *J*=7,52 Hz, 3 H) 1,53 - 1,61 (m, 3 H) 1,63 - 1,70 (m, 1 H) 1,76 (dt, *J*=9,35, 5,41 Hz, 1 H) 3,89 (s, 3 H) 3,97 (c, *J*=7,34 Hz, 2 H) 7,75 - 7,80 (m, 1 H) 8,42 (d, *J*=1,83 Hz, 1 H) 8,77 (d, *J*=2,20 Hz, 1 H) 9,19 - 9,26 (m, 1 H).

5 Ejemplo P4: 6-ciclopropil-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina (compuesto 5.001):



(Compuesto 5.001)

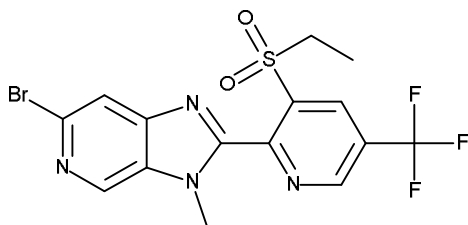
6-bromo-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina (500 mg, 1,1 mmol, preparado tal como se describe en el documento WO 2013/018928), ciclopropiltrifluoroborato de potasio (300 mg, 2,2 mmol), bis(tri-*t*-butilfosfina)paladio(0) (23 mg, 0,045 mmol) y carbonato de sodio (170 mg, 1,6 mmol) de disolvieron en dimetoxietano. La mezcla de reacción se transfirió a un vial de microondas y se calentó a 140°C durante 80 min.

10 La mezcla de reacción se dejó enfriar y se diluyó con agua y acetato de etilo. La capa orgánica se separó, se lavó con agua y salmuera, se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y se concentró *in vacuo*. El producto bruto se disolvió en diclorometano y se adsorbió en sorbentes en masa de Teflon, que luego se purificó sobre un cartucho de gel de sílice (Rf200) eluyendo con ciclohexano / acetato de etilo, y luego mediante RP HPLC preparativa, para dar el compuesto del título en forma de un sólido blanco. .

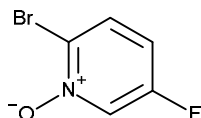
15 LCMS (Método G); TR = 1,01min, (M+H), 411; ¹H RMN (400 MHz, cloroformo-*d*) δ ppm 0,67 - 0,73 (m, 2 H) 0,96 - 1,02 (m, 2 H) 1,32 (t, *J*=7,34 Hz, 3 H) 2,01 (tt, *J*=8,48, 5,09 Hz, 1 H) 3,81 (s, 3 H) 3,93 (c, *J*=7,46 Hz, 2 H) 7,61 (d, *J*=1,83 Hz, 1 H) 8,32 (d, *J*=1,83 Hz, 1 H) 8,67 - 8,69 (m, 1 H) 9,13 (dd, *J*=2,20, 0,73 Hz, 1 H).

Compuesto Intermedio I-1: 6-bromo-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil

20 **-imidazo[4,5-c]piridina**

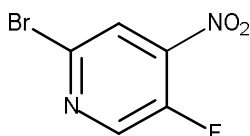


Etapa A: 2-bromo-5-fluoro-1-oxido-piridin-1-io:



5 A una solución agitada de 2-bromo-5-fluoropiridina (50,0 g, 0,284 mol) en TFA (100,0 mL) se añadió H₂O₂ (al 30%, 150 mL) gota a gota a 0 °C y la mezcla se agitó a 60~70 °C durante la noche. Después de enfriar, la mezcla de reacción se vertió en agua con hielo, se extrajo con diclorometano/metanol (10:1, 500 mL x 3), la capa orgánica se lavó con una solución saturada de bicarbonato de sodio y salmuera y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Después de la filtración y concentración *in vacuo*, el producto bruto (sólido blanquecino) se utilizó para la siguiente etapa sin purificación adicional.

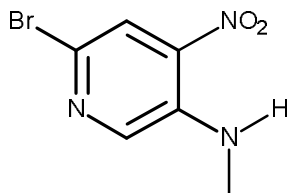
Etapa B: 2-bromo-5-fluoro-4-nitro-piridina:



10

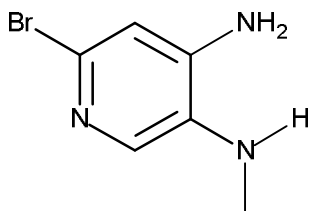
15 A una solución de 2-bromo-5-fluoro-1-oxido-piridin-1-io (46 g, 0,239 mmol) en ácido sulfúrico (conc., 200 mL) se añadió ácido nítrico fumante (100 mL) lentamente a 0 °C. Después de la adición, la temperatura de reacción se elevó a 120 °C, y se continuó agitando a esta temperatura durante 8 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución de reacción se vertió sobre agua con hielo. El valor del pH se ajustó a 1 con NH₄OH, se extrajo con acetato de etilo (400 mL x 3), la capa orgánica se lavó con una solución saturada de bicarbonato de sodio y salmuera y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Después de la filtración y la concentración *in vacuo*, el producto bruto se purificó por cromatografía en columna para proporcionar el compuesto del título en forma de un sólido amarillo claro.

Etapa C: 6-bromo-N-metil-4-nitro-piridina-3-amina:



20 A una solución de 2-bromo-5-fluoro-4-nitropiridina (15 g, 67,8 mmol) en etanol (100 mL) se añadió MeNH₂ al 30%/etanol (60 mL). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 h. La mezcla se concentró luego *in vacuo* para dar el compuesto del título en forma de un sólido que se utilizó para la siguiente etapa sin purificación adicional.

Etapa D: 6-bromo-N3-metil-piridina-3,4-diamina: (Método A)



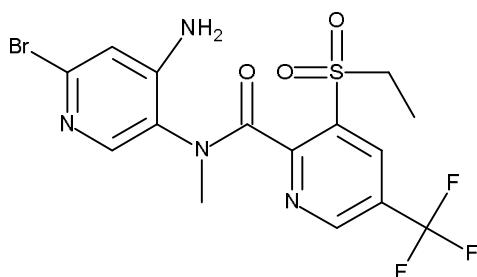
25 A una solución de 6-bromo-N-metil-4-nitro-piridin-3-amina (14,9 g, 64,2 mmol) en metanol (150 mL) se añadió Ni Raney (al 20 % en peso), y luego se añadió hidrato de hidrazina (25 mL) gota a gota a 0 °C. La mezcla de reacción se agitó a

temperatura ambiente durante 1 h. El Ni Raney se filtró a través de celite; el filtrado se concentró *in vacuo* y se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyendo con diclorometano: metanol, 10: 1) para proporcionar el compuesto del título en forma de un sólido blanquecino. ^1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 7,20 (s, 1H), 6,53 (s, 1H), 5,76 (s a, 2H), 4,81 (c, 1H), 2,70 (d, $J = 6,4$ Hz, 3H). ESI-MS(+): 203 (M+H).

5 **(Método B)**

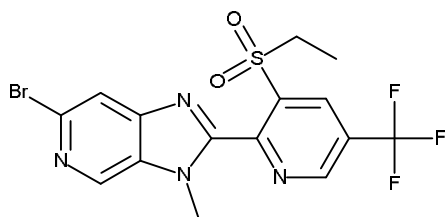
A una solución de 6-bromo-N-metil-4-nitro-piridin-3-amina (20 g, 86 mmol) en ácido acético (400 mL) se añadió polvo de Fe (24 g, 428 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 5 h. El sólido se filtró a través de celite; el filtrado se ajustó a pH = 4~5 utilizando NaOH ac. y luego se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se secó sobre MgSO_4 anhidro, se filtró y se concentró *in vacuo*. El residuo se recrystalizó en acetato de etilo para proporcionar el compuesto del título en forma de un sólido blanquecino. ^1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 7,20 (s, 1H), 6,53 (s, 1H), 5,76 (s a, 2H), 4,81 (c, 1H), 2,70 (d, $J = 6,4$ Hz, 3H). ESI-MS(+): 203 (M+H).

Etapa F: N-(4-amino-6-bromo-3-piridil)-3-etilsulfonil-N-metil-5-(trifluorometil)piridina-2-carboxamida:



15 A una solución agitada de 6-bromo-N3-metil-piridina-3,4-diamina (0,60 g, 2,96 mmol), ácido 3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)piridina-2-carboxílico (0,92 g, 3,26 mmol, preparado como en el documento WO 2013180194) y HATU (1,4 g, 3,68 mmol) en DMF (5,0 mL) se añadió DIPEA (1,2 mL, 7,26 mmol). El sistema se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La reacción se diluyó con EtOAc y H_2O , la capa orgánica se lavó con salmuera y agua y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Después de la filtración y concentración *in vacuo*, el producto bruto se utilizó para la siguiente etapa sin purificación adicional.

20 Etapa G: 6-bromo-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-b]piridina (Compuesto I-1):



(Compuesto I-1)

25 Una solución de N-(4-amino-6-bromo-3-piridil)-3-etilsulfonil-N-metil-5-(trifluorometil)piridina-2-carboxamida (bruta, 2,96 mmol) en ácido acético (5,0 mL) se agitó a 120°C durante la noche. La mezcla se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (éter de petróleo: EtOAc = 4: para proporcionar el compuesto del título en forma de un sólido blanco. ^1H RMN (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) 9,53 (s, 1H), 8,94 (s, 1H), 8,74 (s, 1H), 8,01 (s, 1H), 3,83 (c, $J = 7,6$ Hz, 2H), 3,79 (s, 3H), 1,19 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H). ^{19}F RMN (300 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) -60,42 (s, 3 F). ESI-MS(+): 449 (M+H), 472(M+Na); ESI-MS(-): 447 (M-H). PF. 188-190°C. LCMS (método SQD13): TR. 0,95 min, 449/451 (M+H).

Ejemplos de formulación (% = porcentaje en peso):

30 <u>Ejemplo F1 Concentrados en emulsión</u>	a)	b)	c)
Ingrediente activo	25 %	40 %	50 %
Dodecylbencenosulfonato de calcio	5 %	8 %	6 %

Polietileno de aceite de ricino

glicoléter (36 moles de OE) 5 % - -

Tributilfenoxipolietilenglicol

éter (30 moles de OE) - 12 % 4 %

5 Ciclohexanona - 15 % 20 %

Mezcla de xilenos 65 % 25 % 20 %

Se pueden preparar emulsiones de cualquier concentración deseada a partir de estos concentrados diluyendo con agua.

Ejemplo F2: Soluciones

a) b) c) d)

Ingrediente activo 80 % 10 % 5 % 95 %

10 Etilenglicol monometil

éter 20 % - - -

Polietilenglicol

PM 400 - 70 % - -

N-metilpirrolid-2-ona - 20 % - -

15 Aceite de coco epoxidado - - 1 % 5 %

Éter de petróleo

(intervalo de ebullición: 160-190°) - - 94 % -

Las soluciones son adecuadas para uso en forma de microgotas.

Ejemplo F3: Gránulos

a) b) c) d)

20 Ingrediente activo 5 % 10 % 8 % 21 %

Caolín 94 % - 79 % 54 %

Sílice muy dispersa 1 % - 13 % 7 %

Atapulgita - 90 % - 18 %

25 Se disuelve el ingrediente activo en diclorometano, se pulveriza la solución sobre el/los soportes y posteriormente se evapora el disolvente en vacío.

Ejemplo F4: Polvos espolvoreables

a) b)

Ingrediente activo 2 % 5 %

Sílice muy dispersa 1 % 5 %

Talco 97 % -

30 Caolín - 90 %

Se obtienen polvos finos listos para usar mezclando íntimamente los soportes y el ingrediente activo.

Ejemplo F5: Polvos humectables

a) b) c)

Ingrediente activo 25 % 50 % 75 %

Lignosulfonato de sodio 5 % 5 % -

	Laurilsulfato de sodio	3 %	-	5 %
	Diisobutilnaftalensulfonato de sodio	-	6 %	10 %
5	Octilfenoxipolietilenglicol éter (7-8 moles de OE)	-	2 %	-
	Sílice muy dispersa	62 %	27 %	-
	Caolín	62 %	27 %	-

Se mezcla el ingrediente activo con los aditivos y se muele exhaustivamente la mezcla en un molino adecuado. Esto da polvos humectables, que se pueden diluir con agua para dar suspensiones de cualquier concentración deseada.

