

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 984**

51 Int. Cl.:

C07D 471/04 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.12.2015** **PCT/EP2015/081255**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2016** **WO16107831**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.12.2015** **E 15817877 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019** **EP 3240786**

54 Título: **Derivados policíclicos activos como plaguicida que contienen sustituyentes de azufre**

30 Prioridad:

31.12.2014 WO PCT/CN2014/095773

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

07.11.2019

73 Titular/es:

SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)

Rosentalstrasse 67

4058 Basel, CH

72 Inventor/es:

EDMUNDS, ANDREW;

JUNG, PIERRE JOSEPH MARCEL;

MUEHLEBACH, MICHEL;

LU, LONG;

WU, YAMING y

CHEN, RUIFANG

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 729 984 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

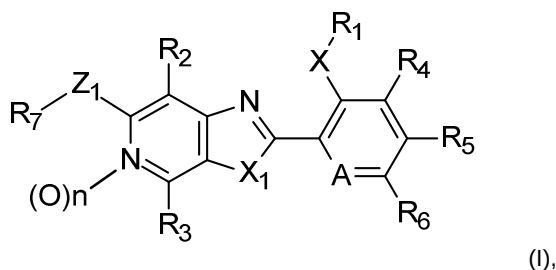
Derivados policíclicos activos como plaguicida que contienen sustituyentes de azufre

5 comprenden esos compuestos, y a su uso para controlar plagas de animales (incluyendo artrópodos y, en particular, insectos o representantes del orden *Acarina*).

Se conocen compuesto heterocíclicos con acción plaguicida y se describen, por ejemplo, en los documentos EP3107912, WO 2014/104407A1, WO 2104/178363 y

10 WO 2012/086848, y WO 2013/018928. Ahora se han descubierto derivados de anillo tricíclico activos como plaguicida
novedosos con sustituyentes fenilo y piridilo que contienen azufre.

La presente solicitud divulga compuestos de fórmula I,



en la que

A es CH, N o NO:

15 X es S, SO o SO₂

X₁ es O, S o N(alquilo C₁-C₃);

R₁ es alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₆; o

R₁ es cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₆ mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄; o

20 R₁ es alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆ o alquino C₂-C₆;

R₂ es hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

R₃ es hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

R₄ y R₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

25 R₅ es hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquilsulfanilo C₁-C₆, alquilsulfinilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆, haloalquilsulfanilo C₁-C₆, haloalquilsulfinilo C₁-C₆, haloalquilsulfonilo C₁-C₆ o cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄;

Z_1 es oxígeno, S, SO o SO_2 , con la condición de que cuando R_7 es hidrógeno, Z_1 sea diferente de SO y SO_2 ;

30 R₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, haloalquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆, haloalquinilo C₂-C₆, alquilociano C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ mono- o polisustituido por sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄;

n es 0 o 1;

y sales, estereoisómeros, enantiómeros, tautómeros y N-óxidos agroquímicamente aceptables de esos compuestos.

Los compuestos de fórmula I que tienen al menos un centro básico pueden formar, por ejemplo, sales de adición de ácidos, por ejemplo, con ácidos inorgánicos fuertes tales como ácidos minerales, por ejemplo, ácido perclórico, ácido

5 sulfúrico, ácido nítrico, un ácido fosforoso o un ácido halhídrico, con ácidos carboxílicos orgánicos fuertes, tales como ácidos alcano C₁-C₄carboxílicos que están sin sustituir o sustituidos, por ejemplo, con halógeno, por ejemplo, ácido acético, tales como 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 tales como ácido benzoico, o con ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácidos alcano C₁-C₄- o arilsulfónicos que están sin sustituir o sustituidos, por ejemplo, con halógeno, por ejemplo, ácido metano- o p-toluenosulfónico. Los compuestos de fórmula I que tienen al menos un grupo ácido pueden formar, por ejemplo, sales con bases, por ejemplo, sales minerales tales como sales con un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, por ejemplo, sales de sodio, potasio o magnesio o sales con amoniaco o una amina orgánica, tal como morfolina, piperidina, pirrolidina, mono-, di- o trialkilamina inferior, por ejemplo, etil-, dietil-, trietil- o dimetilpropilamina, o una mono-, di- o trihidroxialquilamina inferior, por ejemplo, mono-, di- o trietanolamina.

10 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, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo y sus isómeros ramificados.

15 Los radicales alquilsulfanilo, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcoxi, alquenilo y alquinilo se derivan de los radicales alquilo mencionados.

20 Los grupos alquenilo y alquinilo pueden ser mono- o poliinsaturados. Los grupos alquenilo C₂-C₆ y haloalquenilo C₂-C₆ son aquellos que tienen una longitud de cadena de 2 a 5 átomos de carbono, y los grupos haloalquenilo C₂-C₆, donde halógeno es flúor, cloro, bromo y yodo, y en particular flúor y cloro, son, por ejemplo, 1-clorovinilo, 2-clorovinilo, 2,2-difluorovinilo, 2,2-difluoroprop-1-en-2-ilo, 2,2-diclorovinilo, 3-fluoroprop-1-enilo, cloroprop-1-en-1-ilo, 3-bromoprop-1-en-1-ilo, 2,3,3-trifluoroprop-2-en-1-ilo, 2,3,3-tricloroprop-2-en-1-ilo y 4,4,4-trifluorobut-2-en-1-ilo. Son adecuados como haloalquinilo, por ejemplo, grupos alquinilo monohalogenados o polihalogenados, donde halógeno es bromo, yodo y, en particular, flúor y cloro, por ejemplo, 3-fluoropropinilo, 3-cloropropinilo, 3-bromopropinilo, 3,3,3-trifluoropropinilo y 4,4,4-trifluorobut-2-en-1-ilo.

25 Los grupos alcoxi tienen preferiblemente una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Alcoxi es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, i-propoxi, n-butoxi, iso-butoxi, sec-butoxi y terc-butoxi y los isómeros pentiloxi y hexiloxi; preferiblemente metoxi y etoxi.

Halógeno es, en general, flúor, cloro, bromo o yodo. Esto también se aplica, por consiguiente, a halógeno en combinación con otros significados, tales como haloalquilo.

30 Son grupos haloalquilo con una longitud de cadena de 1 hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, 2-fluoroprop-2-ilo, pentafluoroetilo, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoroetilo y 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo, heptafluoro-n-propilo, perfluoro-n-hexilo; grupos haloalquilo en los significados de R₇ y R₅ son preferiblemente bromo(difluoro)metilo, triclorometilo, fluorometilo, diclorofluorometilo, difluoroclorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, pentafluoroetilo o heptafluoro-n-propilo.

35 Los grupos haloalcoxi tienen preferiblemente una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Haloalcoxi es, por ejemplo, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 1,1,2,2-tetrafluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 2,2-difluoroetoxi y 2,2,2-tricloroetoxi; preferiblemente difluorometoxi, 2-cloroetoxi, bromo(difluoro)metoxi y trifluorometoxi.

40 Los grupos alquilsulfanilo tienen preferiblemente una longitud de cadena de 1 a 8 átomos de carbono. Alquiltio es, por ejemplo, metiltio, etiltio, propiltio, iso-propiltio, n-butiltio, iso-butiltio, sec-butiltio o terc-butiltio, preferiblemente metiltio y etiltio. El alquilsulfanilo puede estar mono- o polisustituido con átomos de halógeno.

45 Alquilsulfinilo es, por ejemplo, metilsulfinilo, etilsulfinilo, propilsulfinilo, iso-propilsulfinilo, n-butilsulfinilo, iso-butilsulfinilo, sec-butilsulfinilo, terc-butilsulfinilo; preferiblemente metilsulfinilo y etilsulfinilo. El alquilsulfinilo puede estar mono- o polisustituido con átomos de halógeno.

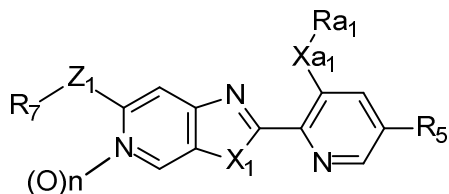
Alquilsulfonilo es, por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, propilsulfonilo, iso-propilsulfonilo, n-butilsulfonilo, iso-butilsulfonilo, sec-butilsulfonilo o terc-butilsulfonilo; preferiblemente metilsulfonilo o etilsulfonilo. El alquilsulfonilo puede estar mono- o polisustituido con átomos de halógeno.

50 Los grupos cicloalquilo preferiblemente tienen de 3 a 6 átomos de carbono en el anillo, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

En el contexto de esta invención "mono- a polisustituido" 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-, doble- o triplemente sustituido.

5 Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también incluyen hidratos que pueden formarse durante la formación de sales.

La presente invención se refiere a compuestos de fórmula I-1



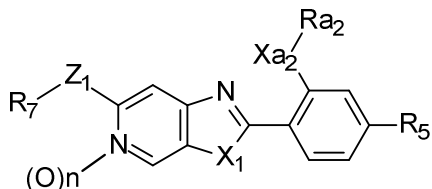
(I-1),

10 en la que R₅, R₇, Z₁, n y X₁ son como se definen en la fórmula I anterior; y en la que X_{a1} es S, SO o SO₂; R_{a1} es metilo, etilo, n-propilo, i-propilo o ciclopropilmetilo; y sales, estereoisómeros, enantiómeros, tautómeros agroquímicamente aceptables de esos compuestos.

En este grupo preferido de compuestos de fórmula I-1, R₅ es preferiblemente hidrógeno, halógeno, haloalquilo C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquilsulfanilo C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, haloalquilsulfanilo C₁-C₃, haloalquilsulfinilo C₁-C₃, haloalquilsulfonilo C₁-C₃, X_{a1} es preferiblemente SO₂, R_{a1} es preferiblemente etilo, X₁ es preferiblemente N-metilo, Z₁ es oxígeno o azufre, n es 0 o 1, y R₇ es haloalquilo C₁-C₃, haloalquenilo C₂-C₄, haloalquinilo C₂-C₄, halocicloalquilo C₃-C₆ o cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ mono- o polisustituido con halógeno.

15 Compuestos de fórmula I-1 más altamente preferidos son aquellos en que R₅ es hidrógeno o haloalquilo C₁-C₃, X_{a1} es SO₂, R_{a1} es etilo, X₁ es preferiblemente N-metilo, Z₁ es oxígeno, S, SO, SO₂, n es 0, y R₇ es haloalquilo C₁-C₃.

Un grupo divulgado adicional de compuestos de fórmula I está representado por los compuestos de fórmula I-2:



(I-2),

20 en la que R₅, R₇, Z₁, n y X₁ son como se definen en la fórmula I anterior; y en la que X_{a1} es S, SO o SO₂; R_{a1} es metilo, etilo, n-propilo, i-propilo o ciclopropilmetilo; y sales, estereoisómeros, enantiómeros, tautómeros agroquímicamente aceptables de esos compuestos.

25 En este grupo de compuestos de fórmula I-2, R₅ es preferiblemente hidrógeno, halógeno, haloalquilo C₁-C₃, haloalcoxi C₁-C₃, alquilsulfanilo C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃, haloalquilsulfanilo C₁-C₃, haloalquilsulfinilo C₁-C₃, haloalquilsulfonilo C₁-C₃, X_{a1} es preferiblemente SO₂, R_{a1} es preferiblemente etilo, X₁ es preferiblemente N-metilo, Z₁ es oxígeno o azufre, n es 0 o 1, y R₇ es haloalquilo C₁-C₃, haloalquenilo C₂-C₄, haloalquinilo C₂-C₄, halocicloalquilo C₃-C₆ o cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ mono- o polisustituido con halógeno.

Compuestos de fórmula I-2 más altamente preferidos son aquellos en que R₅ es hidrógeno o haloalquilo C₁-C₃, X_{a1} es SO₂, R_{a1} es etilo, X₁ es preferiblemente N-metilo, Z₁ es oxígeno, S, SO o SO₂, n es 0, y R₇ es haloalquilo C₁-C₃.

30 En un grupo divulgado adicional de compuestos de fórmula I,

A es N;

X es S o SO₂;

X₁ es N(alquilo C₁-C₃);

R₁ es alquilo C₁-C₆, preferiblemente etilo;

R₂, R₃, R₄ y R₆ son hidrógeno;

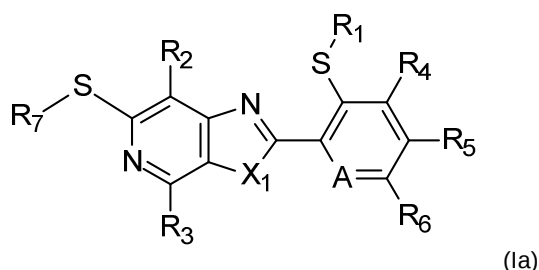
Z₁ es oxígeno, S, SO o SO₂; en particular S o SO;

R₅ es haloalquilo C₁-C₄ o halógeno; y

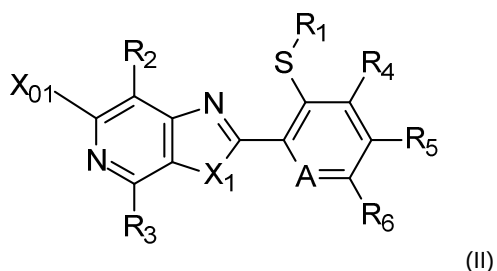
5 R₇ es alquilo C₁-C₄, que puede estar sustituido con ciano, o

R₇ es haloalquilo C₁-C₄; preferiblemente R₇ es haloalquilo C₁-C₄; y preferiblemente n es 0.

El proceso de acuerdo con la invención para preparar compuestos de fórmula I se realiza por métodos conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, compuestos de fórmula Ia;



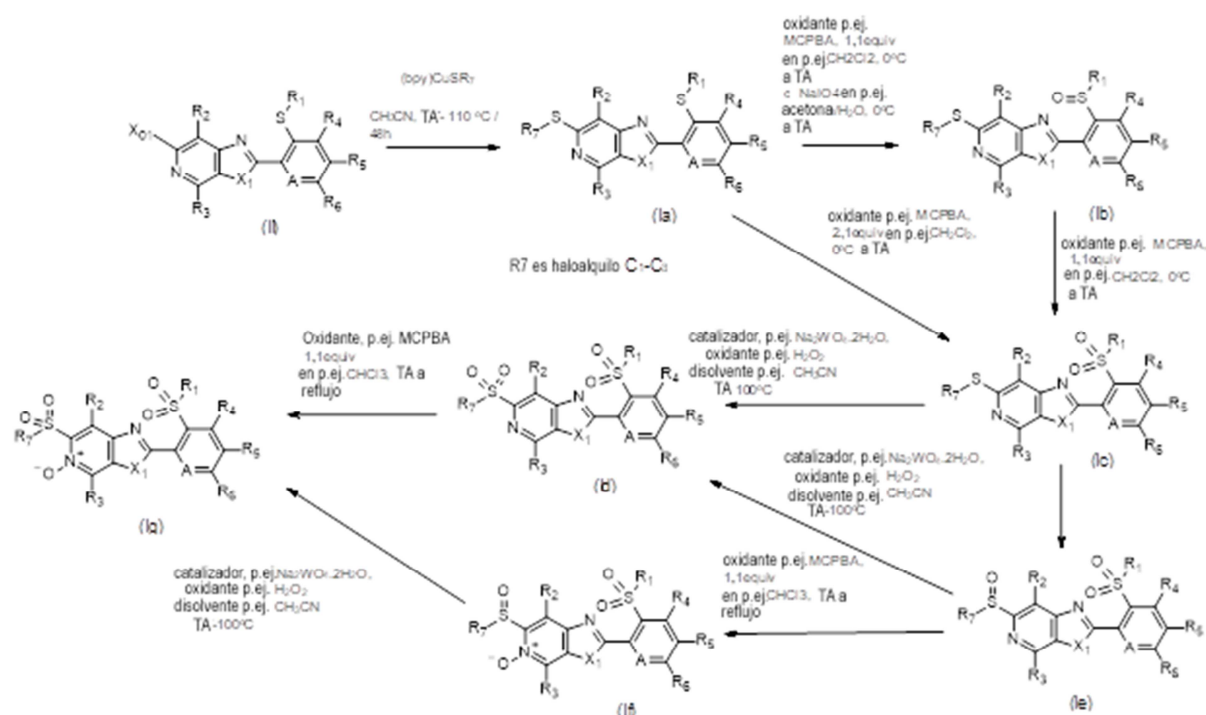
10 en la que R₇, R₆, R₅, R₄, R₃, R₂, R₁, X₁ y A son como se define en la fórmula I, pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula II



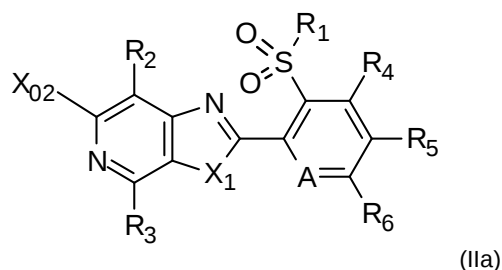
15 en la que A, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, X y X₁, son como se describe en la fórmula I, y X₀₁ es halógeno, por reacción con (bpy)CuSR₇, en el que R₇ es haloalquilo C₁-C₃ (preparado como se describe en la sección experimental) en un disolvente inerte (tal como acetonitrilo) a temperaturas entre 25 °C-120 °C. Dicha química es conocida y se ha descrito en la bibliografía (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1548 - 1552). Los compuestos de fórmula Ia pueden oxidarse adicionalmente en compuestos de fórmula Ib, Ic, Id, Ie, If, Ig y Ih por métodos conocidos

por los expertos en la materia y análogos a los descritos en los documentos WO 2013/018928 y WO 2012/086848 y mostrados en el esquema 1.

20 Esquema 1



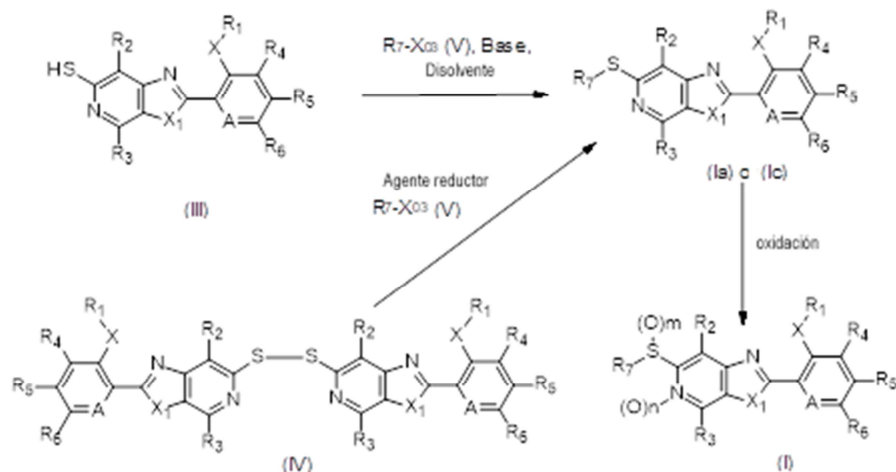
Por tanto, el compuesto de fórmula Ia puede oxidarse en un compuesto de fórmula Ib, por tratamiento, por ejemplo, con peryodato de sodio o ácido m-cloroperbenzoico, en un disolvente inerte tal como diclorometano y cloroformo, alcoholes tales como metanol y etanol, ácido acético, agua y mezclas de los mismos. La cantidad de oxidante a usar en la reacción en general es de 1 a 3 moles, preferiblemente de 1 a 1,1 moles, respecto a 1 mol del presente compuesto Ia. La temperatura de reacción de la reacción está en general en un intervalo de 0 °C a temperatura ambiente. El compuesto representado por la fórmula (Ic) puede producirse haciendo reaccionar el compuesto (Ia) en presencia de un oxidante, tal como ácido m-cloroperbenzoico, en un disolvente inerte. Ejemplos del disolvente a usar en la reacción incluyen hidrocarburos halogenados alifáticos tales como diclorometano y cloroformo; alcoholes tales como metanol y etanol; ácido acético; agua; y mezclas de los mismos. Ejemplos del oxidante a usar en la reacción incluyen solución de ácido m-cloroperbenzoico con peróxido de hidrógeno. La cantidad de oxidante a usar en la reacción en general es de 1 a 4 moles, preferiblemente de 2,1 moles, respecto a 1 mol del presente compuesto (Ia). La temperatura de reacción de la reacción está en general en un intervalo de 0 °C a ta. La reacción puede realizarse en presencia de un catalizador. Ejemplos del catalizador a usar en la reacción incluyen tungstato de sodio. El grupo SR₇ en el que R₇ es haloalquilo C1-C3 es más difícil de oxidar y, por tanto, los compuestos de Id, If, Ig, Ih y Ie en general requieren mayor temperatura con oxidantes tales como ácido m-cloroperbenzoico o una solución de peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador, por ejemplo, tungstato de sodio. Los expertos en la materia apreciarán que el grado y posición de oxidación dependerán de factores tales como equivalentes de oxidante y temperatura de reacción. Los expertos en la materia también apreciarán que incluso si se forman mezclas de productos, estas pueden separarse por cristalización o técnicas cromatográficas, y la posición y grado de oxidación pueden determinarse por métodos espectroscópicos tales como espectroscopia de masas, técnicas de RMN y constantes de acoplamiento de ¹³C-¹H. De una manera similar, los compuestos de fórmula Ic, Id, Ie, Ig y If pueden obtenerse partiendo de compuestos de fórmula Ia;



en la que A, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, X y X₁ son como se describe en la fórmula I, y X₀₂ es halógeno, por reacción con (bpy)CuSR₇ para dar un compuesto de fórmula Ic, y posterior oxidación por los métodos descritos en el esquema 1.

Se ilustra una síntesis adicional de compuestos de fórmula I en el esquema 3:

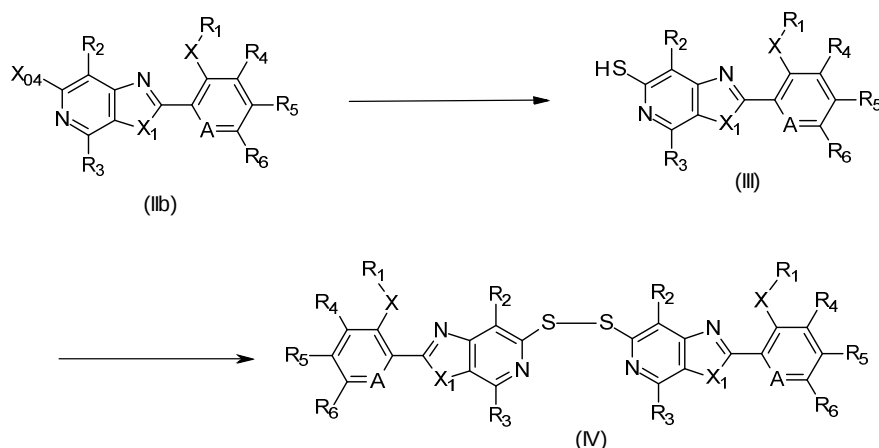
Esquema 3



Por tanto, un compuesto de fórmula III, en la que A, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, X y X₁ son como se describen en la fórmula I, con un compuesto de fórmula V en la que R₇ es como se describe en la fórmula I (pero no hidrógeno) y X₀₃ es un grupo saliente, tal como un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo trifluorometanosulfoniloxy y un grupo metanosulfoniloxy. La reacción en general se realiza en presencia de una base en un disolvente, tal como THF, éter dimetilico de etilenglicol, éter terc-butilmetílico y 1,4-dioxano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; nitrilos tales como acetonitrilo; disolventes polares apróticos tales como DMF, NMP y DMSO; y mezclas de los mismos. Ejemplos de la base a usar en la reacción incluyen hidruros de metal alcalino o metal alcalinotérreo tales como hidruro de sodio, hidruro de potasio, hidruro de calcio; bases inorgánicas tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio; y bases orgánicas tales como trietilamina. El compuesto intermedio también puede ser un disulfuro, de fórmula IV. En este caso, la reacción con el compuesto V en general se realiza en presencia de un reductor. Ejemplos del reductor a usar en la reacción incluyen hidroximetanosulfonato de sodio (nombre comercial: Rongalite) o borohidruro de sodio. Se han descrito bien reacciones análogas en la bibliografía (véase, por ejemplo, el documento WO 2013018928). Los compuestos de fórmula Ia y Ic pueden oxidarse adicionalmente en compuestos de fórmula I, en la que A, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, X, n y X₁ son como se describe en la fórmula I, y m es 0, 1 o 2 como se describe en el esquema 1. Los compuestos de fórmula I, en la que R₇ es un grupo perfluoroalquilo C₁-C₆ pueden producirse haciendo reaccionar el compuesto intermedio (IV), yoduro de perfluoroalquilo y un reductor. La reacción en general se realiza en presencia de un disolvente. Ejemplos del disolvente a usar en la reacción incluyen éteres tales como THF, éter dimetilico de etilenglicol, éter terc-butilmetílico y 1,4-dioxano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; nitrilos tales como acetonitrilo; disolventes polares apróticos tales como DMF, NMP y DMSO; y mezclas de los mismos. Ejemplos del reductor a usar en la reacción incluyen tetraquis(dimetilamino)etileno. Ejemplos del yoduro de perfluoroalquilo a usar en la reacción incluyen yoduro de trifluorometano, yoduro de pentafluoroetano, heptafluoro-2-yodopropano y similares. La temperatura de reacción de la reacción en general está en el intervalo de -80 °C a 50 °C. Los compuestos así formados pueden entonces transformarse adicionalmente en compuestos de fórmula I, en la que Z₁ es SO o SO₂ y n es 0, 1 o 2 por oxidación como se describe en el esquema 1.

El compuesto de fórmula III puede producirse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula IIb, en la que A, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, X y X₁, son como se describe en la fórmula I, y X₀₄ es un halógeno, con un agente de sulfatación. El compuesto intermedio (IV), que es un disulfuro del compuesto (III), puede producirse oxidando el compuesto de fórmula (III). Esto se muestra en el esquema 4.

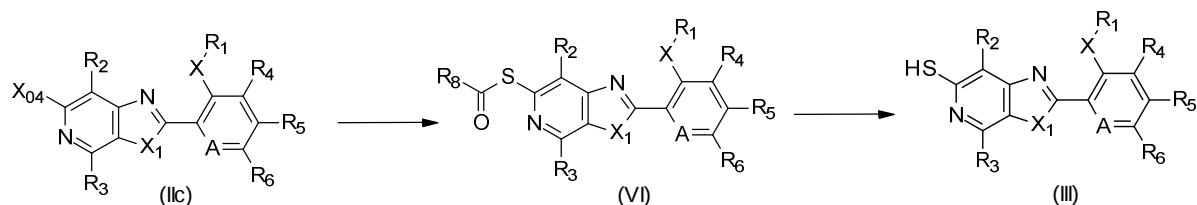
Esquema 4



El compuesto de fórmula III puede producirse haciendo reaccionar el compuesto (IIb) con un agente de tioesterificación y un catalizador. La reacción en general se realiza en presencia de un disolvente. Ejemplos del disolvente a usar en la reacción incluyen hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; disolventes polares apróticos tales como DMF, NMP y DMSO; y mezclas de los mismos. Ejemplos del agente de tioesterificación a usar en la reacción incluyen sulfuro de sodio, 9-hidrato sulfuro de sodio y tiourea. Ejemplos del catalizador a usar en la reacción incluyen cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I) y yoduro de cobre (I). La reacción puede realizarse en presencia de un ligando. Ejemplos del ligando a usar en la reacción incluyen acetilacetona, salen, fenantrolina y similares. La reacción puede realizarse en presencia de una base. Ejemplos de la base a usar en la reacción incluyen bases inorgánicas tales como carbonato de potasio, carbonato de cesio y fosfato de tripotasio; y bases orgánicas, por ejemplo, trietilamina. El compuesto intermedio (IV) puede producirse haciendo reaccionar el presente compuesto (III) con un oxidante. La reacción en general se realiza en presencia de un disolvente. Ejemplos del disolvente a usar en la reacción incluyen agua; alcoholes tales como metanol y etanol; éteres tales como THF, éter dimetilico de etilenglicol, éter terc-butilmetílico y 1,4-dioxano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; nitrilos tales como acetonitrilo; disolventes polares apróticos tales como DMF, NMP y DMSO; ácidos carboxílicos tales como ácido acético; y mezclas de los mismos. Ejemplos del oxidante a usar en la reacción incluyen oxígeno, yodo, solución de peróxido de hidrógeno, ferricianuro de potasio y similares.

El compuesto de fórmula III también puede producirse por tioesterificación del presente compuesto de fórmula IIb para dar el compuesto intermedio de fórmula (VI), y después hidrolizando el compuesto intermedio (VI) resultante, como se muestra en el esquema 5.