10 Ejemplo F6: Gránulos extrusores

	Ingrediente activo	10 %
	Lignosulfonato de sodio	2 %
	Carboximetilcelulosa	1 %
	Caolín	87 %

15 El ingrediente activo se mezcla con los aditivos y la mezcla se muele, se humedece con agua, se extrude, se granula y se seca en una corriente de aire.

Ejemplo F7: Gránulos recubiertos

	Ingrediente activo	3 %
	Polietilenglicol (PM 200)	3 %
20	Caolín	94 %

En una mezcladora, se aplica el ingrediente activo finamente molido uniformemente al caolín, que se ha humedecido con el polietilenglicol. Esto da gránulos recubiertos sin polvo.

Ejemplo F8: Concentrado en suspensión

	Ingrediente activo	40 %
25	Etilenglicol	10 %
	Nonilfenoxipolietilenglicoléter (15 moles de OE)	6 %
	Lignosulfonato de sodio	10 %
	Carboximetilcelulosa	1 %
	Solución acuosa de formaldehído al 37 %	0,2 %
30	Aceite de silicona (emulsión acuosa al 75 %)	0,8 %
	Agua	32 %

El ingrediente activo finamente molido se mezcla íntimamente con los aditivos. Se pueden preparar suspensiones de cualquier concentración deseada a partir del concentrado de suspensión así resultante por dilución con agua.

<u>Ejemplo F9: Polvos para el tratamiento de semillas en seco</u>	a)	b)	c)
ingrediente activo	25 %	50 %	75 %
aceite mineral ligero	5 %	5 %	5 %
ácido silícico muy dispersado	5 %	5 %	-
caolín	65 %	40 %	-
talco	-	-	20 %

La combinación se mezcla a fondo con los adyuvantes y la mezcla se muele a fondo en un molino adecuado, proporcionando polvos que pueden utilizarse directamente para el tratamiento de semillas.

Ejemplo F10: Concentrado emulsionable

ingrediente activo	10 %
éter octilfenólico del polietilenglicol (4-5 mol de óxido de etileno)	3 %
dodecibencenosulfonato de calcio	3 %
éter poliglicólico de aceite de ricino (35 mol de óxido de etileno)	4 %
ciclohexanona	30 %
mezcla de xilenos	50 %

Se pueden obtener emulsiones con cualquier dilución requerida, que se pueden utilizar para proteger plantas, a partir de este concentrado diluyendo con agua.

5 Ejemplo F11: Concentrado fluido para el tratamiento de semillas

ingredientes activos	40 %
propilenglicol	5 %
copolímero de butanol OP/OE	2 %
Triestirefenol con 10-20 moles de EO	2 %
1,2-bencisotiazolin-3-ona (en forma de una disolución al 20% en agua)	0,5 %
sal cálcica de pigmento monoazo	5 %
aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	0,2 %
agua	45,3 %

La combinación finamente molida se mezcla íntimamente con los adyuvantes, dando un concentrado en suspensión, a partir del cual se pueden obtener suspensiones de cualquier dilución deseada mediante dilución con agua. Utilizando tales diluciones se pueden tratar y proteger contra la infestación por parte de microorganismos tanto plantas vivas como el material de propagación vegetal mediante pulverización, vertido o inmersión.

- 10 La actividad de las composiciones de acuerdo con la invención puede ampliarse considerablemente y adaptarse a las circunstancias predominantes mediante la adición de otros principios activos como insecticidas, acaricidas y/o fungicidas. Las mezclas de los compuestos de fórmula I con otros principios activos como insecticidas, acaricidas y/o fungicidas también pueden presentar otras ventajas sorprendentes, las cuales también pueden describirse, en un sentido más amplio, como actividad sinérgica. Por ejemplo, mejor tolerancia por las plantas, fitotoxicidad reducida, los insectos se pueden controlar en sus diferentes fases de desarrollo o un comportamiento mejor durante su producción, por ejemplo, durante la molienda o mezclado, durante su almacenamiento o durante su uso.
- 15

Adiciones adecuadas a los ingredientes activos aquí presentes son, por ejemplo, representantes de las siguientes clases de ingredientes activos: compuestos orgánicos de fósforo, derivados de nitrofenol, tioureas, hormonas juveniles, formamidinas, derivados de benzofenona, ureas, derivados de pirrol, carbamatos, piretroides, hidrocarburos clorados, acilureas, derivados de piridilmetilnamino, macrólidos, neonicotinoides y preparados de *Bacillus thuringiensis*.

- 5 Se prefieren las siguientes mezclas de los compuestos de fórmula I con ingredientes activos (la abreviatura "TX" significa "un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los compuestos descritos en las Tablas 1 a 11 y A de la presente invención"):

un adyuvante seleccionado del grupo de sustancias constituido por aceites de petróleo (nombre alternativo) (628) + TX,

- 10 un acaricida seleccionado del grupo de sustancias constituido por 1,1-bis(4-clorofenil)-2-etoxietanol (nombre según la IUPAC) (910) + TX, bencenosulfonato de 2,4-diclorofenilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1059) + TX, 2-fluoro-*N*-metil-*N*-1-naftilacetamida (nombre según la IUPAC) (1295) + TX, sulfona 4-clorofenil fenilica (nombre según la IUPAC) (981) + TX, abamectina (1) + TX, acequinocilo (3) + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, amiditió (870) + TX, amidoflumet [CCN] + TX, amidotioato (872) + TX, amitón (875) + TX, hidrogenooxalato de amitón (875) + TX, amitraz (24) + TX, aramita (881) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, AVI 382 (código de compuesto) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX, azinfós-etilo (44) + TX, azinfós-metilo (45) + TX, azobenceno (nombre según la IUPAC) (888) + TX, azociclotina (46) + TX, azotoato (889) + TX, benomilo (62) + TX, benoxafós (nombre alternativo) [CCN] + TX, benzoximato (71) + TX, benzoato de bencilo (nombre según la IUPAC) [CCN] + TX, bifenazato (74) + TX, bifentrina (76) + TX, binapacril (907) + TX, brofenvalerato (nombre alternativo) + TX, bromocicleno (918) + TX, bromofós (920) + TX, bromofós-etilo (921) + TX, bromopropilato (94) + TX, buprofezina (99) + TX, butocarboxim (103) + TX, butoxicarboxim (104) + TX, butilpiridabeno (nombre alternativo) + TX, polisulfuro de calcio (nombre según la IUPAC) (111) + TX, camfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbarilo (115) + TX, carbofurano (118) + TX, carbofenotión (947) + TX, CGA 50'439 (código de desarrollo) (125) + TX, quinometionato (126) + TX, clorbensida (959) + TX, clordimeform (964) + TX, clorhidrato de clordimeform (964) + TX, clorfenapir (130) + TX, clorfenetol (968) + TX, clorfensón (970) + TX, clorfensulfuro (971) + TX, clorfenvinfós (131) + TX, clorobencilato (975) + TX, cloromebuform (977) + TX, clorometiurón (978) + TX, cloropropilato (983) + TX, clorpirifós (145) + TX, clorpirifós-metilo (146) + TX, clortiofós (994) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerinas (696) + TX, clofentezina (158) + TX, closantel (nombre alternativo) [CCN] + TX, coumafós (174) + TX, crotamitón (nombre alternativo) [CCN] + TX, crotoxi-fós (1010) + TX, cufraneb (1013) + TX, ciantoato (1020) + TX, ciflumetofeno (n.º de Reg. CAS: 400882-07-7) + TX, cihalotrina (196) + TX, cihexatina (199) + TX, cipermetrina (201) + TX, DCPM (1032) + TX, DDT (219) + TX, demefión (1037) + TX, demefión-O (1037) + TX, demefión-S (1037) + TX, demetón (1038) + TX, demetón-metilo (224) + TX, demetón-O (1038) + TX, demetón-O-metilo (224) + TX, demetón-S (1038) + TX, demetón-S-metilo (224) + TX, demetón-S-metilsulfón (1039) + TX, diafentiurón (226) + TX, dialifós (1042) + TX, diazinona (227) + TX, diclofluanida (230) + TX, diclorvós (236) + TX, diclifós (nombre alternativo) + TX, dicofol (242) + TX, dicrotofós (243) + TX, dienoclor (1071) + TX, dimefox (1081) + TX, dimetoato (262) + TX, dinactina (nombre alternativo) (653) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinobutón (269) + TX, dinocap (270) + TX, dinocap-4 [CCN] + TX, dinocap-6 [CCN] + TX, dinoción (1090) + TX, dinopentón (1092) + TX, dinosulfón (1097) + TX, dinoterbón (1098) + TX, dioxatión (1102) + TX, difenilsulfona (nombre según la IUPAC) (1103) + TX, disulfiram (nombre alternativo) [CCN] + TX, disulfotón (278) + TX, DNOC (282) + TX, dofenapina (1113) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, endosulfano (294) + TX, endotión (1121) + TX, EPN (297) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, etión (309) + TX, etoato-metilo (1134) + TX, etoxazol (320) + TX, etrimfós (1142) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenazaquina (328) + TX, óxido de fenbutatina (330) + TX, fenotiocarb (337) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fenpirad (nombre alternativo) + TX, fenpiroximato (345) + TX, fensón (1157) + TX, fentripanilo (1161) + TX, fenvalerato (349) + TX, fipronilo (354) + TX, fluacripirim (360) + TX, fluazurón (1166) + TX, flubencimina (1167) + TX, fluciclo-xurón (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetilo (1169) + TX, flufenoxurón (370) + TX, flumetrina (372) + TX, fluorbensida (1174) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + TX, formetanato (405) + TX, clorhidrato de formetanato (405) + TX, formotión (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, gamma-HCH (430) + TX, gliodina (1205) + TX, halfenprox (424) + TX, heptenofós (432) + TX, ciclopropanocarboxilato de hexadecilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1216) + TX, hexitiazox (441) + TX, yodometano (nombre según la IUPAC) (542) + TX, isocarbofós (nombre alternativo) (473) + TX, *O*-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre según la IUPAC) (473) + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, jodfenfós (1248) + TX, lindano (430) + TX, lufenurón (490) + TX, malatión (492) + TX, malonobeno (1254) + TX, mecarbam (502) + TX, mefosfolano (1261) + TX, mesulfeno (nombre alternativo) [CCN] + TX, metacrifós (1266) + TX, metamidofós (527) + TX, metidatió (529) + TX, metiocarb (530) + TX, metomilo (531) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, metolcarb (550) + TX, mevinfós (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, oxima de milbemicina (nombre alternativo) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, monocrotofós (561) + TX, morfotión (1300) + TX, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, naled (567) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, NC-512 (código de compuesto) + TX, nifluridida (1309) + TX, nikkomicinas (nombre alternativo) [CCN] + TX, nitrilacarb (1313) + TX, complejo de nitrilacarb y cloruro de zinc 1:1