Esquema 5

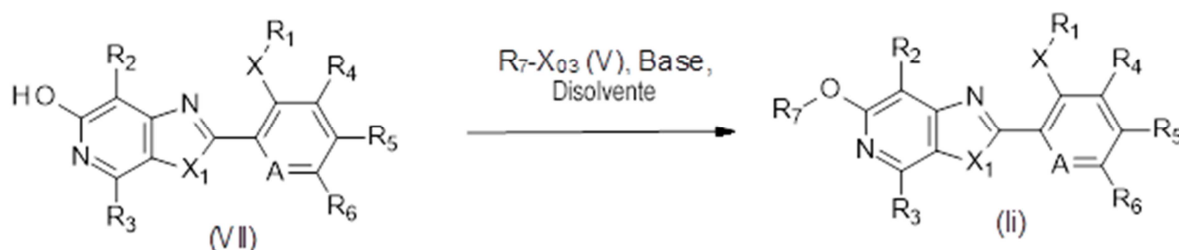


En el esquema 5, R_8 es cualquiera de los grupos diferentes de un átomo de hidrógeno para R_7 en la fórmula (I), y adicionalmente fenilo. Los otros símbolos son como se define en la fórmula (I). El compuesto intermedio (VI) puede producirse haciendo reaccionar el compuesto (IIb) con un agente de tioesterificación, en presencia de una base y un catalizador. La reacción en general se realiza en presencia de un disolvente. Ejemplos del disolvente a usar en la reacción incluyen hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; disolventes polares apróticos tales como DMF, NMP y DMSO; y mezclas de los mismos. Ejemplos del agente de tioesterificación a usar en la reacción incluyen ácido tiobenzóico y similares. Ejemplos del catalizador a usar en la reacción incluyen cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I) y yoduro de cobre (I). La reacción puede realizarse en presencia de un ligando. Ejemplos del ligando a usar en la reacción incluyen acetilacetona, salen, fenantrolina y similares. Ejemplos de la base a usar en la reacción incluyen bases inorgánicas tales como carbonato de potasio, carbonato de cesio y fosfato de tripotasio; y bases orgánicas, tales como trietilamina. La temperatura de reacción de la reacción en general está en un intervalo de 50 °C a 200 °C. En la reacción, X_{04} es preferiblemente un átomo de bromo y un átomo de yodo. El presente compuesto (III) puede producirse

hidrolizando el compuesto intermedio (VI). Cuando la hidrólisis se realiza en presencia de un ácido, en general se usa una solución acuosa del ácido como disolvente. Ejemplos del ácido a usar en la reacción incluyen ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico; y ácidos carboxílicos tales como ácido acético y ácido trifluoroacético. Cuando la hidrólisis del compuesto (VI) se realiza en presencia de una base, la reacción en general se realiza en presencia de un disolvente. Ejemplos del disolvente a usar en la reacción incluyen éteres tales como THF, éter dimetílico de etilenglicol, éter terc-butilmetílico y 1,4-dioxano; alcoholes tales como metanol y etanol; agua; y mezclas de los mismos. Ejemplos de la base a usar en la reacción incluyen hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

Los compuestos de fórmula I, en la que Z_1 es oxígeno, es decir, compuestos de fórmula II, pueden prepararse como se muestra en el esquema 6:

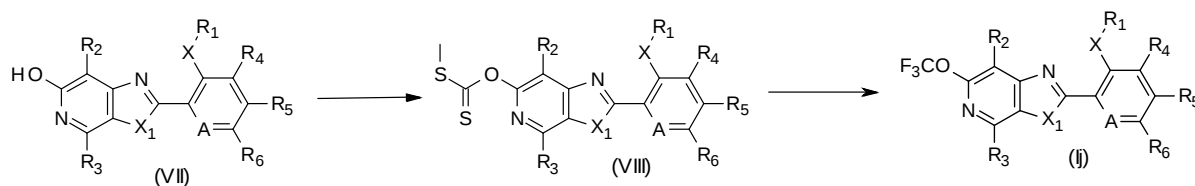
Esquema 6



Por tanto, un compuesto de fórmula VII, en la que A, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , X y X_1 son como se describen en la fórmula I, con un compuesto de fórmula V en la que R_7 es como se describe en la fórmula I (pero no hidrógeno) y X_{03} es un grupo saliente, tal como un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo, un grupo trifluorometanosulfonilo y un grupo metanosulfonilo. La reacción en general se realiza en presencia de una base en un disolvente, tal como THF, éter dimetílico de etilenglicol, éter terc-butilmetílico y 1,4-dioxano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; nitrilos tales como acetonitrilo; disolventes polares apróticos tales como DMF, NMP y DMSO; y mezclas de los mismos. Ejemplos de la base a usar en la reacción incluyen hidruros de metal alcalino o metal alcalinotérreo tales como hidruro de sodio, hidruro de potasio, hidruro de calcio; bases inorgánicas tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio; y bases orgánicas tales como trietilamina. Los compuestos de fórmula II, en la que X es azufre pueden oxidarse adicionalmente en compuestos de fórmula I, en la que A, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , X, n y X_1 son como se describe en la fórmula I, y X es SO o SO_2 y n es 0 o 1 como se describe en el esquema 1.

El compuesto de fórmula (II), en la que R_7 es un grupo trifluorometilo puede prepararse por el proceso mostrado en el esquema 7.

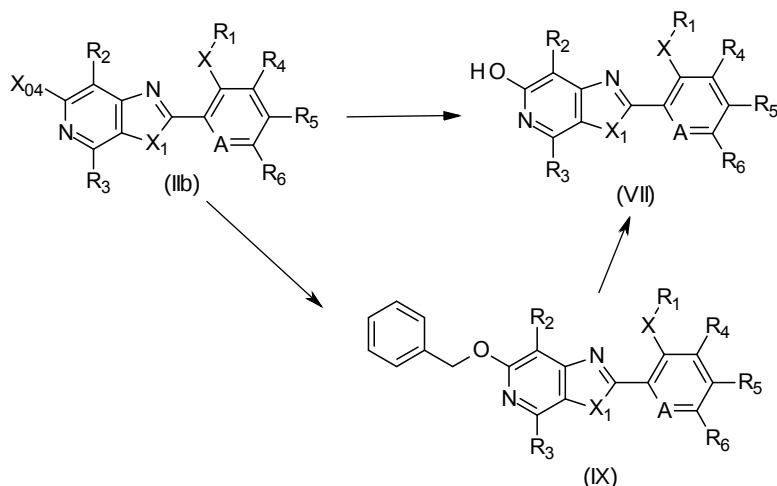
Esquema 7



El compuesto intermedio (VIII) puede producirse haciendo reaccionar el presente compuesto (VII), una base, disulfuro de carbono y un agente de metilación. La reacción se realiza en presencia de un disolvente. Ejemplos del disolvente a usar en la reacción incluyen disolventes polares apróticos tales como DMF, NMP, y DMSO. Ejemplos de la base a usar en la reacción incluyen hidruros de metales alcalinos tales como hidruro de sodio. Ejemplos del agente de metilación a usar en la reacción incluyen yoduro de metilo. La temperatura de reacción de la reacción en general está en el intervalo de 0 °C a 100 °C. El presente compuesto (II), en el que R_7 es un grupo trifluorometilo pueden producirse haciendo reaccionar el compuesto intermedio (VIII) con un agente de fluoración en presencia de una base. La reacción se realiza en presencia de un disolvente. Ejemplos del disolvente a usar en la reacción incluyen hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono y 1,2-dicloroetano. La reacción se realiza en presencia de una base y un agente de fluoración. Ejemplos de la base a usar en la reacción incluyen 1,3-dibromo-5,5-dimetil hidantoína. Ejemplos del agente de fluoración a usar en la reacción incluyen fluoruro de tetra-n-butilamonio y complejo de fluoruro de hidrógeno y piridina. La temperatura de reacción de la reacción está en un intervalo de -80 °C a 50 °C.

El compuesto de fórmula VII puede producirse mediante el compuesto intermedio (IIb) como se muestra en el esquema 8.

Esquema 8



5 Por tanto, un compuesto de fórmula IIb, en la que X_{04} representa un átomo de halógeno y los otros símbolos son como se define en la fórmula (I), haciendo reaccionar el compuesto (IIb) con alcohol bencílico en presencia de una base para dar el compuesto intermedio de fórmula IX. La reacción en general se realiza en presencia de un disolvente o se usa alcohol bencílico como disolvente. Ejemplos del disolvente a usar en la reacción incluyen hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; disolventes polares apróticos tales como DMF, NMP y DMSO; y mezclas de los mismos. La

10 reacción puede realizarse en presencia de un catalizador. Ejemplos del catalizador a usar en la reacción incluyen cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I) y yoduro de cobre (I). La reacción puede realizarse en presencia de un ligando. Ejemplos del ligando a usar en la reacción incluyen acetilacetona, salen, fenantrolina y similares. La reacción en general se realiza en presencia de una base. Ejemplos de la base a usar en la reacción incluyen bases inorgánicas tales como carbonato de potasio, carbonato de cesio y fosfato de tripotasio. El compuesto de fórmula (VII) puede producirse

15 haciendo reaccionar el compuesto intermedio (IX) con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación. La reacción en general se realiza en presencia de un disolvente en atmósfera de hidrógeno a 1 hasta 100 atm. Ejemplos del disolvente a usar en la reacción incluyen éteres tales como THF, éter dimetílico de etilenglicol, éter terc-butilmetílico y 1,4-dioxano; ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo; alcoholes tales como metanol y etanol; agua; y mezclas de los mismos. Ejemplos del catalizador de hidrogenación a usar en la reacción incluyen compuestos de

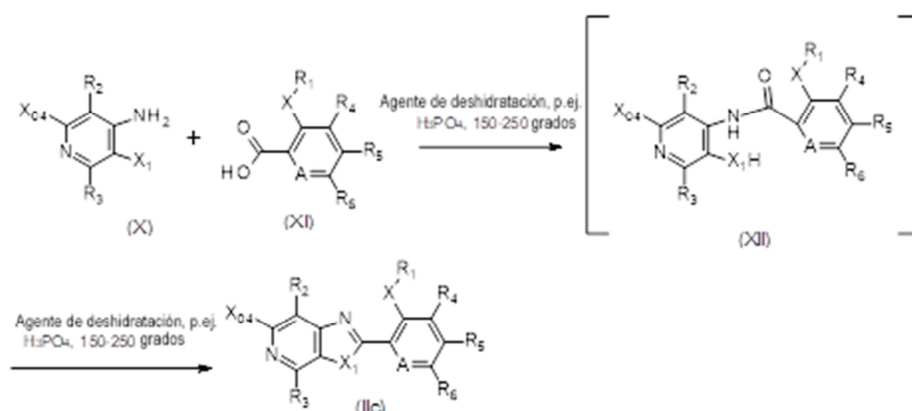
20 metales de transición tales como paladio-carbono, hidróxido de paladio, níquel Raney y óxido de platino. Como alternativa, los compuestos de fórmula VII pueden producirse directamente a partir de IIb por tratamiento con una base, por ejemplo, fosfato de tripotasio y un catalizador, tal como yoduro de cobre (I) y un ligando tal como *N,N'*-dimetil-1,2-etilendiamina en agua a temperaturas entre 50-100 °C. Se han descrito reacciones similares en el documento WO 2013018928 y *Catalysis Communications*, 12(1), 64-66; **2010**.

25 Los compuestos de fórmula IIc pueden prepararse (esquema 9) haciendo reaccionar compuestos de fórmula X

y compuestos de fórmula XI en diversas condiciones de deshidratación formal, en la que A, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , X, X_1 y A tienen los valores definidos en la fórmula I, y X_{04} es halógeno. Estos métodos son conocidos por los expertos en la materia o se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2009/131237, WO 2011/043404, WO 2011/040629, WO 2010/125985, WO 2012/086848, WO 2013/018928, WO 2013/191113, WO 2013/180193 y WO 2013/180194. Dichos

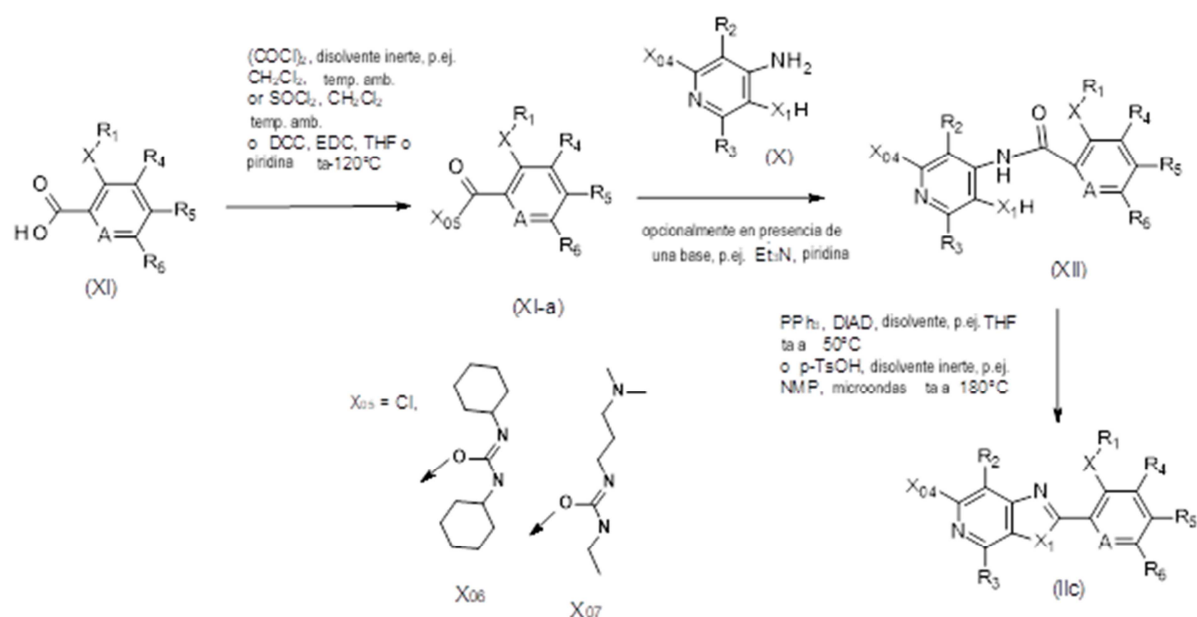
30 procesos son bien conocidos y se han descrito, por ejemplo, en el documento WO 2011/040629 o WO 2009/131237 (X_1 es oxígeno), WO 2011088990 o *Inorg. Chimica Acta*, 358(9), 2701-2710; **2005** (X_1 es azufre) y *J. Am. Chem. Soc.*, 132(5), 1545-1557, **2010** o WO 2008/128968 (X_1 es N(alquilo C_1-C_3)).

Esquema 9



El proceso que describe la reacción entre compuestos de fórmula X y compuestos de fórmula XI hacia compuestos de fórmula IIc se resume en mayor detalle en el esquema 10:

Esquema 10



5

10

15

20

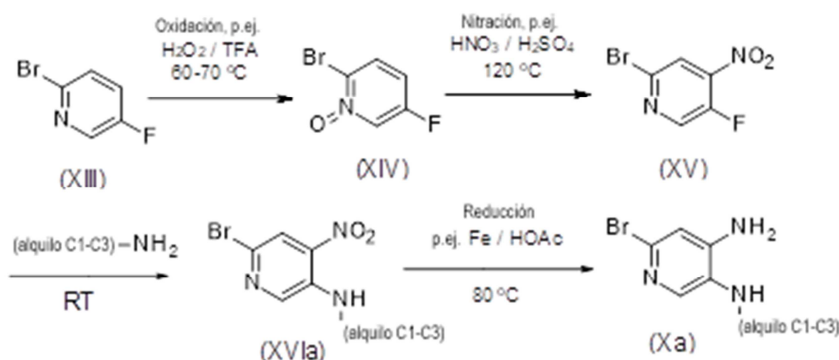
Los compuestos de fórmula XI, en la que A, R₁, R₄, R₅, R₆, X y A tienen los valores definidos en la fórmula I, se activan (esquema 10) en compuestos de fórmula XI-a por métodos conocidos por los expertos en la materia y descritos en, por ejemplo, *Tetrahedron*, 61 (46), 10827-10852, 2005. Por ejemplo, compuestos donde X₀₅ es cloro se forman por tratamiento con, por ejemplo, cloruro de oxalilo o cloruro de tionilo en presencia de cantidades catalíticas de DMF en disolventes inertes tales como cloruro de metileno o THF a temperaturas entre 20 °C y 100 °C, preferiblemente 25 °C. El tratamiento de XI-a con compuestos de fórmula X, en la que R₂ y X₁ son como se describe en la fórmula I, y X₀₄ es halógeno, opcionalmente en presencia de una base, por ejemplo, trietilamina o piridina, da lugar a compuestos de fórmula XII. Como alternativa, los compuestos de fórmula IIc pueden prepararse por tratamiento de compuestos de fórmula XI con dicitohexil carbodiimida (DCC) o 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC) para dar la especie activada XI-a, en la que X₀₅ es X₀₆ y X₀₇ respectivamente, en un disolvente inerte, por ejemplo piridina, o tetrahidrofurano (THF) opcionalmente en presencia de una base, por ejemplo, trietilamina, a temperaturas entre 50-180 °C. Los compuestos de fórmula XII así obtenidos entonces pueden convertirse en compuestos de fórmula IIc por deshidratación, por ejemplo, por calentamiento de los compuestos bajo radiación microondas, en presencia de un catalizador ácido, por ejemplo, ácido metanosulfónico o ácido *para*-toluenosulfónico, en un disolvente inerte tal como N-metilpirrolidona a temperaturas entre 25-180 °C, preferiblemente 130-170 °C. Dichos procesos se han descrito previamente en el documento WO 2010/125985. Como alternativa, los compuestos de fórmula XII pueden convertirse en compuestos de

fórmula IIc (en la que X_1 es O) usando trifenilfosfina, azodicarboxilato de diisopropilo en un disolvente inerte tal como THF a temperaturas entre 25 y 50 °C. Dichas condiciones de Mitsunobu se han descrito previamente para dichas transformaciones (véase el documento WO 2009/131237).

Los compuestos de fórmula (XI), en la que A, R_1 , R_4 , R_5 , R_6 y X tienen los valores descritos en la fórmula I y A es nitrógeno son conocidos o pueden prepararse por métodos descritos en los documentos WO 2014132971, WO 2014123205, WO 2014119670, WO 2014119679, WO 2014119674, WO 2014119494, WO 2014119699, WO 2014119672, WO 2014104407, WO 2014021468, WO 2013018928 y US 20100234603. Los compuestos de fórmula (XI), en la que A, R_1 , R_4 , R_5 , R_6 y X tienen los valores descritos en la fórmula I y A es metina son conocidos o pueden prepararse por métodos descritos en los documentos JP 2014024840, JP 2014024839, WO 2014002754, WO 2013191041, WO 2013191189, WO 2013187424, WO 2013187426, WO 2013187422, WO 2013187423, WO 2013187425 y WO 2012086848.

Los compuestos de fórmula (X) pueden prepararse por los métodos mostrados, por ejemplo, en el esquema 11.

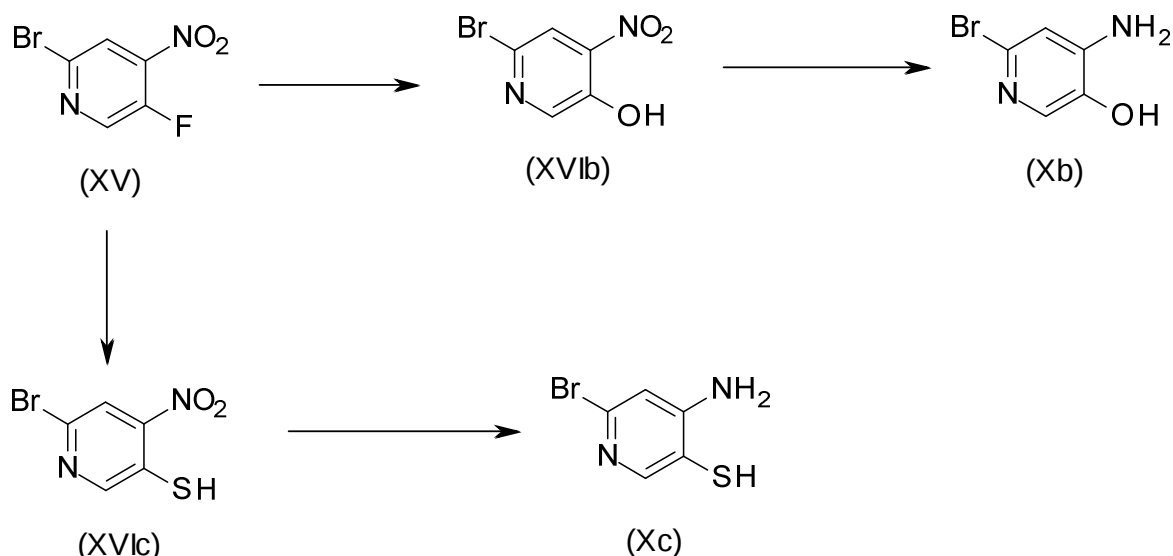
Esquema 11



En el esquema 11, un compuesto de fórmula (XIII) se oxida en un compuesto de fórmula XIV por métodos conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, con peróxido de hidrógeno en ácido trifluoroacético y similares. Los compuestos de fórmula XIV pueden nitrarse por métodos descritos, por ejemplo, en "Nitro Compounds, Aromatic" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2005**, Wiley-VCH, Weinheim. Los compuestos de fórmula XV pueden convertirse en compuestos de fórmula XVIa por tratamiento con (alquil C_1 - C_3) NH_2 . La reacción en general se realiza en presencia de un disolvente, tal como THF, éter dimetilico de etilenglicol, éter terc-butilmetílico y 1,4-dioxano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; nitrilos tales como acetonitrilo; disolventes polares apróticos tales como DMF, NMP y DMSO; y mezclas de los mismos. La temperatura de reacción de la reacción en general está en un intervalo de -80 °C a 50 °C. Los productos de fórmula XVIa pueden reducirse en compuestos de fórmula Xa por métodos conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, con un metal en medio ácido, por ejemplo, Fe en ácido acético o ácido clorhídrico. Dichas reducciones de grupos NO_2 se han descrito, por ejemplo, en Org. Synth.; Coll. Vol. **5**: 346, **1973**.

Los compuestos de fórmula X, en la que X_1 es O (es decir, compuestos de fórmula Xb) pueden producirse a partir de compuestos de fórmula XV por tratamiento con una base, por ejemplo, bases de metales alcalinotérreos en agua, NMP, DMF, 2-imidazolidinona o mezclas de los mismos, a temperaturas entre 50-100 °C. La reducción del XVIb producido como se describe en el esquema 11 da lugar a compuestos de fórmula Xb. Se han descrito reacciones similares en el documento WO 2010/044411. La química se resumen en el esquema 12.

Esquema 12:



El compuesto de fórmula X, en la que X_1 es SH (es decir, compuestos de fórmula Xc) puede producirse haciendo reaccionar un compuesto de fórmula XV con un agente de sulfatación. Ejemplos del agente de sulfatación a usar en la reacción incluyen sulfuro de sodio, 9-hidrato sulfuro de sodio y tiourea. La reacción puede realizarse en presencia de una base. Ejemplos de la base a usar en la reacción incluyen bases inorgánicas tales como carbonato de potasio, carbonato de cesio y fosfato de tripotasio; y bases orgánicas, por ejemplo, trietilamina. La reacción en general se realiza en presencia de un disolvente. Ejemplos del disolvente a usar en la reacción incluyen agua; alcoholes tales como metanol y etanol; éteres tales como THF, éter dimetilico de etilenglicol, éter terc-butilmetílico y 1,4-dioxano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; nitrilos tales como acetonitrilo; disolventes polares apróticos tales como DMF, NMP y DMSO; ácidos carboxílicos tales como ácido acético; y mezclas de los mismos. Se han descrito reacciones similares en la bibliografía (véase el documento WO 2010/055004). La reducción del grupo nitro en el compuesto XVlc como se describe en el esquema 11 da lugar a compuestos de fórmula Xc. La química se resume en el esquema 12. De una manera similar, los compuestos de fórmula VIII, en la que X_1 es OH pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula XV por tratamiento con base acuosa, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de litio en condiciones conocidas por los expertos en la materia. El grupo nitro de los compuestos XVlb obtenidos entonces puede reducirse para producir compuestos de fórmula Xb usando, por ejemplo, Fe en ácido acético o ácido clorhídrico, como se describe en el esquema 11.

Para preparar todos los otros compuestos de fórmula (I) funcionalizados de acuerdo con las definiciones de la fórmula I, hay un gran número de métodos convencionales conocidos adecuados, por ejemplo, alquilación, halogenación, acilación, amidación, oximación, oxidación y reducción, dependiendo la elección de los métodos de preparación que son adecuados de las propiedades (reactividad) de los sustituyentes en los intermedios.

Los reaccionantes pueden hacerse reaccionar en presencia de una base. Ejemplos de bases adecuadas son hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, amiduros de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, alcóxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, acetatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, dialquilamiduros de metales alcalinos o metales alcalinotérreos o alquilsililamiduros de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, alquilaminas, alquilenodiaminas, cicloalquilaminas saturadas o insaturadas libres o N-alquiladas, heterociclos básicos, 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-butoxido de potasio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidruro de potasio, diisopropilamiduro de litio, bis(trimetilsilil)amiduro de potasio, hidruro de calcio, trietilamina, diisopropiletilamina, trietildiamina, 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 en un intervalo de temperatura de aproximadamente -80 °C a aproximadamente +140 °C, preferiblemente de aproximadamente -30 °C a aproximadamente +100 °C, en muchos casos en el intervalo entre la temperatura ambiente y aproximadamente +80 °C.

- 5 Un compuesto de fórmula I puede convertirse de una manera conocida *per se* en otro compuesto de fórmula I reemplazando uno o más sustituyentes del compuesto de partida de fórmula I de la manera habitual por (un) otro(s) sustituyente(s) de acuerdo con la invención.

- 10 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.

Las sales de los compuestos de fórmula I pueden prepararse de un modo conocido *per se*. Por tanto, por ejemplo, las sales de adición de ácidos de compuestos de fórmula I 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.

- 15 Las sales de compuestos de fórmula I pueden convertirse de la manera habitual en los compuestos I libres, sales de adición de ácidos, por ejemplo, por tratamiento con un compuesto básico adecuado o con un reactivo intercambiador de iones y sales con bases, por ejemplo, por tratamiento con un ácido adecuado o con un reactivo intercambiador de iones adecuado.

- 20 Las sales de compuestos de fórmula I pueden convertirse de una manera conocida *per se* en otras sales de compuestos de fórmula I, sales de adición de ácidos, por ejemplo, en otras sales de adición de ácidos, por ejemplo, por tratamiento de una sal de ácido inorgánico tal como clorhidrato 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 que una sal inorgánica que forma, por ejemplo, cloruro de plata, es insoluble y precipita de la mezcla de reacción.

- 25 Dependiendo del procedimiento o las condiciones de reacción, los compuestos de fórmula I, que tienen propiedades de formación de sal, pueden obtenerse en forma libre o en forma de sales.

- 30 Los compuestos de fórmula I y, cuando es apropiado, los tautómeros de los mismos, en cada caso en forma libre o en forma salina, 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 antípodas y/o diastereómeros, o como mezclas de isómeros, tales como mezclas de enantiómeros, por ejemplo, racematos, mezclas de diastereómeros o mezclas de racematos, dependiendo de la cantidad, configuración absoluta y relativa de átomos de carbono asimétricos que existen en la molécula y/o dependiendo de la configuración de dobles enlaces no aromáticos que existen en la molécula; la invención se refiere a los isómeros puros y también a todas las mezclas de isómeros que son posibles y debe entenderse en cada caso en este sentido anteriormente en este documento y a continuación en este documento, incluso cuando no se mencionan detalles estereoquímicos específicamente en cada caso.

- 35 Las mezclas de diastereómeros o mezclas de racemato de compuestos de fórmula I, en forma libre o en forma de sal, que se pueden obtener dependiendo de los materiales de partida y procedimientos que se hayan elegido, se pueden separar de forma conocida en los diastereómeros puros o racematos basándose en las diferencias fisicoquímicas de los componentes, por ejemplo, mediante cristalización fraccionada, destilación y/o cromatografía.

- 40 Las mezclas de enantiómeros, tales como racematos, que pueden obtenerse de manera similar pueden resolverse en los antípodas ópticas por métodos conocidos, por ejemplo, mediante recristalización en un disolvente ópticamente activo, mediante cromatografía en adsorbentes quirales, por ejemplo, cromatografía de líquidos 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 en forma de complejo, 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 alcanforsulfónico, y separando la mezcla de diastereómeros que se puede obtener de esta manera, por ejemplo, mediante cristalización fraccionada basándose en sus diferentes solubilidades, para dar los diastereoisómeros, a partir de los que se puede liberar el enantiómero deseado mediante la acción de agentes adecuados, por ejemplo, agentes de carácter básico.

- 50 Pueden obtenerse diastereómeros o enantiómeros puros de acuerdo con la invención no solo separando mezclas de isómeros adecuadas, sino también mediante métodos de síntesis diastereoselectivos o enantioselectivos en general conocidos, por ejemplo, llevando a cabo el proceso de acuerdo con la invención con materiales de partida de una estereoquímica adecuada.