- (1313) + TX, NNI-0101 (código de compuesto) + TX, NNI-0250 (código de compuesto) + TX, ometoato (594) + TX, oxamilo (602) + TX, oxideprofós (1324) + TX, oxidisulfotón (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, paratión (615) + TX, permetrina (626) + TX, aceites del petróleo (nombre alternativo) (628) + TX, fenkaptón (1330) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosalona (637) + TX, fosfolán (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosfamidón (639) + TX, foxim
- 5 (642) + TX, pirimifós-metilo (652) + TX, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + TX, polinactinas (nombre alternativo) (653) + TX, proclonol (1350) + TX, profenofós (662) + TX, promacilo (1354) + TX, propargita (671) + TX, propetamfós (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidatión (1360) + TX, protoato (1362) + TX, piretrina I (696) + TX, piretrina II (696) + TX, piretrinas (696) + TX, piridabeno (699) + TX, piridafentiión (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, piritato (1370) + TX, quinalfós (711) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + TX, RA-17
- 10 (código de desarrollo) (1383) + TX, rotenona (722) + TX, escradán (1389) + TX, sebufós (nombre alternativo) + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, SI-0009 (código de compuesto) + TX, sofamida (1402) + TX, espirodiclofeno (738) + TX, espiromesifeno (739) + TX, SSI-121 (código de desarrollo) (1404) + TX, sulfiram (nombre alternativo) [CCN] + TX, sulfluramida (750) + TX, sulfotep (753) + TX, azufre (754) + TX, SZI-121 (código de desarrollo) (757) + TX, tau-fluvalinato (398) + TX, tebufenpirad (763) + TX, TEPP (1417) + TX, terbam (nombre alternativo) + TX, tetraclorvinfós (777) + TX, tetradifón (786) + TX, tetranactina (nombre alternativo) (653) + TX, tetrasul (1425) + TX, tiafenox (nombre alternativo) + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometón (801) + TX, tioquinox (1436) + TX, turingiensina (nombre alternativo) [CCN] + TX, triamifós (1441) + TX, triaratenó (1443) + TX, triazofós (820) + TX, triazurón (nombre alternativo) + TX, triclorfón (824) + TX, trifenofós (1455) + TX, trinactina (nombre alternativo) (653) + TX, vamidotión (847) + TX, vaniliprol [CCN] e YI-5302 (código de compuesto) + TX,
- 20 un algicida seleccionado del grupo de sustancias constituido por betoxazina [CCN] + TX, dioctanoato de cobre (nombre según la IUPAC) (170) + TX, sulfato de cobre (172) + TX, cibutrina [CCN] + TX, diclona (1052) + TX, diclorofeno (232) + TX, endotal (295) + TX, fentina (347) + TX, cal hidratada [CCN] + TX, nabam (566) + TX, quinoclamina (714) + TX, quinonamida (1379) + TX, simazina (730) + TX, acetato de trifenilestaño (nombre según la IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestaño (nombre según la IUPAC) (347) + TX,
- 25 un antihelmíntico seleccionado del grupo de sustancias constituido por abamectina (1) + TX, crufomato (1011) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, oxima de milbemicina (nombre alternativo) [CCN] + TX, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, piperazina [CCN] + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, espinosad (737) y tiofanato (1435) + TX,
- 30 un avicida seleccionado del grupo de sustancias constituido por cloralosa (127) + TX, endrina (1122) + TX, fentiión (346) + TX, piridin-4-amina (nombre según la IUPAC) (23) y estricnina (745) + TX,
- un bactericida seleccionado del grupo de sustancias constituido por 1-hidroxi-1*H*-piridin-2-tiona (nombre según la IUPAC) (1222) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)benzenosulfonamida (nombre según la IUPAC) (748) + TX, sulfato de 8-hidroxiquinolina (446) + TX, bronopol (97) + TX, dioctanoato de cobre (nombre según la IUPAC) (170) + TX, hidróxido de cobre (nombre según la IUPAC) (169) + TX, cresol [CCN] + TX, diclorofeno (232) + TX, dipiritiona (1105) + TX, dodicina (1112) + TX, fenaminosulf (1144) + TX, formaldehído (404) + TX, hidrargafeno (nombre alternativo) [CCN] + TX, kasugamicina (483) + TX, clorhidrato de kasugamicina hidratada (483) + TX, bis(dimetiliditiocarbamato) de níquel (nombre según la IUPAC) (1308) + TX, nitrapirina (580) + TX, octilina (590) + TX, ácido oxolínico (606) + TX, oxitetraciclina (611) + TX, hidroxiquinolinsulfato de potasio (446) + TX, probenazol (658) + TX, estreptomina (744) + TX, sesquisulfato de estreptomina (744) + TX, tecloftalam (766) + TX, y tiomersal (nombre alternativo) [CCN] + TX,
- 35 un agente biológico seleccionado del grupo de sustancias constituido por *Adoxophyes orana* GV (nombre alternativo) (12) + TX, *Agrobacterium radiobacter* (nombre alternativo) (13) + TX, *Amblyseius spp.* (nombre alternativo) (19) + TX, *Anagrapta falcifera* NPV (nombre alternativo) (28) + TX, *Anagrus atomus* (nombre alternativo) (29) + TX, *Aphelinus abdominalis* (nombre alternativo) (33) + TX, *Aphidius colemani* (nombre alternativo) (34) + TX, *Afidoletes afidimyza* (nombre alternativo) (35) + TX, *Autographa californica* NPV (nombre alternativo) (38) + TX, *Bacillus firmus* (nombre alternativo) (48) + TX, *Bacillus sphaericus* Neide (nombre científico) (49) + TX, *Bacillus thuringiensis* Berliner (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *japonensis* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *tenebrionis* (nombre científico) (51) + TX, *Beauveria bassiana* (nombre alternativo) (53) + TX, *Beauveria brongniartii* (nombre alternativo) (54) + TX, *Chrysoperla carnea* (nombre alternativo) (151) + TX, *Cryptolaemus montrouzieri* (nombre alternativo) (178) + TX, *Cydia pomonella* GV (nombre alternativo) (191) + TX, *Dacnusa sibirica* (nombre alternativo) (212) + TX, *Diglyphus isaea* (nombre alternativo) (254) + TX, *Encarsia formosa* (nombre científico) (293) + TX, *Eretmocerus eremicus* (nombre alternativo) (300) + TX, *Helicoverpa zea* NPV (nombre alternativo) (431) + TX, *Heterorhabditis bacteriophora* y *H. megidis* (nombre alternativo) (433) + TX, *Hippodamia convergens* (nombre alternativo) (442) + TX, *Leptomastix dactylopii* (nombre alternativo) (488) + TX, *Macrolophus caliginosus* (nombre alternativo) (491) + TX, *Mamestra brassicae* NPV (nombre alternativo) (494) + TX, *Metaphycus helvolus* (nombre alternativo) (522) + TX, *Metarhizium*

5 *anisopliae* var. *acidum* (nombre científico) (523) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae* (nombre científico) (523) + TX, *Neodiprion sertifer* NPV y *N. lecontei* NPV (nombre alternativo) (575) + TX, *Orius* spp. (nombre alternativo) (596) + TX, *Paecilomyces fumosoroseus* (nombre alternativo) (613) + TX, *Phytoseiulus persimilis* (nombre alternativo) (644) + TX, virus de la polihedrosis nuclear multicapsídico de *Spodoptera exigua* (nombre científico) (741) + TX, *Steinernema bibionis* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema carpocapsae* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema feltiae* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema glaseri* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema riobrave* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema riobravense* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema scapterisci* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema* spp. (nombre alternativo) (742) + TX, *Trichogramma* spp. (nombre alternativo) (826) + TX, *Typhlodromus occidentalis* (nombre alternativo) (844) y *Verticillium lecanii* (nombre alternativo) (848) + TX,

10 un esterilizante del suelo seleccionado del grupo de sustancias constituido por yodometano (nombre según la IUPAC) (542) y bromuro de metilo (537) + TX,

15 un quimioesterilizante seleccionado del grupo de sustancias constituido por afolato [CCN] + TX, bisazir (nombre alternativo) [CCN] + TX, busulfán (nombre alternativo) [CCN] + TX, diflubenzurón (250) + TX, dimatif (nombre alternativo) [CCN] + TX, hemel [CCN] + TX, hempa [CCN] + TX, metepa [CCN] + TX, metiotepa [CCN] + TX, afolato de metilo [CCN] + TX, morzid [CCN] + TX, penflurón (nombre alternativo) [CCN] + TX, tepa [CCN] + TX, tiohempa (nombre alternativo) [CCN] + TX, tiotepa (nombre alternativo) [CCN] + TX, tretamina (nombre alternativo) [CCN] + TX, uredepa (nombre alternativo) [CCN] + TX,

20 una feromona de insecto seleccionada del grupo de sustancias constituido por acetato de (*E*)-dec-5-en-1-ilo con (*E*)-dec-5-en-1-ol (nombre según la IUPAC) (222) + TX, acetato de (*E*)-tridec-4-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (829) + TX, (*E*)-6-metilhept-2-en-4-ol (nombre según la IUPAC) (541) + TX, acetato de (*E,Z*)-tetradeca-4,10-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (779) + TX, acetato de (*Z*)-dodec-7-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (285) + TX, (*Z*)-hexadec-11-enal (nombre según la IUPAC) (436) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-11-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (437) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-13-en-11-in-1-ilo (nombre según la IUPAC) (438) + TX, (*Z*)-icos-13-en-10-ona (nombre según la IUPAC) (448) + TX, (*Z*)-tetradec-7-en-1-al (nombre según la IUPAC) (782) + TX, (*Z*)-tetradec-9-en-1-ol (nombre según la IUPAC) (783) + TX, acetato de (*Z*)-tetradec-9-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (784) + TX, acetato de (*7E,9Z*)-dodeca-7,9-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (283) + TX, acetato de (*9Z,11E*)-tetradeca-9,11-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (780) + TX, acetato de (*9Z,12E*)-tetradeca-9,12-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (781) + TX, 14-metiloctadec-1-eno (nombre según la IUPAC) (545) + TX, 4-metilnonan-5-ol con 4-metilnonan-5-ona (nombre según la IUPAC) (544) + TX, alfa-multistriatina (nombre alternativo) [CCN] + TX, brevicomina (nombre alternativo) [CCN] + TX, codlure (nombre alternativo) [CCN] + TX, codlemona (nombre alternativo) (167) + TX, cuelure (nombre alternativo) (179) + TX, disparlure (277) + TX, acetato de dodec-8-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (286) + TX, acetato de dodec-9-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (287) + TX, dodeca-8 + TX, acetato de 10-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (284) + TX, dominicalure (nombre alternativo) [CCN] + TX, 4-metiloctanoato de etilo (nombre según la IUPAC) (317) + TX, eugenol (nombre alternativo) [CCN] + TX, frontalina (nombre alternativo) [CCN] + TX, gosiplure (nombre alternativo) (420) + TX, grandlure (421) + TX, grandlure I (nombre alternativo) (421) + TX, grandlure II (nombre alternativo) (421) + TX, grandlure III (nombre alternativo) (421) + TX, grandlure IV (nombre alternativo) (421) + TX, hexalure [CCN] + TX, ipsdienol (nombre alternativo) [CCN] + TX, ipsenol (nombre alternativo) [CCN] + TX, japonilure (nombre alternativo) (481) + TX, lineatina (nombre alternativo) [CCN] + TX, litlure (nombre alternativo) [CCN] + TX, looplure (nombre alternativo) [CCN] + TX, medlure [CCN] + TX, ácido megatomoico (nombre alternativo) [CCN] + TX, eugenol metílico (nombre alternativo) (540) + TX, muscalure (563) + TX, acetato de octadeca-2,13-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (588) + TX, acetato de octadeca-3,13-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (589) + TX, orfralure (nombre alternativo) [CCN] + TX, orictalure (nombre alternativo) (317) + TX, ostramona (nombre alternativo) [CCN] + TX, siglure [CCN] + TX, sordidina (nombre alternativo) (736) + TX, sulcatol (nombre alternativo) [CCN] + TX, acetato de tetradec-11-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (785) + TX, trimedlure (839) + TX, trimedlure A (nombre alternativo) (839) + TX, trimedlure B₁ (nombre alternativo) (839) + TX, trimedlure B₂ (nombre alternativo) (839) + TX, trimedlure C (nombre alternativo) (839) y trunc-call (nombre alternativo) [CCN] + TX,

50 un repelente de insectos seleccionado del grupo de sustancias constituido por 2-(octiltio)etanol (nombre según la IUPAC) (591) + TX, butopironoxilo (933) + TX, butoxi(polipropilenglicol) (936) + TX, adipato de dibutilo (nombre según la IUPAC) (1046) + TX, ftalato de dibutilo (1047) + TX, succinato de dibutilo (nombre según la IUPAC) (1048) + TX, dietiltoluamida [CCN] + TX, carbato de dimetilo [CCN] + TX, ftalato de dimetilo [CCN] + TX, etilhexanodiol (1137) + TX, hexamida [CCN] + TX, metoquina-butilo (1276) + TX, metilneodecanamida [CCN] + TX, oxamato [CCN] y picaridina [CCN] + TX,