Pueden prepararse N-óxidos haciendo reaccionar un compuesto de fórmula I con un agente oxidante adecuado, por ejemplo, el aducto de H_2O_2 /urea en presencia de un anhídrido de ácido, por ejemplo, anhídrido trifluoroacético. Dichas oxidaciones son conocidas por la bibliografía, por ejemplo, de *J. Med. Chem.* **1989**, 32, 2561 o

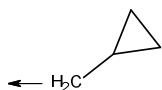
el documento WO 2000/15615.

- 5 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.

- 10 Los compuestos de fórmula I y, cuando es apropiado, los tautómeros de los mismos, en cada caso en forma libre o en forma de sal, pueden obtenerse también, si es apropiado, en forma de hidratos y/o pueden incluir otros disolventes, por ejemplo, los que pueden haberse usado para la cristalización de compuestos que están presentes en forma sólida.

Los compuestos de acuerdo con las siguientes tablas 1 a 20 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. "Ph" representa el grupo fenilo.

- 15 Tabla X: Esta tabla divulga las 32 denominaciones de los sustituyentes X.001 a X.032 para las fórmulas (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie) y (If) que se describen a continuación de la tabla X. En la tabla X, Et representa CH_2CH_3 , CH_2Cyp representa



donde la flecha representa el punto de adhesión al azufre.

Tabla X

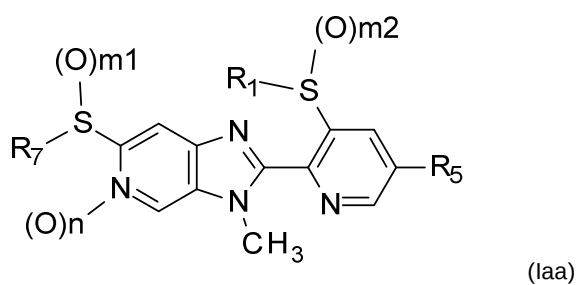
Comp. n.º	R ₁	R ₅	R ₇
X.001	CH_2CH_3	CF_3	CF_3
X.002	CH_2CH_3	CF_3	CF_2CF_3
X.003	CH_2CH_3	CF_2CF_3	CF_3
X.004	CH_2CH_3	CF_2CF_3	CF_2CF_3
X.005	CH_2CH_3	OCHF_2	CF_3
X.006	CH_2CH_3	OCHF_2	CF_2CF_3
X.007	CH_2CH_3	H	CF_3
X.008	CH_2CH_3	H	CF_2CF_3

Comp. n.º	R ₁	R ₅	R ₇
X.009	CH ₂ CH ₃	CF ₃	CH ₃
X.010	CH ₂ CH ₃	CF ₃	CH ₂ CH ₃
X.011	CH ₂ CH ₃	CF ₂ CF ₃	CH ₃
X.012	CH ₂ CH ₃	CF ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
X.013	CH ₂ CH ₃	OCHF ₂	CH ₃
X.014	CH ₂ CH ₃	OCHF ₂	CH ₂ CH ₃
X.015	CH ₂ CH ₃	H	CH ₃
X.016	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CH ₃
X.017	CH ₂ CH ₃	CF ₃	CH=CH ₂
X.018	CH ₂ CH ₃	CF ₂ CF ₃	CH=CH ₂
X.019	CH ₂ CH ₃	OCHF ₂	CH=CH ₂
X.020	CH ₂ CH ₃	H	CH=CH ₂
X.021	CH ₂ CH ₃	CF ₃	CH ₂ CHF ₂
X.022	CH ₂ CH ₃	CF ₂ CF ₃	CH ₂ CHF ₂
X.023	CH ₂ CH ₃	OCHF ₂	CH ₂ CHF ₂
X.024	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CHF ₂

Comp. n.º	R ₁	R ₅	R ₇
X.025	CH ₂ CH ₃	CF ₃	CH ₂ CF ₃
X.026	CH ₂ CH ₃	CF ₂ CF ₃	CH ₂ CF ₃
X.027	CH ₂ CH ₃	OCHF ₂	CH ₂ CF ₃
X.028	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CF ₃
X.029	CH ₂ CH ₃	CF ₃	CH ₂ CN
X.030	CH ₂ CH ₃	CF ₂ CF ₃	CH ₂ CN
X.031	CH ₂ CH ₃	OCHF ₂	CH ₂ CN
X.032	CH ₂ CH ₃	H	CH ₂ CN

Tabla 1:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 1.001 a 1.032 de fórmula (Iaa):



en la que n es 0, m1 es 0, m2 es 0 y R₁, R₅, y R₇ son como se define en la líneas X.001-X.032 en la tabla X. Por ejemplo,

5

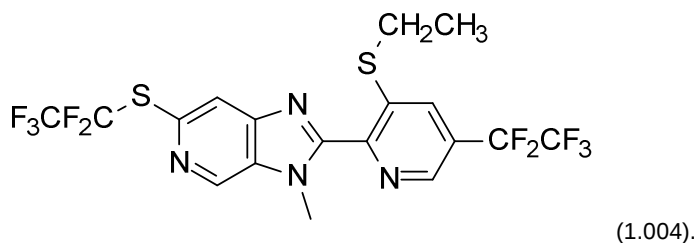


Tabla 2:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 2.001 a 2.032 de fórmula (laa), en la que n es 0, m1 es 0, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

Tabla 3:

5 Esta tabla divulga los 32 compuestos 3.001 a 3.032 de fórmula (laa), en la que n es 1, m1 es 0, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

Tabla 4:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 4.001 a 4.032 de fórmula (laa), en la que n es 1, m1 es 1, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

Tabla 5:

10 Esta tabla divulga los 32 compuestos 5.001 a 5.032 de fórmula (laa), en la que n es 0, m1 es 2, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

Tabla 6:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 6.001 a 6.032 de fórmula (laa), en la que n es 0, m1 es 1, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

15 Tabla 7:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 7.001 a 7.032 de fórmula (lab), en la que n es 0, m1 es 0, m2 es 0 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

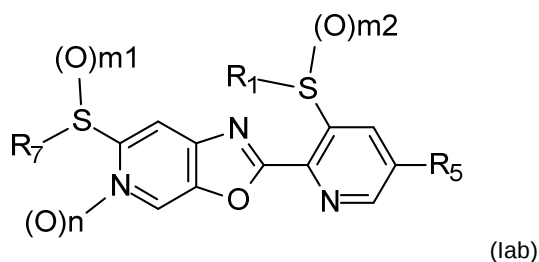


Tabla 8:

20 Esta tabla divulga los 32 compuestos 8.001 a 8.032 de fórmula (lab), en la que n es 0, m1 es 0, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

Tabla 9:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 9.001 a 9.032 de fórmula (lab), en la que n es 0, m1 es 2, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

25 Tabla 10:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 10.001 a 10.032 de fórmula (lac), en la que n es 0, m1 es 0, m2 es 0 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

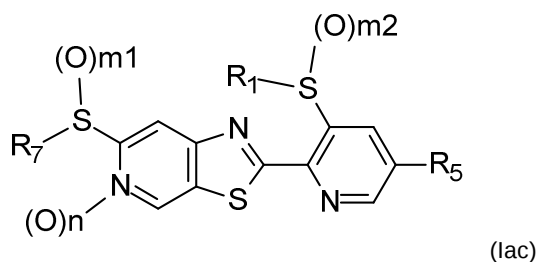
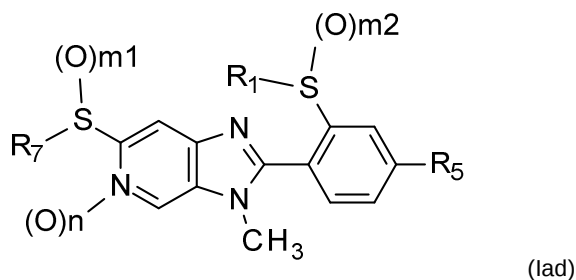


Tabla 11:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 11.001 a 11.032 de fórmula (Iac), en la que n es 0, m1 es 0, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

Tabla 12:

5 Esta tabla divulga los 32 compuestos 12.001 a 12.032 de fórmula (Iad):



en la que n es 0, m1 es 0, m2 es 0 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

Tabla 13:

10 Esta tabla divulga los 32 compuestos 13.001 a 13.032 de fórmula (Iad), en la que n es 0, m1 es 0, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

Tabla 14:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 14.001 a 14.032 de fórmula (Iad), en la que n es 1, m1 es 0, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

15 Tabla 15:

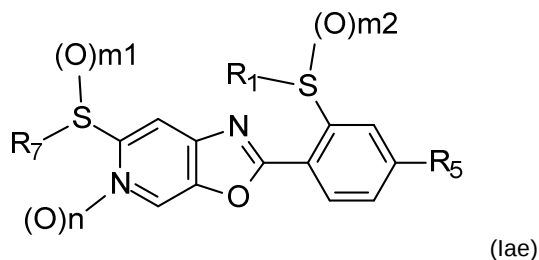
Esta tabla divulga los 32 compuestos 15.001 a 15.032 de fórmula (Iad), en la que n es 1, m1 es 1, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

Tabla 16:

20 Esta tabla divulga los 32 compuestos 16.001 a 16.032 de fórmula (Iad), en la que n es 0, m1 es 2, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

Tabla 17:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 17.001 a 17.032 de fórmula (Iae), en la que n es 0, m1 es 0, m2 es 0 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.



25 Tabla 18:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 18.001 a 18.032 de fórmula (Iae), en la que n es 0, m1 es 0, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

Tabla 19:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 19.001 a 19.032 de fórmula (Iae), en la que n es 0, m1 es 2, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

Tabla 20:

- 5 Esta tabla divulga los 32 compuestos 20.001 a 20.032 de fórmula (Iaf), en la que n es 0, m1 es 0, m2 es 0 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

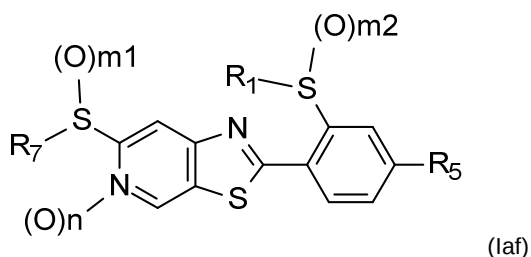
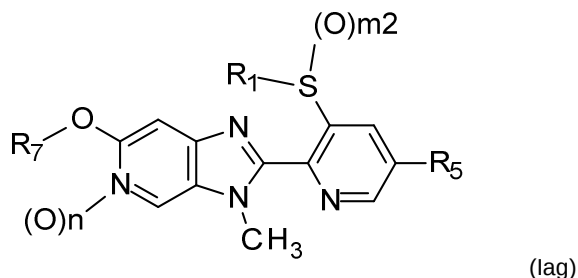


Tabla 21:

- 10 Esta tabla divulga los 32 compuestos 21.001 a 21.032 de fórmula (Iaf), en la que n es 0, m1 es 0, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

Tabla 22:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 22.001 a 22.032 de fórmula (Iag):



- 15 en la que n es 0, m2 es 0 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X. Por ejemplo, el compuesto 22.025 tiene la siguiente estructura:

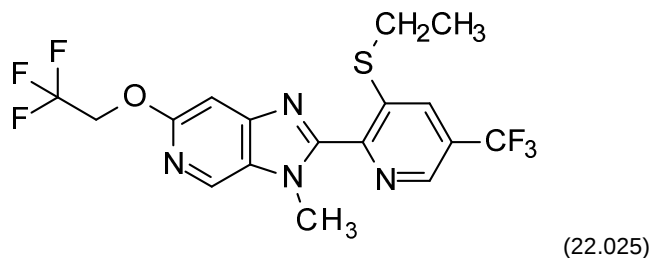


Tabla 23:

Esta tabla divulga los 32 compuestos 23.001 a 23.032 de fórmula (Iaa), en la que n es 0, m2 es 2 y R₁, R₅ y R₇ son como se define en las líneas X.001-X.032 en la tabla X.

- 20 Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención son ingredientes activos preventivos y/o curativamente valiosos 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 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 mencionadas anteriormente son:

del orden *Acarina*, por ejemplo,

10 Acalitus spp, Aculus spp, Acaricalus spp, Aceria spp, Acarus siro, Amblyomma spp., Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus spp., Bryobia spp, Calipitrimerus spp., Chorioptes spp., Dermanyssus gallinae, Dermatophagoides spp, Eotetranychus spp, Eriophyes spp., Hemitarsonemus spp, Hyalomma spp., Ixodes spp., Olygonychus spp, Ornithodoros spp., Polyphagotarsonus latus, Panonychus spp., Phyllocoptruta oleivora, Phytionemus spp, Polyphagotarsonemus spp, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Steneotarsonemus spp, Tarsonemus spp. y Tetranychus spp.;

15 del orden *Anoplura*, por ejemplo,

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

del orden *Coleoptera*, por ejemplo,

20 Agriotes spp., Amphimallon majale, Anomala orientalis, Anthonomus spp., Aphodius spp, Astylus atomaculatus, 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, Oryzaephilus 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,

30 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., Ragoletis spp, Rivelia quadrifasciata, Scatella spp, Sciara spp., Stomoxys spp., Tabanus spp., Tannia spp. y Tipula spp.;

del orden *Hemiptera*, por ejemplo,

35 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 nobilellus, 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;

40 Acyrthosium pisum, Adalges spp, Agalliana ensigera, Agonosca 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, Diuraphis 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 corni, 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, Tarophagus Proserpina, Toxoptera spp, Trialeurodes spp, Tridiscus sporoboli, Trionymus spp, Trioza erytraeae , Unaspis citri, Zygina flammigera, Zyginidia scutellaris;

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,

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

del orden *Lepidoptera*, por ejemplo,

Acleris spp., Adoxophyes spp., Aegeria spp., Agrotis spp., Alabama argillaceae, Amylois spp., Anticarsia gemmatilis, Archips spp., Argysthia 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., Hedya 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., Thaumatopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni, Tuta absoluta, y Yponomeuta spp.;

del orden *Mallophaga*, por ejemplo,

Damalinea spp. y Trichodectes spp.;

del orden *Orthoptera*, por ejemplo,

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,

Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp. y Xenopsylla cheopis;

del orden *Thysanoptera*, 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*.

Los ingredientes activos de acuerdo con la invención pueden usarse para controlar, es decir, contener o destruir plagas del tipo mencionado anteriormente 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.

Cultivos diana adecuados son, en particular, cereales, tales como trigo, cebada, centeno, avena, arroz, o sorgo; remolacha, tal como remolacha azucarera o forrajera; frutas, por ejemplo, frutas de pepita, frutas con hueso o frutas sin semilla, tales como manzanas, peras, ciruelas, melocotones, almendras, cerezas o bayas, por ejemplo, fresas, frambuesas o moras; cultivos leguminosos, tales como judías, lentejas, guisantes o soja; cultivos oleaginosos, tales como colza oleaginosa, mostaza, amapolas, olivos, girasoles, cocos, ricino, cacao o cacahuets; cucurbitáceas, tales como calabazas, pepinos o melones; plantas textiles, tales como algodón, lino, cáñamo o yute; frutas cítricas, tales como naranjas, limones, pomelos o mandarinas; hortalizas, tales como espinacas, lechuga, espárragos, coles, zanahorias, cebollas, tomates, patatas o pimientos dulces; lauráceas, tales como aguacate, canela o alcanfor; y también tabaco, frutos secos, café, berenjenas, caña de azúcar, té, pimienta, vides, lúpulos, la familia de los plátanos y plantas de látex.

- 10 Las composiciones y/o métodos de la presente invención también pueden usarse en cualquier cultivo ornamental y/o de hortalizas, incluyendo flores, arbustos, árboles latifolios y árboles perennifolios.

Por ejemplo, la invención puede usarse en cualquiera de las siguientes especies ornamentales: *Ageratum* spp., *Alonsoa* spp., *Anemone* spp., *Anisodonteia capensis*, *Anthemis* spp., *Antirrhinum* spp., *Aster* spp., *Begonia* spp. (por ejemplo *B. elatior*, *B. semperflorens*, *B. tubéux*), *Bougainvillea* spp., *Brachycome* spp., *Brassica* spp. (ornamental), *Calceolaria* spp., *Capsicum annuum*, *Catharanthus roseus*, *Canna* spp., *Centaurea* spp., *Chrysanthemum* spp., *Cineraria* spp. (*C. maritime*), *Coreopsis* spp., *Crassula coccinea*, *Cuphea ignea*, *Dahlia* spp., *Delphinium* spp., *Dicentra spectabilis*, *Dorotheantus* spp., *Eustoma grandiflorum*, *Forsythia* spp., *Fuchsia* spp., *Geranium gnaphalium*, *Gerbera* spp., *Gomphrena globosa*, *Heliotropium* spp., *Helianthus* spp., *Hibiscus* spp., *Hortensia* spp., *Hydrangea* spp., *Hypoestes phyllostachya*, *Impatiens* spp. (*I. Walleriana*), *Iresines* spp., *Kalanchoe* spp., *Lantana camara*, *Lavatera trimestris*, *Leonotis leonurus*, *Lilium* spp., *Mesembryanthemum* spp., *Mimulus* spp., *Monarda* spp., *Nemesia* spp., *Tagetes* spp., *Dianthus* spp. (clavel), *Canna* spp., *Oxalis* spp., *Bellis* spp., *Pelargonium* spp. (*P. peltatum*, *P. Zonale*), *Viola* spp. (pensamiento), *Petunia* spp., *Phlox* spp., *Plectranthus* spp., *Poinsettia* spp., *Parthenocissus* spp. (*P. quinquefolia*, *P. tricuspidata*), *Primula* spp., *Ranunculus* spp., *Rhododendron* spp., *Rosa* spp. (rosa), *Rudbeckia* spp., *Saintpaulia* spp., *Salvia* spp., *Scaevola aemola*, *Schizanthus wisetonensis*, *Sedum* spp., *Solanum* spp., *Surfinia* spp., *Tagetes* spp., *Nicotinia* spp., *Verbena* spp., *Zinnia* spp. y otras plantas de arriate.

Por ejemplo, la invención puede usarse en cualquiera de las siguientes especies de hortalizas: *Allium* spp. (*A. sativum*, *A. cepa*, *A. oschaninii*, *A. Porrum*, *A. ascalonicum*, *A. fistulosum*), *Anthriscus cerefolium*, *Apium graveolus*, *Asparagus officinalis*, *Beta vulgaris*, *Brassica* spp. (*B. Oleracea*, *B. Pekinensis*, *B. rapa*), *Capsicum annuum*, *Cicer arietinum*, *Cichorium endivia*, *Cichorium* spp. (*C. intybus*, *C. endivia*), *Citrullus lanatus*, *Cucumis* spp. (*C. sativus*, *C. melo*), *Cucurbita* spp. (*C. pepo*, *C. maxima*), *Cyanara* spp. (*C. scolymus*, *C. cardunculus*), *Daucus carota*, *Foeniculum vulgare*, *Hypericum* spp., *Lactuca sativa*, *Lycopersicon* spp. (*L. esculentum*, *L. lycopersicum*), *Mentha* spp., *Ocimum basilicum*, *Petroselinum crispum*, *Phaseolus* spp. (*P. vulgaris*, *P. coccineus*), *Pisum sativum*, *Raphanus sativus*, *Rheum rhaponticum*, *Rosemarinus* spp., *Salvia* spp., *Scorzonera hispanica*, *Solanum melongena*, *Spinacea oleracea*, *Valerianella* spp. (*V. locusta*, *V. eriocarpa*) y *Vicia faba*.

- 35 Las especies ornamentales preferidas incluyen violeta africana, *Begonia*, *Dahlia*, *Gerbera*, *Hydrangea*, *Verbena*, *Rosa*, *Kalanchoe*, *Poinsettia*, *Aster*, *Centaurea*, *Coreopsis*, *Delphinium*, *Monarda*, *Phlox*, *Rudbeckia*, *Sedum*, *Petunia*, *Viola*, *Impatiens*, *Geranium*, *Chrysanthemum*, *Ranunculus*, *Fuchsia*, *Salvia*, *Hortensia*, romero, artemisa, hierba de San Juan, menta, pimienta dulce, tomate y pepino.

- 40 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 endoparásitos, semiendoparásitos y ectoparásitos), especialmente nematodos fitoparásitos tales como nematodos noduladores 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 agallas de las semillas, especies de *Anguina*; nematodos del tallo y foliares, especies de *Aphelenchoides*; nematodos de aguijón, *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 lezna, 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 noduladores de la raíz, especies de *Nacobbus*; nematodos de aguja, *Longidorus elongatus* y otras especies de *Longidorus*; nematodos de alfiler, 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 atrofiadores, *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 estos 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. empiricorum*, *D. laeve*, *D. reticulatum*); *Discus* (*D. rotundatus*); *Euomphalia*; *Galba* (*G. trunculata*); *Helicelia* (*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*.

Debe entenderse que el término "cultivos" incluye también plantas de cultivo que se han transformado de este modo mediante el uso de técnicas de ADN recombinante que pueden 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 expresarse por dichas 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, por ejemplo, Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 o Cry9C, o proteínas insecticidas vegetativas (Vip), por ejemplo, Vip1, Vip2, Vip3 o Vip3A; o proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nematodos, por ejemplo, *Photorhabdus* spp. o *Xenorhabdus* spp., tales como *Photorhabdus luminescens*, *Xenorhabdus nematophilus*; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpión, toxinas de arácnido, toxinas de avispa y otras neurotoxinas específicas de insecto; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de estreptomicetos, lectinas vegetales, tales como lectinas de guisante, lectinas de cebada o lectinas de campanilla blanca; aglutininas; inhibidores de proteinasa, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, patatina, cistatina, inhibidores de papaína; proteínas activadoras del ribosoma (RIP), tales como ricina, RIP de maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas del metabolismo de esteroides, tales como 3-hidroxiesteroide oxidasa, ecdiesteroide-UDP-glucosil-transferasa, colesterol oxidasa, inhibidores de ecdisona, HMG-COA-reductasa, bloqueadores de canales de iones, tales como bloqueadores de canales de sodio o calcio, esterasa de 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 (véase, por ejemplo, el documento WO 02/15701). Se conocen toxinas truncadas, por ejemplo, una toxina Cry1Ab truncada. En el caso de las toxinas modificadas, se rempazan uno o más aminoácidos de la toxina de origen natural. En dichos remplazos 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 dichas toxinas o plantas transgénicas que pueden sintetizar dichas 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 la preparación de estas plantas transgénicas son en general conocidos por los expertos en la materia y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente. Los ácidos desoxirribonucleicos de tipo CryI y su preparación son conocidos, por ejemplo, en los documentos 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. Dichos insectos pueden pertenecer a cualquier grupo taxonómico de insectos, pero de forma habitual pertenecen especialmente al grupo de los escarabajos (coleópteros), insectos con 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. Ejemplos de dichas 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 Cry1Ab 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 fosfinotricina N-acetiltransferasa (PAT) para conseguir 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 Cry1Ab); NewLeaf® (variedad de patata que expresa una toxina Cry3A); NatureGard®, Agrisure® GT Advantage (rasgo tolerante al glifosato GA21), Agrisure® CB Advantage (rasgo del barrenador del maíz Bt11 (CB)) y Protecta®.

Ejemplos adicionales de dichos 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. Maíz que se ha vuelto 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 catépsina G. La preparación de dichas 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. Maíz modificado genéticamente para que exprese la proteína Cry1F, para conseguir resistencia a determinados insectos lepidópteros, y para que exprese la proteína PAT, para conseguir 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. 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.*, que confiere tolerancia al herbicida Roundup® (contiene glifosato), y también expresa una toxina Cry1Ab obtenida a partir de *Bacillus thuringiensis subsp. kurstaki*, que 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>)

Debe entenderse que el término "cultivos" también incluye plantas cultivadas que se han transformado mediante el uso de técnicas de ADN recombinante de tal forma que pueden sintetizar sustancias antipatógenas que tienen una acción selectiva, tales como, por ejemplo, las denominadas "proteínas relacionadas con la patogenia" (PRP, véase, por ejemplo, el documento EP-A-0 392 225). Ejemplos de dichas sustancias antipatógenas y plantas transgénicas que pueden sintetizar dichas sustancias antipatógenas son conocidos, por ejemplo, por los documentos EP-A-0 392 225, WO 95/33818 y EP-A-0 353 191. Los expertos en la materia en general conocen los métodos para producir dichas plantas transgénicas y estos se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente.

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

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

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

10 Las sustancias antipatógenas que se pueden expresar por dichas 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 proteínicos o polipeptídicos implicados en la defensa de la planta contra patógenos (los denominados "genes de resistencia a enfermedades de plantas", como se describe en el documento WO 15 03/000906).

Otras áreas de uso de las composiciones de acuerdo con la invención son la protección de mercancías almacenadas y almacenes y la protección de materias primas, tales como madera, textiles, revestimientos de suelos o edificios, y también en el sector de la higiene, especialmente la protección de seres humanos, animales domésticos y ganado 20 productivo contra plagas del tipo mencionado.

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 emplazamiento o a una superficie o sustrato con brocha, con rodillo, mediante pulverización, difusión o inmersión. A modo de ejemplo, una 25 aplicación por IRS (pulverización residual en interior) de una superficie tal como una superficie de pared, techo o suelo se contempla por el método de la invención. En otra realización, se contempla la aplicación de dichas composiciones a un sustrato tal como un material no tejido o de tela 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, por lo tanto, es un sustrato seleccionado de material no tejido y de tela, que comprende una composición que contiene un compuesto de fórmula I.

30 En una realización, el método para controlar dichas plagas comprende aplicar una cantidad eficaz como plaguicida de las composiciones de la invención a las plagas diana, a su emplazamiento, o a una superficie o sustrato para proporcionar actividad plaguicida residual eficaz en 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 por IRS de una superficie tal como una superficie de pared, techo o 35 suelo, para proporcionar actividad plaguicida residual eficaz 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 tela en forma de (o que puede emplearse para elaborar) mallas, ropa, ropa de cama, cortinas y tiendas de campaña.

Los sustratos, incluidos los materiales no tejidos, de tela o mallas a 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, 40 poliacrilonitrilo o similares. Los poliésteres son particularmente adecuados. Los métodos de tratamiento textil son conocidos, por ejemplo, de los documentos WO 2008/151984, WO 2003/034823, US 5631072, WO 2005/64072, WO 2006/128870, EP 1724392, WO 2005113886 o WO 2007/090739.

Otras áreas de uso de las composiciones de acuerdo con la invención son el campo de la inyección de 45 árboles/tratamiento de troncos para todos los árboles ornamentales, así como todo tipo de árboles de frutos secos y frutales.

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 enumerados en las siguientes tablas A y B:

50

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

Familia	Especie	Hospedador o cultivo infestado
<i>Buprestidae</i>	<i>Agrilus planipennis</i>	Fresno
<i>Cerambycidae</i>	<i>Anoplua glabripennis</i>	Maderas duras
<i>Scolytidae</i>	<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	Hospedador o cultivo infestado
<i>Buprestidae</i>	<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, peral, melocotonero, caqui, ciruelo, álamo, membrillo, ciclamor, amelanchier, sicómoro, nogal, sauce
	<i>Texania campestris</i>	Tilo, haya, arce, roble, sicómoro, sauce, chopo amarillo,
<i>Cerambycidae</i>	<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, naranjo de Luisiana, sassafras, lila, caoba de la montaña, peral, cerezo, ciruelo, melocotonero, manzano, olmo, tilo americano, liquidámbar
	<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, viburnum, olmo, oxidendro, arándano azul, rododendro, azaleas, laurel, álamo, sauce, mora

Familia	Especie	Hospedador o cultivo infestado
	<i>Oncideres cingulata</i>	Nogal americano, pecán, caqui, olmo, oxidendro, 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, arce negundo, sicómoro, 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 negro, olmo, mora, fresno de montaña
	<i>Pseudopityophthorus pruinosus</i>	Roble, haya americana, cerezo negro, 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, viburnum, sauce, manzano, níspero, ninebark, arrayán
	<i>Vitacea polistiformis</i>	Vid

La presente invención también puede usarse para controlar cualquier plaga de insectos que pueda estar presente en el césped, incluidos, por ejemplo, escarabajos, orugas, hormigas rojas, perlas del suelo, milpiés, chinches, ácaros, grillos topo, insectos escama, garrapatas harinosas, chicharritas, chinches australes y larvas blancas. La presente invención se puede usar para controlar plagas de insectos en diversas etapas de su ciclo de vida, que incluyen huevos, larvas, ninfas y adultos.

5

En particular, la presente invención se puede usar para controlar plagas de insectos que se alimentan de las raíces del césped incluyendo larvas blancas (tales como *Cyclocephala* spp. (por ejemplo, gusano blanco enmascarado, *C. lurida*), *Rhizotrogus* spp. (por ejemplo, gusano blanco europeo, *R. majalis*), *Cotinus* spp. (por ejemplo, escarabajo de junio verde, *C. nitida*), *Popillia* spp. (por ejemplo, escarabajo japonés, *P. japonica*), *Phyllophaga* spp. (por ejemplo, escarabajo

de mayo/junio), *Ataenius* spp. (por ejemplo, *Ataenius* del césped negro, *A. spretulus*), *Maladera* spp. (por ejemplo, escarabajo de jardín asiático, *M. castanea*) y *Tomarus* spp.), perlas del suelo (*Margarodes* spp.), grillos topo (leonados, del sur y de ala corta; *Scapteriscus* spp., *Gryllotalpa africana*) y larvas de moscas grulla (mosca grulla europea, *Tipula* spp.).