55 un insecticida seleccionado del grupo de sustancias constituido por 1-dicloro-1-nitroetano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1058) + TX, 1,1-dicloro-2,2-bis(4-etilfenil)etano (nombre según la IUPAC) (1056), + TX, 1,2-dicloropropano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (nombre según la IUPAC) (1063) + TX, 1-bromo-2-cloroetano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (916) + TX,

acetato de 2,2,2-tricloro-1-(3,4-diclorofenil)etilo (nombre según la IUPAC) (1451) + TX, metilfosfato de 2,2-diclorovinilo y 2-etilsulfinitilo (nombre según la IUPAC) (1066) + TX, dimetilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1109) + TX, tiocianato de 2-(2-butoxi)etilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (935) + TX, metilcarbamato de 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)fenilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1084) + TX, 2-(4-cloro-3,5-xililoxi)etanol (nombre según la IUPAC) (986) + TX, fosfato dietílico de 2-clorovinilo (nombre según la IUPAC) (984) + TX, 2-imidazolidona (nombre según la IUPAC) (1225) + TX, 2-isovalerilindan-1,3-diona (nombre según la IUPAC) (1246) + TX, metilcarbamato de 2-metil(prop-2-inil)aminofenilo (nombre según la IUPAC) (1284) + TX, laurato de 2-tiocianatoetilo (nombre según la IUPAC) (1433) + TX, 3-bromo-1-cloroprop-1-eno (nombre según la IUPAC) (917) + TX, dimetilcarbamato de 3-metil-1-fenilpirazol-5-ilo (nombre según la IUPAC) (1283) + TX, metilcarbamato de 4-metil(prop-2-inil)amino-3,5-xililo (nombre según la IUPAC) (1285) + TX, dimetilcarbamato de 5,5-dimetil-3-oxociclohex-1-enilo (nombre según la IUPAC) (1085) + TX, abamectina (1) + TX, acefato (2) + TX, acetamiprid (4) + TX, acetión (nombre alternativo) [CCN] + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, acrilonitrilo (nombre según la IUPAC) (861) + TX, alanicarb (15) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, aldrina (864) + TX, aletrina (17) + TX, alosamidina (nombre alternativo) [CCN] + TX, alixicarb (866) + TX, alfapipermetrina (202) + TX, alfa-eccidisona (nombre alternativo) [CCN] + TX, fosforo de aluminio (640) + TX, amiditió (870) + TX, amidotiato (872) + TX, aminocarb (873) + TX, amitón (875) + TX, hidrogenooxalato de amitón (875) + TX, amitraz (24) + TX, anabasina (877) + TX, atidatió (883) + TX, AVI 382 (código de compuesto) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX, azadiractina (nombre alternativo) (41) + TX, azametifós (42) + TX, azinfós-etilo (44) + TX, azinfós-metilo (45) + TX, azotoato (889) + TX, endotoxinas delta de *Bacillus thuringiensis* (nombre alternativo) (52) + TX, hexafluorosilicato de bario (nombre alternativo) [CCN] + TX, polisulfuro de bario (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (892) + TX, bartrina [CCN] + TX, Bayer 22/190 (código de desarrollo) (893) + TX, Bayer 22408 (código de desarrollo) (894) + TX, bendiocarb (58) + TX, benfuracarb (60) + TX, bensultap (66) + TX, beta-ciflutrina (194) + TX, beta-cipermetrina (203) + TX, bifentrina (76) + TX, bioaletrina (78) + TX, isómero S-ciclopentenílico de la bioaletrina (nombre alternativo) (79) + TX, bioetanometrina [CCN] + TX, biopermetrina (908) + TX, biorresmetrina (80) + TX, éter bis(2-cloroetilico) (nombre según la IUPAC) (909) + TX, bistriflurón (83) + TX, borax (86) + TX, brofenvalerato (nombre alternativo) + TX, bromfenvinfós (914) + TX, bromociclono (918) + TX, bromo-DDT (nombre alternativo) [CCN] + TX, bromofós (920) + TX, bromofós-etilo (921) + TX, bufencarb (924) + TX, buprofezina (99) + TX, butacarb (926) + TX, butatofós (927) + TX, butocarboxim (103) + TX, butonato (932) + TX, butoxicarboxim (104) + TX, butilpiridabeno (nombre alternativo) + TX, cadusafós (109) + TX, arseniato de calcio [CCN] + TX, cianuro de calcio (444) + TX, polisulfuro de calcio (nombre según la IUPAC) (111) + TX, camfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbarilo (115) + TX, carbofurano (118) + TX, disulfuro de carbono (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (945) + TX, tetracloruro de carbono (nombre según la IUPAC) (946) + TX, carbofenotió (947) + TX, carbosulfán (119) + TX, cartap (123) + TX, clorhidrato de cartap (123) + TX, cevadina (nombre alternativo) (725) + TX, clorbiciclono (960) + TX, clordano (128) + TX, clordecona (963) + TX, clordimeform (964) + TX, clorhidrato de clordimeform (964) + TX, cloretóxifós (129) + TX, clorfenapir (130) + TX, clorfenvinfós (131) + TX, clorfluazurón (132) + TX, clormefós (136) + TX, cloroformo [CCN] + TX, cloropicrina (141) + TX, clorfoxim (989) + TX, clorprazofós (990) + TX, clorpirifós (145) + TX, clorpirifós-metilo (146) + TX, clortiofós (994) + TX, cromafenozida (150) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerinas (696) + TX, cis-resmetrina (nombre alternativo) + TX, cismetrina (80) + TX, clocitrina (nombre alternativo) + TX, cloetocarb (999) + TX, closantel (nombre alternativo) [CCN] + TX, clotianidina (165) + TX, acetoarsenito de cobre [CCN] + TX, arseniato de cobre [CCN] + TX, oleato de cobre [CCN] + TX, coumafós (174) + TX, coumitoato (1006) + TX, crotamitón (nombre alternativo) [CCN] + TX, crotóxifós (1010) + TX, crufomato (1011) + TX, criolito (nombre alternativo) (177) + TX, CS 708 (código de desarrollo) (1012) + TX, cianofenós (1019) + TX, cianofós (184) + TX, ciantoato (1020) + TX, cicletrina [CCN] + TX, cicloprotrina (188) + TX, ciflutrina (193) + TX, cihalotrina (196) + TX, cipermetrina (201) + TX, cifenotrina (206) + TX, ciromazina (209) + TX, citioato (nombre alternativo) [CCN] + TX, *d*-limoneno (nombre alternativo) [CCN] + TX, *d*-tetrametrina (nombre alternativo) (788) + TX, DAEP (1031) + TX, dazomet (216) + TX, DDT (219) + TX, decarbofurano (1034) + TX, deltametrina (223) + TX, demefiό (1037) + TX, demefiό-O (1037) + TX, demefiό-S (1037) + TX, demetón (1038) + TX, demetón-metilo (224) + TX, demetón-O (1038) + TX, demetón-O-metilo (224) + TX, demetón-S (1038) + TX, demetón-S-metilo (224) + TX, demetón-S-metilsulfona (1039) + TX, diafentiurón (226) + TX, dialifós (1042) + TX, diamidafós (1044) + TX, diazinona (227) + TX, dicaptón (1050) + TX, diclofentiό (1051) + TX, diclorvós (236) + TX, diclifós (nombre alternativo) + TX, dicresilo (nombre alternativo) [CCN] + TX, dicrotfós (243) + TX, dicitlanilo (244) + TX, dieldrina (1070) + TX, fosfato dietílico de 5-metilpirazol-3-ilo (nombre según la IUPAC) (1076) + TX, diflubenzurón (250) + TX, dilor (nombre alternativo) [CCN] + TX, dimeflutrina [CCN] + TX, dimefox (1081) + TX, dimetán (1085) + TX, dimetoato (262) + TX, dimetrina (1083) + TX, dimetilvinfós (265) + TX, dimetilán (1086) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinoprop (1093) + TX, dinosam (1094) + TX, dinoseb (1095) + TX, dinotefurano (271) + TX, diofenolán (1099) + TX, dioxabenzofós (1100) + TX, dioxacarb (1101) + TX, dioxatiό (1102) + TX, disulfotón (278) + TX, diticofós (1108) + TX, DNOC (282) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, DSP (1115) + TX, ecdisterona (nombre alternativo) [CCN] + TX, El 1642 (código de desarrollo) (1118) + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, EMPC (1120) + TX, empentrina (292) + TX, endosulfano (294) + TX, endotiό (1121) + TX, endrina (1122) + TX, EPBP (1123) + TX, EPN (297) + TX, epofenonano (1124) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, esfenvalerato (302) + TX, etafós (nombre alternativo) [CCN] + TX, etiofencarb (308) + TX, etiό (309) + TX, etiprol

(310) + TX, etoato-metilo (1134) + TX, etoprosfós (312) + TX, formiato de etilo (nombre según la IUPAC) [CCN] + TX, etil-DDD (nombre alternativo) (1056) + TX, dibromuro de etileno (316) + TX, dicloruro de etileno (nombre químico) (1136) + TX, óxido de etileno [CCN] + TX, etofenprox (319) + TX, etrimfós (1142) + TX, EXD (1143) + TX, famfur (323) + TX, fenamifós (326) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenclorfós (1148) + TX, fenetacarb (1149) + TX, fenflutrina (1150) + TX, fenitrotión (335) + TX, fenobucarb (336) + TX, fenoxacrim (1153) + TX, fenoxicarb (340) + TX, fenpiritrina (1155) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fenpirad (nombre alternativo) + TX, fensulfotión (1158) + TX, fentión (346) + TX, fentión-etilo [CCN] + TX, fenvalerato (349) + TX, fipronilo (354) + TX, flonicamida (358) + TX, flubendiamida (N.º de Reg. CAS.: 272451-65-7) + TX, flucofurón (1168) + TX, flucicloxurón (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetilo (1169) + TX, flufenerim [CCN] + TX, flufenoxurón (370) + TX, flufenprox (1171) + TX, flumetrina (372) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + TX, fonofós (1191) + TX, formetanato (405) + TX, clorhidrato de formetanato (405) + TX, formotión (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, fosmetilán (1194) + TX, fospirato (1195) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietán (1196) + TX, furatiocarb (412) + TX, furetrina (1200) + TX, gamma-cihalotrina (197) + TX, gamma-HCH (430) + TX, guazatina (422) + TX, acetatos de guazatina (422) + TX, GY-81 (código de desarrollo) (423) + TX, halfenprox (424) + TX, halofenozida (425) + TX, HCH (430) + TX, HEOD (1070) + TX, heptaclor (1211) + TX, heptenofós (432) + TX, heterofós [CCN] + TX, hexaflumurón (439) + TX, HHDN (864) + TX, hidrametilnona (443) + TX, cianuro de hidrógeno (444) + TX, hidropreno (445) + TX, hiquincarb (1223) + TX, imidacloprid (458) + TX, imiprotina (460) + TX, indoxacarb (465) + TX, yodometano (nombre según la IUPAC) (542) + TX, IPSP (1229) + TX, isazofós (1231) + TX, isobenzán (1232) + TX, isocarbofós (nombre alternativo) (473) + TX, isodrina (1235) + TX, isofenofós (1236) + TX, isolano (1237) + TX, isoprocarb (472) + TX, O-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre según la IUPAC) (473) + TX, isoprotilano (474) + TX, isotioato (1244) + TX, isoxatión (480) + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, jodfenfós (1248) + TX, hormona juvenil I (nombre alternativo) [CCN] + TX, hormona juvenil II (nombre alternativo) [CCN] + TX, hormona juvenil III (nombre alternativo) [CCN] + TX, keleván (1249) + TX, kinopreno (484) + TX, lambda-cihalotrina (198) + TX, arseniato de plomo [CCN] + TX, lepimectina (CCN) + TX, leptofós (1250) + TX, lindano (430) + TX, lirimfós (1251) + TX, lufenurón (490) + TX, litidación (1253) + TX, metilcarbamato de *m*-cumenilo (nombre según la IUPAC) (1014) + TX, fosfuro de magnesio (nombre según la IUPAC) (640) + TX, malatión (492) + TX, malonobeno (1254) + TX, mazidox (1255) + TX, mecarbam (502) + TX, mecarfón (1258) + TX, menazón (1260) + TX, mefosfolano (1261) + TX, cloruro mercurioso (513) + TX, mesulfenofós (1263) + TX, metaflumizona (CCN) + TX, metam (519) + TX, metam-potasio (nombre alternativo) (519) + TX, metam-sodio (519) + TX, metacrifós (1266) + TX, metamidofós (527) + TX, fluoruro de metanosulfonilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1268) + TX, metidación (529) + TX, metiocarb (530) + TX, metocrotofós (1273) + TX, metomilo (531) + TX, metopreno (532) + TX, metoquina-butilo (1276) + TX, metotrina (nombre alternativo) (533) + TX, metoxiclor (534) + TX, metoxifenozida (535) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, isotiocianato de metilo (543) + TX, metilcloroformo (nombre alternativo) [CCN] + TX, cloruro de metileno [CCN] + TX, metoflutrina [CCN] + TX, metolcarb (550) + TX, metoxadiazona (1288) + TX, mevinfós (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, oxima de milbemicina (nombre alternativo) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, mirex (1294) + TX, monocrotofós (561) + TX, morfotión (1300) + TX, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, naftalofós (nombre alternativo) [CCN] + TX, naled (567) + TX, naftaleno (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1303) + TX, NC-170 (código de desarrollo) (1306) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, nicotina (578) + TX, sulfato de nicotina (578) + TX, nifluridida (1309) + TX, nitenpiram (579) + TX, nitiazina (1311) + TX, nitrilacarb (1313) + TX, complejo de nitrilacarb y cloruro de zinc 1:1 (1313) + TX, NNI-0101 (código de compuesto) + TX, NNI-0250 (código de compuesto) + TX, nornicotina (nombre tradicional) (1319) + TX, novalurón (585) + TX, noviflumurón (586) + TX, etilfosfotioato de O-5-dicloro-4-yodofenilo y O-etilo (nombre según la IUPAC) (1057) + TX, fosforotioato de O,O-dietilo y O-4-metil-2-oxo-2H-cromen-7-ilo (nombre según la IUPAC) (1074) + TX, fosforotioato de O,O-dietilo y O-6-metil-2-propilpirimidin-4-ilo (nombre según la IUPAC) (1075) + TX, ditiopirofosfato de O,O,O',O'-tetrapropilo (nombre según la IUPAC) (1424) + TX, ácido oleico (nombre según la IUPAC) (593) + TX, ometoato (594) + TX, oxamilo (602) + TX, oxidemetón-metilo (609) + TX, oxideprofós (1324) + TX, oxidisulfotón (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, para-diclorobenceno [CCN] + TX, paratión (615) + TX, paratión-metilo (616) + TX, penflurón (nombre alternativo) [CCN] + TX, pentaclorofenol (623) + TX, laurato de pentaclorofenilo (nombre según la IUPAC) (623) + TX, permetrina (626) + TX, aceites del petróleo (nombre alternativo) (628) + TX, PH 60-38 (código de desarrollo) (1328) + TX, fenkaptón (1330) + TX, fenotrina (630) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosalona (637) + TX, fosfolán (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosniclor (1339) + TX, fosfamidón (639) + TX, fosfina (nombre según la IUPAC) (640) + TX, foxim (642) + TX, foxim-metilo (1340) + TX, pirimetafós (1344) + TX, pirimicarb (651) + TX, pirimifós-etilo (1345) + TX, pirimifós-metilo (652) + TX, isómeros de policlorodociclopentadieno (nombre según la IUPAC) (1346) + TX, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + TX, arsenito de potasio [CCN] + TX, tiocianato de potasio [CCN] + TX, praletrina (655) + TX, precoceno I (nombre alternativo) [CCN] + TX, precoceno II (nombre alternativo) [CCN] + TX, precoceno III (nombre alternativo) [CCN] + TX, primidofós (1349) + TX, profenofós (662) + TX, proflutrina [CCN] + TX, promacilo (1354) + TX, promecarb (1355) + TX, propafós (1356) + TX, propetamfós (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidación (1360) + TX, protiofós (686) + TX, protoato (1362) + TX, protrifenbuto [CCN] + TX, pimetrozina (688) + TX, piraclofós (689) + TX, pirazofós (693) + TX, piresmetrina (1367) + TX, piretrina I (696) + TX, piretrina II (696) + TX, piretrinas (696) + TX, piridabeno (699) + TX, piridalilo (700) + TX, piridafentión (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, piritimito (1370) + TX, piriproxifeno (708) + TX, cuasia (nombre alternativo) [CCN] + TX,

5 quinalfós (711) + TX, quinalfós-metilo (1376) + TX, quinotión (1380) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + TX, rafoxanida (nombre alternativo) [CCN] + TX, resmetrina (719) + TX, rotenona (722) + TX, RU 15525 (código de desarrollo) (723) + TX, RU 25475 (código de desarrollo) (1386) + TX, riania (nombre alternativo) (1387) + TX, rianodina (nombre tradicional) (1387) + TX, sabadilla (nombre alternativo) (725) + TX, escradán (1389) + TX, sebufós (nombre alternativo) + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, SI-0009 (código de compuesto) + TX, SI-0205 (código de compuesto) + TX, SI-0404 (código de compuesto) + TX, SI-0405 (código de compuesto) + TX, silafluofeno (728) + TX, SN 72129 (código de desarrollo) (1397) + TX, arsenito de sodio [CCN] + TX, cianuro de sodio (444) + TX, fluoruro de sodio (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1399) + TX, hexafluorosilicato de sodio (1400) + TX, pentaclorofenóxido de sodio (623) + TX, seleniato de sodio (nombre según la IUPAC) (1401) + TX, tiocianato de sodio [CCN] + TX, sofamida (1402) + TX, espinosad (737) + TX, espiromesifeno (739) + TX, espirotetramat (CCN) + TX, sulcofurón (746) + TX, sulcofurón-sodio (746) + TX, sulfluramida (750) + TX, sulfotep (753) + TX, fluoruro de sulfurilo (756) + TX, sulprofós (1408) + TX, aceites de alquitrán (nombre alternativo) (758) + TX, tau-fluvalinato (398) + TX, tazimcarb (1412) + TX, TDE (1414) + TX, tebufenozida (762) + TX, tebufenpirad (763) + TX, tebupirimfós (764) + TX, teflubenzurón (768) + TX, teflutrina (769) + TX, temefós (770) + TX, TEPP (1417) + TX,
 10 teraletrina (1418) + TX, terbam (nombre alternativo) + TX, terbufós (773) + TX, tetracloroetano [CCN] + TX, tetraclorvinfós (777) + TX, tetrametrina (787) + TX, theta-cipermetrina (204) + TX, tiacloprid (791) + TX, tiafenox (nombre alternativo) + TX, tiametoxam (792) + TX, ticrofós (1428) + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiociclam (798) + TX, hidrogenooxalato de tiociclam (798) + TX, tiodicarb (799) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometón (801) + TX, tionazina (1434) + TX, tiosultap (803) + TX, tiosultap-sodio (803) + TX, turingiensina (nombre alternativo) [CCN] + TX, tolfenpirad (809) + TX, tralometrina (812) + TX, transflutrina (813) + TX, transpermetrina (1440) + TX, triamifós (1441) + TX, triazamato (818) + TX, triazofós (820) + TX, triazurón (nombre alternativo) + TX, triclorfón (824) + TX, triclorometafós-3 (nombre alternativo) [CCN] + TX, tricloronat (1452) + TX, trifenofós (1455) + TX, triflumurón (835) + TX, trimetacarb (840) + TX, tripreno (1459) + TX, vamidotión (847) + TX, vaniliprol [CCN] + TX, veratridina (nombre alternativo) (725) + TX, veratrina (nombre alternativo) (725) + TX, XMC (853) + TX, xillicarb (854) + TX, YI-5302 (código de compuesto) + TX, zeta-cipermetrina (205) + TX, zetametrina (nombre alternativo) + TX, fosfuro de zinc (640) + TX, zolaprofós (1469) y ZXI 8901 (código de desarrollo) (858) + TX, ciantraniliprol [736994-63-19 + TX, clorantraniliprol [500008-45-7] + TX, cienopirafeno [560121-52-0] + TX, ciflumetofeno [400882-07-7] + TX, pirflquinazón [337458-27-2] + TX, espinetoram [187166-40-1 + 187166-15-0] + TX, espirotetramat [203313-25-1] + TX, sulfoxaflor [946578-00-3] + TX, flufiprol [704886-18-0] + TX, meperflutrina [915288-13-0] + TX, tetrametilflutrina [84937-88-2] + TX,
 15 triflumezopirim (descrito en el documento WO 2012/092115) + TX,

un molusquicida seleccionado del grupo de sustancias constituido por óxido de bis(tributilestaño) (nombre según la IUPAC) (913) + TX, bromoacetamida [CCN] + TX, arseniato de calcio [CCN] + TX, cloetocarb (999) + TX, acetoarsenito de cobre [CCN] + TX, sulfato de cobre (172) + TX, fentina (347) + TX, fosfato férrico (nombre según la IUPAC) (352) + TX, metaldehído (518) + TX, metiocarb (530) + TX, niclosamida (576) + TX, niclosamida-olamina (576) + TX,
 20 pentaclorofenol (623) + TX, pentaclorofenóxido de sodio (623) + TX, tazimcarb (1412) + TX, tiodicarb (799) + TX, óxido de tributilestaño (913) + TX, trifenmorf (1454) + TX, trimetacarb (840) + TX, acetato de trifenilestaño (nombre según la IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestaño (nombre según la IUPAC) (347) + TX, piriprol [394730-71-3] + TX,

un nematocida seleccionado del grupo de sustancias constituido por AKD-3088 (código de compuesto) + TX, 1,2-dibromo-3-cloropropano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1045) + TX, 1,2-dicloropropano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (nombre según la IUPAC) (1063) + TX, 1,3-dicloropropeno (233) + TX, 1,1-dióxido de 3,4-diclorotetrahidrotiofeno (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1065) + TX, 3-(4-clorofenil)-5-metilrodanina (nombre según la IUPAC) (980) + TX, ácido 5-metil-6-tioxo-1,3,5-tiadiazinan-3-ilacético (nombre según la IUPAC) (1286) + TX, 6-isopentenilaminopurina (nombre alternativo) (210) + TX,
 25 abamectina (1) + TX, acetoprol [CCN] + TX, alanicarb (15) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX, benclotiaz [CCN] + TX, benomilo (62) + TX, butilpiridabeno (nombre alternativo) + TX, cadusafós (109) + TX, carbofurano (118) + TX, disulfuro de carbono (945) + TX, carbosulfán (119) + TX, cloropicrina (141) + TX, clorpirifós (145) + TX, cloetocarb (999) + TX, citocininas (nombre alternativo) (210) + TX, dazomet (216) + TX, DBCP (1045) + TX, DCIP (218) + TX, diamidafós (1044) + TX, diclofentión (1051) + TX, diclifós (nombre alternativo) + TX, dimetoato (262) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, etoprofós (312) + TX, dibromuro de etileno (316) + TX, fenamifós (326) + TX, fempirad (nombre alternativo) + TX, fensulfotión (1158) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietán (1196) + TX, furfural (nombre alternativo) [CCN] + TX, GY-81 (código de desarrollo) (423) + TX, heterofós [CCN] + TX, yodometano (nombre según la IUPAC) (542) + TX, isamidofós (1230) + TX, isazofós (1231) + TX,
 30 ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, kinetina (nombre alternativo) (210) + TX, mecarfón (1258) + TX, metam (519) + TX, metam-potasio (nombre alternativo) (519) + TX, metam-sodio (519) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, isotiocianato de metilo (543) + TX, oxima de milbemicina (nombre alternativo) [CCN] + TX, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, composición de *Myrothecium verrucaria* (nombre alternativo) (565) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, oxamilo (602) + TX, forato (636) + TX, fosfamidón (639) + TX, fosfocarb [CCN] + TX, sebufós