5 La presente invención también se puede usar para controlar plagas de insectos de césped que están en viviendas de techo de paja, incluyendo garrapatas (tal como el gusano cogollero *Spodoptera frugiperda*, y el gusano cogollero común *Pseudaletia unipuncta*), gusanos cortadores, gusanos picudos (*Sphenophorus* spp., tales como *S. venatus verstitus* y *S. parvulus*), y gusanos de la hierba (tales como *Crambus* spp. y los gusanos de la hierba tropicales, *Herpetogramma phaeopteralis*).

10 La presente invención también se puede usar para controlar plagas de insectos de césped que viven sobre el suelo y se alimentan de hojas de césped, incluyendo chinches (tales como chinches australes, *Blissus insularis*), ácaro de Bermuda (*Eriophyes cynodoniensis*), piojo harinoso de zacate Rhodes (*Antonina graminis*), chicharrita de dos líneas (*Prospapia bicincta*), saltahojas, gusanos cortadores (familia *Noctuidae*) y chinches verdes.

15 La presente invención también se puede usar para controlar otras plagas de césped tales como hormigas rojas importadas (*Solenopsis invicta*) que crean hormigueros en el césped.

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 dichos parásitos son:

20 Del orden *Anoplurida*: *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp. y *Phthirus* spp., *Solenopotes* spp.

Del orden *Mallophagida*: *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp. y *Felicola* spp.

25 Del orden *Diptera* y de 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., *Morelia* 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 *Melophagus* spp..

Del orden *Siphonaptera*, por ejemplo, *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..

30 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..

De la subclase *Acaria* (*Acarida*) y los órdenes *Meta-* y *Mesostigmata*, 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..

35 De los órdenes *Actiniedida* (*Prostigmata*) y *Acaridida* (*Astigmata*), por ejemplo, *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletiella* 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..

40 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.

45 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden usarse, por ejemplo, contra las siguientes plagas: escarabajos tales como *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinax*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Troxylus aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus* spp., *Tryptodendron* spp., *Apato monachus*, *Bostrychus capucinus*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon* spp. y *Dinoderus minutus* y también himenópteros tales como *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigastagnus* 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 tisanuros tales como *Lepisma saccharina*.

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse como agentes plaguicidas en forma inalterada, pero en general se formulan en composiciones de diversas formas usando adyuvantes de formulación, tales como vehículos, disolventes y sustancias tensioactivas. Las formulaciones pueden estar en diversas formas físicas, por ejemplo, en forma de polvos espolvoreables, geles, polvos humectables, gránulos dispersables en agua, comprimidos dispersables en agua, miniesferas efervescentes, concentrados emulsionables, concentrados microemulsionables, emulsiones de aceite en agua, suspensiones en aceite, dispersiones acuosas, dispersiones oleosas, suspoemulsiones, suspensiones de cápsulas, gránulos emulsionables, líquidos solubles, concentrados solubles en agua (con agua o un disolvente orgánico miscible en agua como vehículo), películas poliméricas impregnadas o en otras formas conocidas, por ejemplo, del Manual sobre desarrollo y empleo de las especificaciones de la FAO y la OMS para plaguicidas, Naciones Unidas, quinta edición, segunda revisión (2010). Dichas formulaciones pueden usarse directamente o diluidas antes de su uso. Las diluciones pueden prepararse, por ejemplo, con agua, fertilizantes líquidos, micronutrientes, organismos biológicos, aceite o disolventes.

Las formulaciones pueden prepararse, por ejemplo, mezclando el ingrediente activo con los adyuvantes de formulación para obtener composiciones en forma de sólidos finamente divididos, gránulos, soluciones, dispersiones o emulsiones. Los ingredientes activos también pueden formularse con otros adyuvantes, tales como sólidos finamente divididos, aceites de vaselina, aceites de origen vegetal o animal, aceites modificados de origen vegetal o animal, disolventes orgánicos, agua, sustancias tensioactivas o combinaciones de los mismos.

Los ingredientes activos también pueden estar contenidos en microcápsulas muy finas. Las microcápsulas contienen los ingredientes activos en un soporte poroso. Esto posibilita que los ingredientes activos se liberen al entorno en cantidades controladas (por ejemplo, liberación lenta). Las microcápsulas habitualmente tienen un diámetro de 0,1 a 500 micrómetros. Contienen ingredientes activos en una cantidad de aproximadamente un 25 a un 95 % en peso del peso de la cápsula. Los ingredientes activos pueden estar en forma de un sólido monolítico, en forma de partículas finas en dispersión sólida o líquida o en forma de una solución adecuada. Las membranas de encapsulación pueden comprender, por ejemplo, cauchos naturales o sintéticos, celulosa, copolímeros de estireno-butadieno, poliacrilonitrilo, poliacrilato, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretano o polímeros modificados químicamente y xantatos de almidón u otros polímeros que son conocidos para los expertos en la materia. Como alternativa, pueden formarse microcápsulas muy finas en que el ingrediente activo está contenido en forma de partículas finamente divididas en una matriz sólida de sustancia de base, pero las microcápsulas no están en sí mismas encapsuladas.

Los adyuvantes de formulación que son adecuados para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención son conocidos por sí mismos. Como vehículos líquidos pueden usarse: agua, tolueno, xileno, éter de petróleo, aceites vegetales, acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, anhídridos ácidos, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, carbonato de butileno, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, ésteres de alquilo de ácido acético, alcohol de diacetona, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, p-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, lactato de etilo, etilenglicol, éter butílico de etilenglicol, éter metílico de etilenglicol, gamma-butirolactona, glicerol, acetato de glicerol, diacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, isooctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxipropanol, metil isoamil cetona, metil isobutil cetona, laurato de metilo, octanoato de metilo, oleato de metilo, cloruro de metileno, m-xileno, n-hexano, n-octilamina, ácido octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, o-xileno, fenol, polietilenglicol, ácido propiónico, lactato de propilo, carbonato de propileno, propilenglicol, éter metílico de propilenglicol, p-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter metílico de propilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, metanol, etanol, isopropanol y alcoholes de mayor masa molecular, tales como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, N-metil-2-pirrolidona y similares.

Los vehículos sólidos adecuados son, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice, arcilla atapulgita, diatomita, caliza, carbonato de calcio, bentonita, montmorillonita de calcio, cáscaras de semilla de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, cáscaras de nuez molidas, lignina y sustancias similares.

Puede usarse de forma ventajosa un gran número de sustancias tensioactivas tanto en las formulaciones sólidas como en las líquidas, especialmente en aquellas formulaciones que pueden diluirse con un vehículo antes de su uso. Las sustancias tensioactivas pueden ser aniónicas, catiónicas, no iónicas o poliméricas y pueden usarse como emulsionantes, agentes humectantes o agentes de suspensión o con otros fines. Las sustancias tensioactivas típicas

incluyen, por ejemplo, sales de alquilsulfatos tales como laurilsulfato de dietanolamonio; sales de alquilarilsulfonatos tales como dodecylbencenosulfonato de calcio; productos de adición de óxido de alquilenol/alquilfenol tales como etoxilato de nonilfenol; productos de adición de óxido de alquilenol-alcohol tales como etoxilato de alcohol tridecílico; jabones tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonatos tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales de sulfosuccinato tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias tales como cloruro de lauriltrimetilamonio, ésteres de polietilenglicol y ácidos grasos tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono- y dialquifosfato; y también otras sustancias descritas, por ejemplo, en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey (1981).

Adyuvantes adicionales que pueden usarse en formulaciones plaguicidas incluyen inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes de suspensión, tintes, antioxidantes, agentes espumantes, absorbentes ligeros, auxiliares de mezcla, desespumantes, agentes de formación de complejos, sustancias neutralizantes o modificadoras del pH y tampones, inhibidores de la corrosión, fragancias, agentes humectantes, potenciadores de la captación, micronutrientes, plastificantes, emolientes, lubricantes, dispersantes, espesantes, anticongelantes, microbicidas y fertilizantes líquidos y sólidos.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden incluir un aditivo que comprende un aceite de origen vegetal o animal, un aceite de vaselina, ésteres de alquilo de dichos aceites o mezclas de dichos aceites y derivados oleosos. La cantidad de aditivo oleoso en la composición de acuerdo con la invención es generalmente de un 0,01 a un 10 %, basada en la mezcla a aplicar. Por ejemplo, el aditivo oleoso se puede añadir a un depósito de pulverización con la concentración deseada después de haber preparado una mezcla de pulverización. Los aditivos oleosos preferidos comprenden aceites de vaselina o un aceite de origen vegetal, por ejemplo, aceite de colza, aceite de oliva o aceite de girasol, aceite vegetal emulsionado, ésteres alquílicos de aceites de origen vegetal, por ejemplo, los derivados de metilo, o un aceite de origen animal, tal como aceite de pescado o sebo de vacuno. Los aditivos oleosos preferidos comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos C₈-C₂₂, especialmente los derivados metílicos de ácidos grasos C₁₂-C₁₈, por ejemplo, los ésteres metílicos de ácido láurico, ácido palmítico y ácido oleico (laurato de metilo, palmitato de metilo y oleato de metilo, respectivamente). Muchos derivados oleosos son conocidos del Compendium of Herbicide Adjuvants, 10.^a edición, Universidad del sur de Illinois, 2010.

Las composiciones de la invención generalmente comprenden de un 0,1 a un 99 % en peso, especialmente de un 0,1 a un 95 % en peso, de compuestos de la presente invención, y de un 1 a un 99,9 % en peso de un adyuvante de formulación que incluye preferiblemente de un 0 a un 25 % en peso de una sustancia tensioactiva. Aunque los productos comerciales se pueden formular preferiblemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

Las tasas de aplicación varían dentro de límites amplios y dependen de la naturaleza del suelo, el método de aplicación, la planta de cultivo, la plaga a controlar, las condiciones climáticas predominantes, y otros factores regidos por el método de aplicación, el momento de la aplicación y el cultivo diana. Como directriz general, los compuestos pueden aplicarse a una tasa de 1 a 2000 l/ha, especialmente de 10 a 1000 l/ha.

Formulaciones preferidas pueden tener las siguientes composiciones (% en peso):

Concentrados emulsionables:

ingrediente activo:	de un 1 a un 95 %, preferiblemente de un 60 a un 90 %
agente tensioactivo:	de un 1 a un 30 %, preferiblemente de un 5 a un 20 %
vehículo líquido:	de un 1 a un 80 %, preferiblemente de un 1 a un 35 %

Polvos:

ingrediente activo:	de un 0,1 a un 10 %, preferiblemente de un 0,1 a un 5 %
vehículo sólido:	de un 99,9 a un 90 %, preferiblemente de un 99,9 a un 99 %

Concentrados en suspensión:

ingrediente activo:	de un 5 a un 75 %, preferiblemente de un 10 a un 50 %
agua:	de un 94 a un 24 %, preferiblemente de un 88 a un 30 %
agente tensioactivo:	de un 1 a un 40 %, preferiblemente de un 2 a un 30 %

Polvos humectables:

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

agente tensioactivo: de un 0,5 a un 20 %, preferiblemente de un 1 a un 15 %

vehículo sólido: de un 5 a un 95 %, preferiblemente de un 15 a un 90 %

5 Gránulos:

ingrediente activo: de un 0,1 a un 30 %, preferiblemente de un 0,1 a un 15 %

vehículo sólido: de un 99,5 a un 70 %, preferiblemente de un 97 a un 85 %

Los siguientes ejemplos ilustran la invención adicionalmente pero sin limitarla.

<u>Polvos humectables</u>	a)	b)	c)
ingredientes activos	25 %	50 %	75 %
lignosulfonato de sodio	5 %	5 %	-
laurilsulfato de sodio	3 %	-	5 %
diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	6 %	10 %
éter fenólico de polietilenglicol (7-8 moles de óxido de etileno)	-	2 %	-
ácido silícico muy dispersado	5 %	10 %	10 %
caolín	62 %	27 %	-

10 La combinación se mezcla minuciosamente con los adyuvantes y la mezcla se muele minuciosamente en un molino adecuado, produciendo polvos humectables que pueden diluirse con agua para dar suspensiones de la concentración deseada.

<u>Polvos para el tratamiento de semillas en seco</u>	a)	b)	c)
ingredientes activos	25 %	50 %	75 %
aceite de vaselina fluido	5 %	5 %	5 %
ácido silícico muy dispersado	5 %	5 %	-
caolín	65 %	40 %	-
talco	-		20 %

La combinación se mezcla minuciosamente con los adyuvantes y la mezcla se muele minuciosamente en un molino adecuado, produciendo polvos que pueden usarse directamente para el tratamiento de las semillas.

<u>Concentrado emulsionable</u>	
ingredientes activos	10 %
éter octilfenólico de polietilenglicol (4-5 moles de óxido de etileno)	3 %
dodecibencenosulfonato de calcio	3 %
éter poliglicólico de aceite de ricino (35 moles de óxido de etileno)	4 %
ciclohexanona	30 %
mezcla de xilenos	50 %

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

<u>Polvos finos</u>	a)	b)	c)
ingredientes activos	5 %	6 %	4 %
talco	95 %	-	-
caolín	-	94 %	-
relleno mineral	-	-	96 %

Se obtienen polvos listos para usar mezclando la combinación con el vehículo y moliendo la mezcla en un molino adecuado. Dichos polvos también se pueden usar para revestimientos en seco de las semillas.

<u>Gránulos de extrusión</u>	
ingredientes activos	15 %
lignosulfonato de sodio	2 %
carboximetilcelulosa	1 %
caolín	82 %

- 5 La combinación se mezcla y se muele con los adyuvantes y la mezcla se humedece con agua. La mezcla se extruye y después se seca en una corriente de aire.

<u>Gránulos recubiertos</u>	
ingredientes activos	8 %
polietilenglicol (peso molecular 200)	3 %
caolín	89 %

La combinación finamente molida se aplica uniformemente, en una mezcladora, al caolín humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen gránulos recubiertos que no generan polvo.

Concentrado en suspensión

ingredientes activos	40 %
propilenglicol	10 %
éter nonilfenólico de polietilenglicol (15 moles de óxido de etileno)	6 %
lignosulfonato de sodio	10 %
carboximetilcelulosa	1 %
aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75 % en agua)	1 %
agua	32 %

- 10 La combinación finamente molida se mezcla íntimamente con los adyuvantes, proporcionando un concentrado de suspensión a partir del que pueden obtenerse suspensiones de cualquier dilución deseada por dilución con agua. Usando dichas 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.