- (nombre alternativo) + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, espinosad (737) + TX, terbam (nombre alternativo) + TX, terbufós (773) + TX, tetraclorotiofeno (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1422) + TX, tiafenox (nombre alternativo) + TX, tionazina (1434) + TX, triazofós (820) + TX, triazurón (nombre alternativo) + TX, xilenoles [CCN] + TX, YI-5302 (código de compuesto) y zeatina (nombre alternativo) (210) + TX, fluensulfona [318290-98-1] + TX,
- 5 un inhibidor de la nitrificación seleccionado del grupo de sustancias constituido por etilxantato potásico [CCN] y nitrapirina (580) + TX,
- un activador vegetal seleccionado del grupo de sustancias constituido por acibenzolar (6) + TX, acibenzolar-S-metilo (6) + TX, probenazol (658) y extracto de *Reynoutria sachalinensis* (nombre alternativo) (720) + TX,
- 10 un rodenticida seleccionado del grupo de sustancias constituido por 2-isovalerilindan-1,3-diona (nombre según la IUPAC) (1246) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)benzenosulfonamida (nombre según la IUPAC) (748) + TX, alfa-clorohidrina [CCN] + TX, fosfuro de aluminio (640) + TX, antu (880) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, carbonato de bario (891) + TX, bistiosemi (912) + TX, brodifacoum (89) + TX, bromadiolona (91) + TX, brometalina (92) + TX, cianuro de calcio (444) + TX, cloralosa (127) + TX, clorofacinona (140) + TX, colecalciferol (nombre alternativo) (850) + TX, coumaclor (1004) + TX, coumafurilo (1005) + TX, coumatetrililo (175) + TX, crimidina (1009) + TX, difenacoum (246) + TX, difetialona (249) + TX, difacinona (273) + TX, ergocalciferol (301) + TX, flocoumafeno (357) + TX, fluoroacetamida (379) + TX, flupropadina (1183) + TX, clorhidrato de flupropadina (1183) + TX, gamma-HCH (430) + TX, HCH (430) + TX, cianuro de hidrógeno (444) + TX, yodometano (nombre según la IUPAC) (542) + TX, lindano (430) + TX, fosfuro de magnesio (nombre según la IUPAC) (640) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, norbormida (1318) + TX, fosacetim (1336) + TX, fosfina (nombre según la IUPAC) (640) + TX, fósforo [CCN] + TX, pindona (1341) + TX, arsenito de potasio [CCN] + TX, pirinurón (1371) + TX, escilirrosida (1390) + TX, arsenito de sodio [CCN] + TX, cianuro de sodio (444) + TX, fluoroacetato de sodio (735) + TX, estricnina (745) + TX, sulfato de talio [CCN] + TX, warfarina (851) y fosfuro de zinc (640) + TX,
- 15 un compuesto sinérgico seleccionado del grupo de sustancias constituido por piperonilato de 2-(2-butoxi)etilo (nombre según la IUPAC) (934) + TX, 5-(1,3-benzodioxol-5-il)-3-hexiliciclohex-2-enona (nombre según la IUPAC) (903) + TX, farnesol con nerolidol (nombre alternativo) (324) + TX, MB-599 (código de desarrollo) (498) + TX, MGK 264 (código de desarrollo) (296) + TX, butóxido de piperonilo (649) + TX, piprotal (1343) + TX, isómero de propilo (1358) + TX, S421 (código de desarrollo) (724) + TX, sesamex (1393) + TX, sesamolina (1394) y sulfóxido (1406) + TX,
- 25 un repelente de animales seleccionado del grupo de sustancias constituido por antraquinona (32) + TX, cloralosa (127) + TX, naftenato de cobre [CCN] + TX, oxiclورو de cobre (171) + TX, diazinona (227) + TX, dicitopentadieno (nombre químico) (1069) + TX, guazatina (422) + TX, acetatos de guazatina (422) + TX, metiocarb (530) + TX, piridin-4-amina (nombre según la IUPAC) (23) + TX, tiram (804) + TX, trimetacarb (840) + TX, naftenato de zinc [CCN] y ziram (856) + TX,
- 30 un virucida seleccionado del grupo de sustancias constituido por imanina (nombre alternativo) [CCN] y ribavirina (nombre alternativo) [CCN] + TX,
- 35 un protector de lesiones seleccionado del grupo de sustancias constituido por óxido de mercurio (512) + TX, octilnona (590) y tiofanato-metilo (802) + TX,
- y compuestos biológicamente activos seleccionados del grupo constituido por azaconazol (60207-31-0) + TX, bitertanol [70585-36-3] + TX, bromuconazol [116255-48-2] + TX, ciproconazol [94361-06-5] + TX, difenoconazol [119446-68-3] + TX, diniconazol [83657-24-3] + TX, epoxiconazol [106325-08-0] + TX, fenbuconazol [114369-43-6] + TX, fluquinconazol [136426-54-5] + TX, flusilazol [85509-19-9] + TX, flutriafol [76674-21-0] + TX, hexaconazol [79983-71-4] + TX, imazalilo [35554-44-0] + TX, imibenconazol [86598-92-7] + TX, ipconazol [125225-28-7] + TX, metconazol [125116-23-6] + TX, miclobutanilo [88671-89-0] + TX, pefurazoato [101903-30-4] + TX, penconazol [66246-88-6] + TX, protioconazol [178928-70-6] + TX, pirifenox [88283-41-4] + TX, procloraz [67747-09-5] + TX, propiconazol [60207-90-1] + TX, simeconazol [149508-90-7] + TX, tebuconazol [107534-96-3] + TX, tetraconazol [112281-77-3] + TX, triadimefón [43121-43-3] + TX, triadimenol [55219-65-3] + TX, triflumizol [99387-89-0] + TX, triticonazol [131983-72-7] + TX, ancimidol [12771-68-5] + TX, fenarimol [60168-88-9] + TX, nuarimol [63284-71-9] + TX, bupirimato [41483-43-6] + TX, dimetirimol [5221-53-4] + TX, etirimol [23947-60-6] + TX, dodemorf [1593-77-7] + TX, fenpropidina [67306-00-7] + TX, fenpropimorf [67564-91-4] + TX, espiroxamina [118134-30-8] + TX, tridemorf [81412-43-3] + TX, ciprodinilo [121552-61-2] + TX, mepanipirim [110235-47-7] + TX, pirimetanilo [53112-28-0] + TX, fencpiclonilo [74738-17-3] + TX, fludioxonilo [131341-86-1] + TX, benalaxilo [71626-11-4] + TX, furalaxilo [57646-30-7] + TX, metalaxilo [57837-19-1] + TX, R-metalaxilo [70630-17-0] + TX, ofurace [58810-48-3] + TX, oxadixilo [77732-09-3] + TX, benomilo [17804-35-2] + TX, carbendazim [10605-21-7] + TX, debacarb [62732-91-6] + TX, fuberidazol [3878-19-1] + TX, tiabendazol [148-79-8] + TX, clozolinato [84332-86-5] + TX, diclozolina [24201-58-9] + TX, iprodiona [36734-19-7] + TX, miclozolina [54864-
- 40
- 45
- 50

61-8] + TX, procimidona [32809-16-8] + TX, vinclozolina [50471-44-8] + TX, boscalida [188425-85-6] + TX, carboxina [5234-68-4] + TX, fenfuram [24691-80-3] + TX, flutolanilo [66332-96-5] + TX, mepronilo [55814-41-0] + TX, oxicarboxina [5259-88-1] + TX, pentiopirad [183675-82-3] + TX, tifulzamida [130000-40-7] + TX, guazatina [108173-90-6] + TX, dodina [2439-10-3] [112-65-2] (base libre) + TX, iminoctadina [13516-27-3] + TX, azoxistrobina [131860-33-8] + TX, dimoxistrobina [149961-52-4] + TX, enestroburina {Proc. BCPC, Int. Congr., Glasgow, 2003, 1, 93} + TX, fluoxastrobina [361377-29-9] + TX, kresoxim-metilo [143390-89-0] + TX, metominostrobrina [133408-50-1] + TX, trifloxistrobina [141517-21-7] + TX, orisastrobina [248593-16-0] + TX, picoxistrobina [117428-22-5] + TX, piraclostrobina [175013-18-0] + TX, ferbam [14484-64-1] + TX, mancozeb [8018-01-7] + TX, maneb [12427-38-2] + TX, metiram [9006-42-2] + TX, propineb [12071-83-9] + TX, tiram [137-26-8] + TX, zineb [12122-67-7] + TX, ziram [137-30-4] + TX, captafol [2425-06-1] + TX, captán [133-06-2] + TX, diclofluánid [1085-98-9] + TX, fluoroimida [41205-21-4] + TX, folpet [133-07-3] + TX, toliifluánid [731-27-1] + TX, caldo bordelés [8011-63-0] + TX, hidróxido de cobre [20427-59-2] + TX, oxiclóruo de cobre [1332-40-7] + TX, sulfato de cobre [7758-98-7] + TX, óxido de cobre [1317-39-1] + TX, mancofre [53988-93-5] + TX, oxina-cobre [10380-28-6] + TX, dinocap [131-72-6] + TX, nitrotal-isopropilo [10552-74-6] + TX, edifenfós [17109-49-8] + TX, iprobenfós [26087-47-8] + TX, isoprotiolo [50512-35-1] + TX, fosdifeno [36519-00-3] + TX, pirazofós [13457-18-6] + TX, tolclofós-metilo [57018-04-9] + TX, acibenzolar-S-metilo [135158-54-2] + TX, anilazina [101-05-3] + TX, bentiavalicarb [413615-35-7] + TX, blastidicina-S [2079-00-7] + TX, quinometionato [2439-01-2] + TX, cloroneb [2675-77-6] + TX, clorotalonilo [1897-45-6] + TX, ciflufenamida [180409-60-3] + TX, cimoxanilo [57966-95-7] + TX, diclona [117-80-6] + TX, diclocimet [139920-32-4] + TX, diclomezina [62865-36-5] + TX, diclorán [99-30-9] + TX, dietofencarb [87130-20-9] + TX, dimetomorf [110488-70-5] + TX, SYP-LI90 (Flumorf) [211867-47-9] + TX, ditianón [3347-22-6] + TX, etaboxam [162650-77-3] + TX, etridiazol [2593-15-9] + TX, famoxadona [131807-57-3] + TX, fenamidona [161326-34-7] + TX, fenoxanilo [115852-48-7] + TX, fentina [668-34-8] + TX, ferimzona [89269-64-7] + TX, fluazinam [79622-59-6] + TX, fluopicolida [239110-15-7] + TX, flusulfamida [106917-52-6] + TX, fenhexamida [126833-17-8] + TX, fosetil-aluminio [39148-24-8] + TX, himexazol [10004-44-1] + TX, iprovalicarb [140923-17-7] + TX, IKF-916 (Ciazofamid) [120116-88-3] + TX, kasugamicina [6980-18-3] + TX, metasulfocarb [66952-49-6] + TX, metrafenona [220899-03-6] + TX, pencicurón [66063-05-6] + TX, ftalida [27355-22-2] + TX, polioxinas [11113-80-7] + TX, probenazol [27605-76-1] + TX, propamocarb [25606-41-1] + TX, proquinazid [189278-12-4] + TX, piroquilon [57369-32-1] + TX, quinoxifeno [124495-18-7] + TX, quintozeno [82-68-8] + TX, azufre [7704-34-9] + TX, tiadinilo [223580-51-6] + TX, triazóxido [72459-58-6] + TX, triciclazol [41814-78-2] + TX, triforina [26644-46-2] + TX, validamicina [37248-47-8] + TX, zoxamida (RH7281) [156052-68-5] + TX, mandipropamida [374726-62-2] + TX, isopirazam [881685-58-1] + TX, sedaxano [874967-67-6] + TX, (9-diclorometilen-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-5-il)-amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (descrito en el documento WO 2007/048556) + TX, (3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (descrita en el documento WO 2006/087343) + TX, [(3S,4R,4aR,6S,6aS,12R,12aS,12bS)-3-[(ciclopropilcarbonil)oxil]-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-decahidro-6,12-dihidroxi-4,6a,12b-trimetil-11-oxo-9-(3-piridinil)-2H,11H-nafto[2,1-b]pirano[3,4-e]piran-4-il)metil-ciclopropanocarboxilato [915972-17-7] + TX y 1,3,5-trimetil-N-(2-metil-1-oxopropil)-N-[3-(2-metilpropil)-4-[2,2,2-trifluoro-1-metoxi-1-(trifluorometil)etil]fenil]-1H-pirazolo-4-carboxamida [926914-55-8] + TX, flufiprol [704886-18-0] + TX, ciclaniliprol [1031756-98-5] + TX, tetraniliprol [1229654-66-3] + TX, guadipir (descrito en el documento WO2010/060231) + TX y ciclozaprid (descrito en el documento WO 2005/077934) + TX.

Las referencias entre corchetes tras los principios activos, p. ej. [3878-19-1], se refieren al número de registro del Chemical Abstracts. Los componentes de las mezclas descritos anteriormente son conocidos. Cuando los principios activos están incluidos en "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual - A World Compendium; decimotercera edición; Editor: C. D. S. Tomlin; Consejo Británico para la Protección de los Cultivos], se describen en este con el número de entrada facilitado entre paréntesis anteriormente en la presente para el compuesto particular, por ejemplo, el compuesto "abamectina" se describe con el número de entrada (1). Cuando se ha añadido "[CCN]" anteriormente en la presente al compuesto particular, el compuesto en cuestión está incluido en el "Compendium of Pesticide Common Names", disponible en internet [A. Wood; Compendium of Pesticide Common Names, Copyright © 1995-2004]; por ejemplo, el compuesto "acetoprol" se describe en la dirección de internet <http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.html>.

Se hace referencia a la mayoría de los principios activos descritos anteriormente en la presente mediante el denominado "nombre común", utilizándose el "nombre común ISO" u otro "nombre común" relevante en casos individuales. Si la denominación no es un "nombre común", la naturaleza de la denominación empleada en su lugar se indica entre paréntesis para el compuesto particular; en este caso, se emplea el nombre según la IUPAC, el nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts, un "nombre químico", un "nombre tradicional", un "nombre de compuesto" o un "código de desarrollo" o, si no se emplea ninguna de estas denominaciones ni ningún "nombre común", se empleará un "nombre alternativo". "Reg. CAS No" significa el Número de Registro de Chemical Abstracts.

La mezcla de principios activos de los compuestos de fórmula I seleccionados de la Tabla Tablas 1 a 11 y A con principios activos arriba descritos comprende un compuesto seleccionado de la Tabla Tablas 1 a 11 y A y un principio activo tal como se describe arriba, preferiblemente en una relación de mezclado de 100:1 a 1:6000, especialmente de 50:1 a 1:50, más especialmente en una relación de 20:1 a 1:20, incluso más especialmente de 10:1 a 1:10, muy

especialmente de 5:1 y 1:5, dándose especial preferencia a una relación de 2:1 a 1:2, y siendo igualmente preferida una relación de 4:1 a 2:1, sobre todo en una relación de 1:1, o 5:1, o 5:2, o 5:3, o 5:4, o 4:1, o 4:2, o 4:3, o 3:1, o 3:2, o 2:1, o 1:5, o 2:5, o 3:5, o 4:5, o 1:4, o 2:4, o 3:4, o 1:3, o 2:3, o 1:2, o 1:600, o 1:300, o 1:150, o 1:35, o 2:35, o 4:35, o 1:75, o 2:75, o 4:75, o 1:6000, o 1:3000, o 1:1500, o 1:350, o 2:350, o 4:350, o 1:750, o 2:750, o 4:750. Estas relaciones de mezclas son en peso.

Las mezclas descritas anteriormente pueden emplearse en un método para controlar plagas, que comprende aplicar una composición que comprende una mezcla tal como se ha descrito anteriormente a las plagas o a su entorno, con la excepción de un método para tratar el cuerpo humano o animal mediante cirugía o terapia y métodos de diagnóstico practicados en el cuerpo humano o animal.

Las mezclas que comprenden un compuesto de fórmula I seleccionado de la Tabla Tabla 1 a 11 y A y uno o más principios activos tal como se describe arriba se pueden aplicar, por ejemplo, en una forma simple de "mezcla lista", en una mezcla de pulverización combinada, compuesta de formulaciones separadas de los componentes de un solo ingrediente activo, tal como una "mezcla de tanque", y en un uso combinado de los ingredientes activos individuales cuando se aplican de manera secuencial, es decir, uno después del otro con un período razonablemente corto, tal como una pocas horas o días. El orden de aplicación de los compuestos de fórmula I seleccionados de la Tabla Tabla 1 a 11 y A y los principios activos arriba descritos no es esencial para el funcionamiento de la presente invención.

Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden comprender otros auxiliares sólidos o líquidos tales como estabilizantes, por ejemplo, aceites vegetales epoxidados o no epoxidados (por ejemplo, aceite de coco, aceite de colza o aceite de soja epoxidados), antiespumantes, por ejemplo, aceite de silicona, conservantes, reguladores de la viscosidad, aglutinantes y/o adherentes, fertilizantes u otros principios activos para obtener efectos específicos, por ejemplo, bactericidas, fungicidas, nematocidas, activadores de plantas, molusquicidas o herbicidas.

Las composiciones de acuerdo con la invención se preparan de una manera conocida per se, en ausencia de auxiliares, por ejemplo, mediante moliendo, tamizando y/o comprimiendo un principio activo sólido y en presencia de al menos un auxiliar, por ejemplo, mezclando íntimamente y/o moliendo el principio activo con el auxiliar (auxiliares). Estos procesos para preparar las composiciones y el uso de los compuestos I para preparar estas composiciones son también un objeto de la invención.

Los métodos de aplicación para las composiciones, es decir, los métodos para controlar las plagas del tipo mencionado anteriormente, por ejemplo, mediante pulverización, atomización, espolvoreación, con cepillo, revestimiento, dispersión o vertido, que deben seleccionarse para adecuarse a los fines deseados de las circunstancias predominantes, y el uso de las composiciones para controlar las plagas del tipo mencionado anteriormente son otros objetos de la invención. Las tasas habituales de concentración se encuentran entre 0.1 y 1000 ppm, preferentemente entre 0.1 y 500 ppm, de principio activo. La tasa de aplicación por hectárea es generalmente de 1 a 2000 g de ingrediente activo por hectárea, en particular de 10 a 1000 g/ha, preferiblemente de 10 a 600 g/ha.

Un método preferido de aplicación en el campo de la protección de cultivos es la aplicación al follaje de las plantas (aplicación foliar), siendo posible seleccionar la frecuencia y la tasa de aplicación para que coincida con el peligro de infestación con la plaga en cuestión. Como alternativa, el ingrediente activo puede llegar a las plantas mediante el sistema radicular (acción sistémica), empapando la ubicación de las plantas con una composición líquida o incorporando el ingrediente activo en forma sólida en el emplazamiento de las plantas, por ejemplo, en el suelo, por ejemplo, en forma de gránulos (aplicación al suelo). En el caso de los cultivos de arrozales, dichos gránulos pueden introducirse en forma dosificada en el arrozal anegado.

Los compuestos de la invención y las composiciones de los mismos también son adecuados para la protección de material de propagación vegetal, por ejemplo semillas, tales como frutos, tubérculos o semillas, o plantas de vivero, contra plagas del tipo arriba mencionado. El material de propagación puede tratarse con el compuesto antes de la siembra, por ejemplo, la semilla puede tratarse antes de la siembra. Como alternativa, el compuesto puede aplicarse a los granos de las semillas (recubrimiento), ya sea empapando los granos en una composición líquida o aplicando una capa de una composición sólida. También es posible aplicar las composiciones cuando el material de propagación se planta en el sitio de aplicación, por ejemplo, en el surco de siembra durante la perforación. Estos métodos de tratamiento para material de propagación vegetal y el material de propagación vegetal así tratado son objetos adicionales de la invención. Las tasas de tratamiento típicas dependerían de la planta y de la plaga/hongos a controlar y generalmente están entre 1 y 200 gramos por cada 100 kg de semillas, preferiblemente entre 5 y 150 gramos por cada 100 kg de semillas, tal como entre 10 y 100 gramos por cada 100 kg de semillas.

El término semilla abarca semillas y propágulos vegetales de todo tipo, que incluyen, sin carácter limitante, semillas propiamente dichas, trozos de semillas, brotes nuevos, mies, bulbos, frutos, tubérculos, granos, rizomas, esquejes, brotes cortados y similares, y en una realización preferida se refiere a las semillas propiamente dichas.

La presente invención también comprende semillas recubiertas o tratadas con o que contienen un compuesto de fórmula I. El término "recubierto o tratado con y/o que contiene" generalmente significa que el ingrediente activo está en su mayor parte en la superficie de la semilla en el momento de aplicación, aunque una parte mayor o menor del ingrediente puede penetrar en el material de semilla, dependiendo del método de aplicación. Cuando dicho producto de semilla se (re)planta, puede absorber el ingrediente activo. En una realización, la presente invención pone a disposición un material de propagación vegetal adherido al mismo con un compuesto de fórmula (I), (Ia) y (Ib). Además, se pone a disposición una composición que comprende un material de propagación vegetal tratado con un compuesto de fórmula (I), (Ia) y (Ib).

El tratamiento de semillas comprende todas las técnicas adecuadas de tratamiento de semillas conocidas en la técnica, tales como la desinfección de semillas, el recubrimiento de semillas, el espolvoreado de semillas, el remojo de semillas y la granulación de semillas. La aplicación del tratamiento de semillas del compuesto de fórmula (I), (Ia) (Ib) se puede llevar a cabo mediante cualquier método conocido, tal como pulverizar o espolvorear las semillas antes de sembrar o durante la siembra/plantación de las semillas.

Ejemplos biológicos:

Los compuestos (P1-P6) se muestran en la tabla A1.

Ejemplo B1: Bemisia tabaci (mosca blanca del algodón): Actividad de alimentación/contacto

Se colocaron discos de hojas de algodón sobre agar en placas de microtitulación de 24 pocillos y se pulverizaron con soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de DMSO de 10 000 ppm. Después de secar, los discos de hojas se infestaron con moscas blancas adultas. Las muestras se verificaron para determinar la mortalidad 6 días después de la incubación.

El siguiente compuesto resultó en al menos un 80% de mortalidad a una tasa de aplicación de 200 ppm: P2

Ejemplo B2: Diabrotica balteata (gusano de la raíz del maíz): Actividad de alimentación/contacto

Brotos de maíz, colocados sobre una capa de agar en placas de microtitulación de 24 pocillos se trataron con soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de DMSO de 10 000 ppm mediante pulverización. Después del secado, las placas se infestaron con larvas L2 (de 6 a 10 por pocillo). Las muestras se evaluaron en cuanto a la mortalidad y la inhibición del crecimiento en comparación con muestras no tratadas 4 días después de la infestación.

Los siguientes compuestos resultaron en al menos un 80% de mortalidad a una tasa de aplicación de 200 ppm:

P6, P3, P1 y P2.

Ejemplo B3 Euschistus heros(Chinche Neotropical Parda): Actividad de alimentación/contacto

Se pulverizaron hojas de soja sobre agar en placas de microtitulación de 24 pocillos con soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de 10.000 ppm de DMSO. Después del secado, la hoja se infestó con ninfas N-2. Las muestras se evaluaron en cuanto a la inhibición del crecimiento en comparación con las muestras no tratadas 5 días después de la infestación.

El siguiente compuesto dio un efecto de al menos 80% en al menos una de las dos categorías (mortalidad o inhibición del crecimiento) a una tasa de aplicación de 200 ppm: P6

Ejemplo B4 Frankliniella occidentalis (trips de flores del oeste): Actividad de alimentación/contacto

Discos de hojas de girasol se colocaron sobre agar en placas de microtitulación de 24 pocillos y se pulverizaron con soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de DMSO de 10 000 ppm. Después del secado, los discos de hojas se infestaron con una población de Frankliniella de edades mixtas. Las muestras se evaluaron en cuanto a la mortalidad 7 días después de la infestación.

El siguiente compuesto provocó al menos un 80 % de mortalidad a una tasa de aplicación de 200 ppm: P2

Ejemplo B5 Myzus persicae (áfido verde del melocotonero): Actividad de alimentación/contacto

Discos de hojas de girasol se colocaron sobre agar en una placa de microtitulación de 24 pocillos y se pulverizaron con soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de DMSO de 10 000 ppm. Tras secar, los discos de hojas se infestaron con una población de áfidos de edades variadas. Las muestras se evaluaron en cuanto a la mortalidad 6 días después de la infestación.

Los siguientes compuestos dieron provocaron al menos un 80 % de mortalidad a una tasa de aplicación de 200 ppm: P6, P1 y P2.

Ejemplo B6 Myzus persicae (áfido verde del melocotonero): Actividad sistémica

5 Las raíces de plántulas de guisantes infestadas con una población de áfidos de edades mixtas se colocaron directamente en las soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de 10.000 ppm de DMSO. Las muestras se evaluaron para determinar la mortalidad 6 días después de colocar las plántulas en soluciones de ensayo.

Los siguientes compuestos resultaron en al menos 80% de mortalidad a una tasa de ensayo de 24 ppm: P6 y P2.

Ejemplo B7 Myzus persicae (áfido verde del melocotonero): Actividad intrínseca

10 Los compuestos de ensayo de soluciones madre de 10.000 ppm de DMSO se aplicaron con una pipeta en placas de microtitulación de 24 pocillos y se mezclaron con solución de sacarosa. Las placas se cerraron con un Parafilm estirado. Se colocó una plantilla de plástico con 24 orificios en la placa y se colocaron plántulas de guisantes infestadas directamente en el Parafilm. La placa infestada se cerró con un papel secante de gel y otra plantilla de plástico y luego se volcó. Las muestras se evaluaron en cuanto a la mortalidad 5 días después de la infestación.

15 Los siguientes compuestos resultaron en al menos 80% de mortalidad a una tasa de ensayo de 12 ppm: P1 y P2.

Ejemplo B8 Plutella xylostella (palomilla dorso de diamante): Actividad de alimentación/contacto

20 Placas de microtitulación de 24 pocillos se trataron con dieta artificial con soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de DMSO de 10.000 ppm mediante pipeteo. Después del secado, las placas se infestaron con larvas L2 (de 10 a 15 por pocillo). Las muestras se evaluaron en cuanto a la mortalidad y la inhibición del crecimiento en comparación con muestras no tratadas 5 días después de la infestación.

Los siguientes compuestos dieron un efecto de al menos 80% en al menos una de las dos categorías (mortalidad o inhibición del crecimiento) a una tasa de aplicación de 200 ppm: P6, P1 y P2.

Ejemplo B9 Spodoptera littoralis (gusano de la hoja del algodón egipcio): Actividad de alimentación/contacto

25 Se colocaron discos de hojas de algodón sobre agar en placas de microtitulación de 24 pocillos y se pulverizaron con soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de DMSO de 10 000 ppm. Después de secar, los discos de hojas se infestaron con cinco larvas L1. Las muestras se evaluaron en cuanto a la mortalidad, el efecto anti-alimentario y la inhibición del crecimiento en comparación con muestras no tratadas 3 días después de la infestación. El control de *Spodoptera littoralis* por una muestra de ensayo se produce cuando al menos uno de los efectos de la mortalidad, el efecto anti-alimentario y la inhibición del crecimiento es mayor que la muestra no tratada.

30 Los siguientes compuestos dieron como resultado un control de al menos 80% a una tasa de aplicación de 200 ppm: P6, P5, P1 y P2.

Ejemplo B10 Spodoptera littoralis (gusano de la hoja del algodón egipcio): Actividad sistémica

35 Compuestos de ensayo se aplicaron mediante pipeta desde soluciones madre de DMSO de 10 000 ppm en placas de 24 pocillos y se mezclaron con agar. Las semillas de lechuga se colocaron sobre el agar y la placa de múltiples pocillos se cerró con otra placa que también contiene agar. Después de 7 días, las raíces han absorbido el compuesto y la lechuga ha crecido en la placa de la tapa. Ahora se cortaron las hojas de lechuga en la placa de la tapa. Se pipetearon huevos de *Spodoptera* a través de una plantilla de plástico sobre un papel absorbente de gel húmedo y la placa se tapó con este. Las muestras se evaluaron para determinar la mortalidad, el efecto anti-alimentario y la inhibición del crecimiento en comparación con las muestras no tratadas 6 días después de la infestación.

40 Los siguientes compuestos dieron un efecto de al menos el 80% en al menos una de las tres categorías (mortalidad, anti-alimentación o inhibición del crecimiento) a una tasa de aplicación de 12,5 ppm: P6 y P2.

Ejemplo B11 Tetranychus urticae (ácaro araña de dos puntos): Actividad de alimentación/contacto

45 Discos de hojas de habas sobre agar en placas de microtitulación de 24 pocillos se pulverizaron con soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de DMSO de 10 000 ppm. Después del secado, los discos de hojas se infestaron con una población de ácaros de edades variadas. Las muestras se evaluaron en cuanto a la mortalidad en la población mixta (fases móviles) 8 días después de la infestación.

El siguiente compuesto resultó en al menos 80% de mortalidad a una tasa de aplicación de 200 ppm: P4

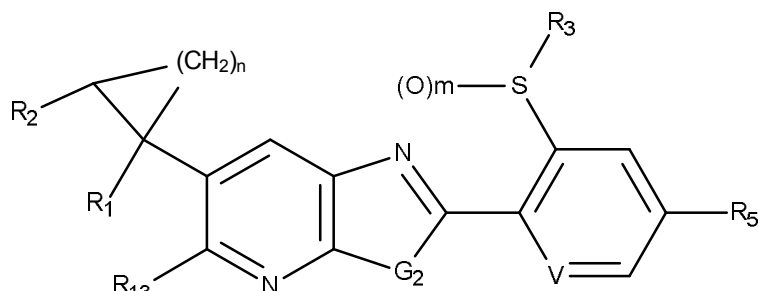
Ejemplo B12 *Aedes aegypti*(mosquito de la fiebre amarilla): Actividad de alimentación/Contacto

5 10 a 15 larvas de *Aedes* (L2) junto con una mezcla nutritiva se dispusieron en placas de microtitulación de 96 pocillos. Los compuestos de ensayo se pipetearon en los pocillos Después de un período de incubación de 2 días, se evaluó la mortalidad y la inhibición del crecimiento de los insectos.

El siguiente compuesto dio un efecto de al menos 80% en al menos una de las dos categorías (mortalidad o inhibición del crecimiento) a una tasa de aplicación de 5 ppm: P2

REVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (Ia)

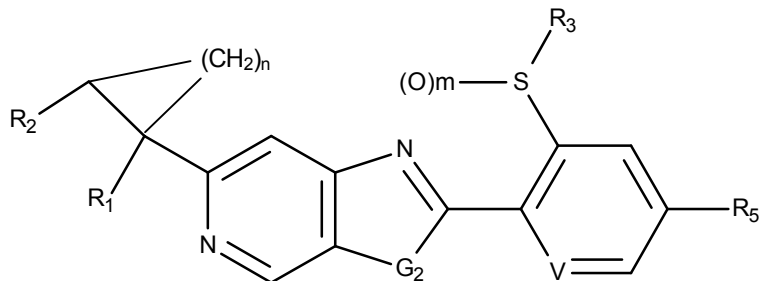


(Ia),

en donde

- 5 R₁ y R₂ son, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, ciano, nitro, C(O)R₈, C(O)OR₉, CONR₁₀R₁₁ o S(O)_mR₁₂;
- R₃ es alquilo C₁-C₃, haloalquilo C₁-C₃, halocicloalquilo C₃-C₅, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₅ o halocicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄;
- 10 R₅ es hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ o alquilo C₁-C₄ mono- o poli-sustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, hidroxilo, haloalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ y ciano; o es cicloalquilo C₃-C₆, o cicloalquilo C₃-C₆ mono- o poli-sustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄ y halógeno; o
- R₅ es alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalquino C₂-C₆; o
- 15 R₅ es fenilo, que puede estar mono- o poli-sustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo y -C(O)haloalquilo C₁-C₄; o
- R₅ es haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, pentafluorosulfanilo, haloalcoxi C₁-C₄, -C(O)alquilo C₁-C₄, alquil C₁-C₄sulfanilo, alquil C₁-C₄sulfonilo o alquil C₁-C₄sulfonilo; o
- 20 R₅ es pirimidina o piridina, los cuales ambos pueden estar mono- o poli-sustituidos con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄sulfanilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo y -C(O)alquilo C₁-C₄;
- G₂ es oxígeno, azufre o es nitrógeno sustituido con hidrógeno o con alquilo C₁-C₂;
- V es nitrógeno;
- 25 R₈, R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂, independientemente uno de otro, son hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆ o alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆, con la condición de que cuando m₁ es 2, R₁₂ es diferente de hidrógeno;
- R₁₃ es hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ sustituido con uno o más grupos metoxi, o
- 30 R₁₃ es haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, fenilcarbonilsulfanilo, ciano, mercapto o alcoxi C₁-C₄carbonilo;
- n es 1 o 2;
- m es 2;
- m₁ es 0, 1 o 2;
- y sales y N-óxidos agroquímicamente aceptables de estos compuestos.

2. Un compuesto de fórmula (Ib)

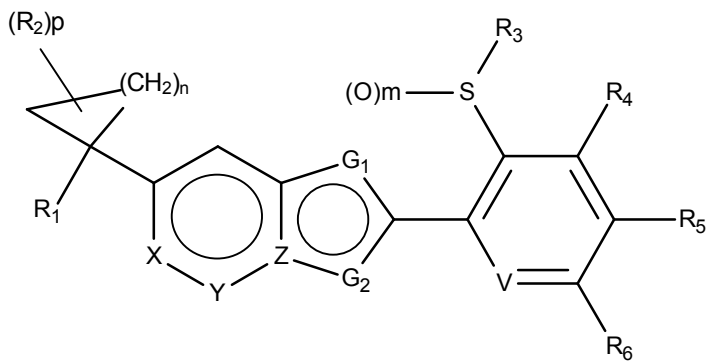


(Ib),

en donde

R₁, R₂, R₃, R₅, V, n, m y G₂ son como se definen en la fórmula (Ia) en la reivindicación 1.

5 3. Un compuesto de fórmula (I)



(I),

donde

R₁ es hidrógeno o ciano;

R₂ es hidrógeno;

10 R₃ es alquilo C₁-C₄;

R₄ es hidrógeno;

R₅ es haloalquilo C₁-C₄;

R₆ es hidrógeno;

p es 1;

15 n es 1 o 2;

m es 2;

X es CH;

Y es N;

Z es carbono;

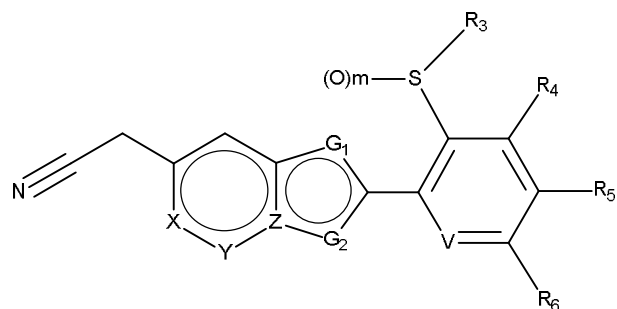
20 G₁ es N;

G_2 es N- R_7 ;

R_7 es alquilo C_1 - C_4 ; y

V es N.

4. Un compuesto de fórmula (III),



5

(III),

en donde G_2 , R_3 , R_5 , m y V tienen las definiciones tal como se describen en la fórmula (Ia) en la reivindicación 1:

G_1 es N;

X es N;

Y es CH;

10 Z es carbono;

R_4 es hidrógeno; y

R_6 es hidrógeno;

15 5. Una composición plaguicida, que comprende al menos un compuesto de fórmula Ia de acuerdo con la reivindicación 1, de fórmula Ib de acuerdo con la reivindicación 2 o de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 3 o, en caso apropiado, un tautómero de los mismos, en cada caso en forma libre o en forma de sal agroquímicamente utilizable, como principio activo y al menos un auxiliar.

6. Un método para controlar plagas, que comprende aplicar una composición de acuerdo con la reivindicación 5 a las plagas o a su entorno, con la excepción de un método para el tratamiento de un cuerpo humano o animal mediante cirugía o terapia y métodos de diagnóstico practicados en el cuerpo humano o animal.

20 7. Un método para la protección de material de propagación vegetal frente al ataque de plagas, que comprende tratar el material de propagación o el sitio, donde el material de propagación está plantado, con una composición de acuerdo con la reivindicación 5.

8. Un sustrato, seleccionado de material no tejido y tejido, que comprende una composición de acuerdo con la reivindicación 5.