Concentrado fluido para el tratamiento de semillas

ingredientes activos	40 %
propilenglicol	5 %
copolímero de butanol OP/OE	2 %
Triestirenofenol con 10-20 moles de EO	2 %
1,2-bencisotiazolin-3-ona (en forma de una solución al 20 % en agua)	0,5 %
sal de calcio 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, proporcionando un concentrado de suspensión a partir del que pueden obtenerse suspensiones de cualquier dilución deseada por dilución con agua. Usando dichas 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.

5 Suspensión de cápsulas de liberación lenta

Se mezclan 28 partes de la combinación con 2 partes de un disolvente aromático y 7 partes de mezcla de diisocianato de tolueno/polimetileno-polifenilisocianato (8:1). Se emulsiona esta mezcla en una mezcla de 1,2 partes de alcohol polivinílico, 0,05 partes de un desespumante y 51,6 partes de agua, hasta que se consigue el tamaño de partícula deseado. Se añade a esta emulsión una mezcla de 2,8 partes de 1,6-diaminohexano en 5,3 partes de agua. Se agita la mezcla hasta que finaliza la reacción de polimerización. La suspensión de cápsulas obtenida se estabiliza añadiendo 0,25 partes de un espesante y 3 partes de un agente dispersante. La formulación de la suspensión de cápsulas contiene un 28 % de los ingredientes activos. El diámetro medio de las cápsulas es de 8-15 micrómetros. La formulación resultante se aplica a las semillas como una suspensión acuosa en un aparato adecuado para ese fin.

Los tipos de formulación incluyen un concentrado emulsionable (CE), un concentrado en suspensión (CS), una suspoemulsión (SE), una suspensión de cápsulas (SC), un gránulo dispersable en agua (GD), un gránulo emulsionable (GE), una emulsión de agua en aceite (EAc), una emulsión de aceite en agua (EAg), una microemulsión (ME), una dispersión oleosa (DO), un fluido miscible en aceite (FAC), un líquido miscible en aceite (LAc), un concentrado soluble (SL), una suspensión de volumen ultrabajo (SU), un líquido de volumen ultrabajo (LU), un concentrado técnico (CT), un concentrado dispersable (CD), un polvo humectable (PH), un gránulo soluble (GS) o cualquier formulación técnicamente factible combinada con adyuvantes aceptables en agricultura.

Ejemplos de preparación:

"P.f." significa punto de fusión en °C. Los radicales libres representan grupos metilo. Las mediciones de RMN de ¹H se registraron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz, los desplazamientos químicos se dan en ppm aplicables a un patrón de TMS. Los espectros se midieron en disolventes deuterados como se indica.

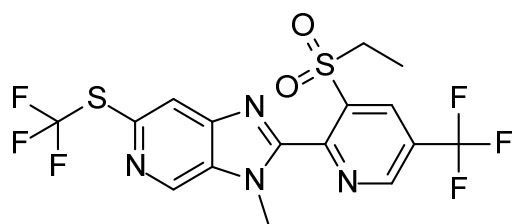
25 Métodos LCMS:

Método 1

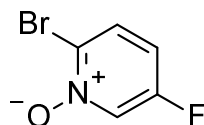
Los espectros se registraron en un espectrómetro de masas de Waters (espectrómetro de masas SQD, SQDII o ZQ cuadrupolo simple) equipado con una fuente de electronebulización (Polaridad: iones positivos o negativos, Capilar: 3,00 kV, intervalo del cono: 30-60 V, extractor: 2,00 V, temperatura de la fuente: 150 °C, temperatura de desolvatación: 350 °C, flujo del gas del cono: 0 l/h, flujo del gas de desolvatación: 650 l/h, intervalo de masas: de 100 a 900 Da) y un Acquity UPLC de Waters: bomba binaria, compartimiento de columna calentado y detector de matriz de diodos. Desgasificador de disolventes, bomba binaria, compartimiento térmico para la columna y detector de matriz de diodos. Columna: Waters UPLC HSS T3, 1,8 mm, 30 x 2,1 mm, Temp: 60 °C, intervalo de longitudes de onda del DAD (nm): 210 a 500, gradiente de disolvente: A = agua + 5 % de MeOH + 0,05 % de HCOOH, B = acetonitrilo + 0,05 % de HCOOH, gradiente: 10-100 % de B en 1,2 min; flujo (ml/min) 0,85.

Ejemplos preparativos:

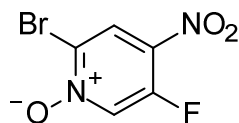
Ejemplo P1: 2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil) imidazo[4,5-c]piridina (compuesto P10, tabla P):



(compuesto P10)

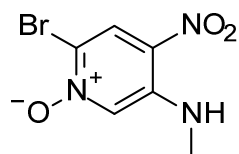
Etapas A: 2-bromo-5-fluoro-1-oxido-piridin-1-io:

- 5 A una solución agitada de 2-bromo-5-fluoropiridina (5,0 g, 28,4 mmol) en TFA (10,0 ml) se le añadió H₂O₂ (30 %, 15 ml) gota a gota a 0 °C, la mezcla se agitó a reflujo durante una noche. Después de un periodo de refrigeración, el sistema de reacción se vertió en agua con hielo, se extrajo con diclorometano/metanol (10: 1, 50 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 al vacío, el producto en bruto se usó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

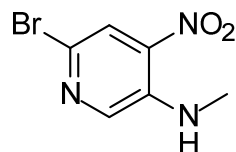
Etapas B: 2-bromo-5-fluoro-4-nitro-1-oxido-piridin-1-io:

10

- 15 A una solución de 2-bromo-5-fluoro-1-oxido-piridin-1-io (4,6 g, 23,9 mmol) en ácido sulfúrico (conc.) (20 ml) se le añadió ácido nítrico vaporizado (10 ml) lentamente a 0 °C. Después de la adición, la temperatura de reacción se elevó hasta 120 °C, y la agitación se continuó a esta temperatura durante 4 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución de reacción se vertió en agua con hielo. El valor de pH se ajustó a 1 con NH₄OH. El precipitado se filtró y se secó al horno para producir el compuesto del título como un sólido amarillo claro.

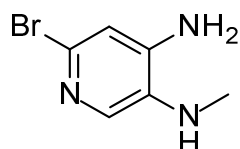
Etapas C: 6-bromo-N-metil-4-nitro-1-oxido-piridin-1-io-3-amina:

- 20 A una solución de 2-bromo-5-fluoro-4-nitro-1-oxido-piridin-1-io (1,1 g, 4,6 mmol) en etanol (10 ml) se le añadió MeNH₂/etanol (4 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 h. La mezcla se concentró al vacío para dar el compuesto del título como un sólido que se usó para la siguiente etapa sin purificación adicional.

Etapas D: 6-bromo-N-metil-4-nitro-piridin-3-amina:

A una solución de 6-bromo-N-metil-4-nitro-1-oxido-piridin-1-ilo-3-amina (en bruto de los anterior, 4,6 mmol) en diclorometano (10 ml) se le añadió PBr_3 (1,0 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla se secó al vacío para dar el compuesto del título como un sólido de color jacinto y se usó para la siguiente etapa sin purificación adicional.

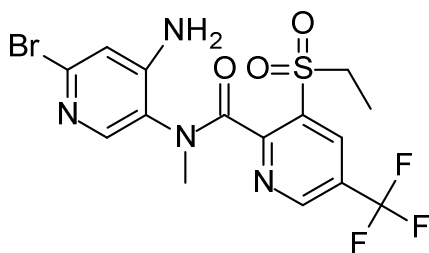
5 Etapas E: 6-bromo-N3-metil-piridina-3,4-diamina:



10 A una solución de 6-bromo-N-metil-4-nitro-piridin-3-amina (en bruto, 4,6 mmol) en metanol (10 ml) se le añadió Ni Raney (20 % en peso) y se le añadió hidrato de hidrazina (1,0 ml) gota a gota a 0 °C. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante unos pocos minutos. El Ni Raney se retiró por filtración a través de celite; el filtrado se secó al vacío y se purificó con columna de cromatografía sobre gel de sílice (diclorometano:metanol, 10: 1) para producir el compuesto del título como un sólido púrpura claro. P.f. 156-158 °C.

LCMS (método convencional 1): 0,61 min, 202/204 (M+H). ^1H RMN (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) 7,20 (s, 1H), 6,65 (s, 1H), 6,54 (s a, 2H), 3,34 (s, 1H), 2,69 (d, J = 6,4 Hz, 3H).

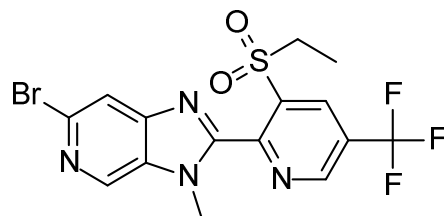
Etapas F: N-(4-amino-6-bromo-3-piridil)-3-etilsulfonil-N-metil-5-(trifluorometil)piridina-2-carboxamida:



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 le añadió DIPEA (1,2 ml, 7,26 mmol). El sistema se agitó a temperatura ambiente durante una 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 al vacío, el producto en bruto se usó para la siguiente etapa sin purificación adicional.

20

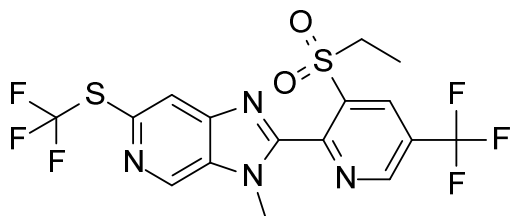
Etapas G: 6-bromo-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridina:



25 Una solución de N-(4-amino-6-bromo-3-piridil)-3-etilsulfonil-N-metil-5-(trifluorometil)piridin-2-carboxamida (en bruto, 2,96 mmol) en ácido acético (5,0 ml) se agitó a 120 °C durante una noche. La mezcla se evaporó a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (éter de petróleo: EtOAc = 4: 1) para producir el compuesto del título como 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 convencional 1): TR. 0,95 min, 449/451 (M+H).

30

Etapa H: 2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)imidazo[4,5-c]piridina (compuesto P10, tabla P).



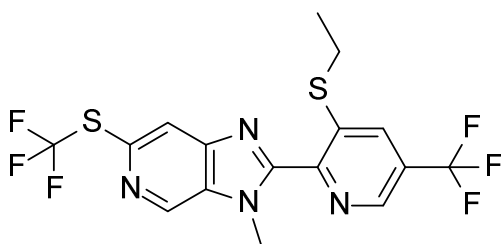
(compuesto P10, tabla P).

5 En una caja de guantes, se añadieron CuF_2 (5,1 g, 50 mmol), S_8 (1,6 g, 50 mmol) y 100 ml de CH_3CN a un tubo Schlenk resellable secado al horno que tenía una válvula de rosca de Teflon. Se añadió CF_3SiMe_3 (21,3 g, 150 mmol) a este tubo y el tubo se cerró herméticamente. La mezcla de reacción se agitó en un baño de aceite precalentado a 90 °C durante 24 h. Después, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se filtró a través de Celite. Los volátiles se retiraron a presión reducida y el sólido pardo oscuro resultante se lavó con Et_2O (3 x 30 ml). El sólido se volvió a disolver en 40 ml de CH_3CN y se añadió 2,2'-bipiridina (7,8 g, 50 mmol) en 100 ml de Et_2O a esta solución. La solución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 h, y después se mantuvo a -25 °C durante 48 h. Los cristales rojos resultantes se lavaron con éter dietílico (2 x 40 ml) y se secaron a presión reducida para dar (bpy) CuSCF_3 .

10 Una solución de (bpy) CuSCF_3 (8,2 g, 25,6 mmol) y 6-bromo-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridina (4 g, 8,9 mmol) en 120 ml de CH_3CN se calentó a reflujo durante 24 h en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se retiró del baño de aceite y se dejó enfriar, se filtró a través de SiO_2 , eluyendo con éter dietílico. El filtrado de éter se lavó con salmuera y se concentró al vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar el compuesto del título como un sólido blanco. P.f. 180-181 °C.

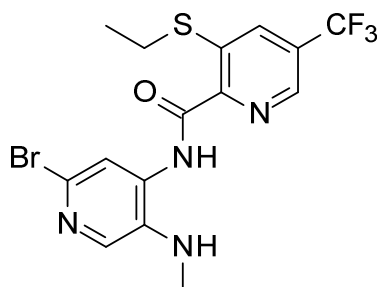
15 LCMS (método convencional 1): 1,04 min, 471 (M+H). ^1H RMN (600 MHz, CDCl_3): δ ppm 1,42 (t, $J=7,5$ Hz, 3 H), 3,91 (c, $J=7,5$ Hz, 2 H), 3,98 (s, 3 H), 8,56 (s, 1 H), 8,80 (d, $J=2,1$ Hz, 1 H), 9,02 (s, 1 H), 9,27 (d, $J=1,8$ Hz, 1 H); ^{13}C RMN (151 MHz, CDCl_3): δ ppm 7,0 (s, 1 C), 32,1 (s, 1 C), 52,0 (s, 1 C), 114,1 (s, 1 C), 122,1 (c, $J=272$ Hz, 1 C), 124,9 (c, $J=338$ Hz, 1 C), 128,4 (c, $J=35$ Hz, 1 C), 134,6 (s, 1 C), 135,3 (s, 1 C), 137,3 (c, $J=4$ Hz, 1 C), 138,4 (s, 1 C), 148,0 (s, 1 C), 149,5 (c, $J=2$ Hz, 1 C), 149,7 (c, $J=3$ Hz, 1 C), 151,4 (s, 1 C), 152,5 (s, 1 C); ^{19}F RMN (400 MHz, CDCl_3): δ ppm -36,9 (s, 3 F), -58,1 (s, 3 F).

Ejemplo P2: 2-[3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)imidazo[4,5-c]piridina (compuesto P11, tabla P):



(compuesto P11, tabla P)

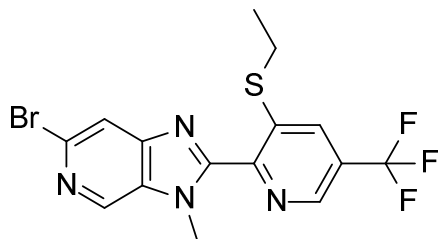
Etapa A: N-[2-bromo-5-(metilamino)-4-piridil]-3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)piridina-2-carboxamida



A una solución de ácido 3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)piridina-2-carboxílico (4,68 g, 18,6 mmol, preparada como se describe en el documento WO 2014 104407) en 5 ml de DMF se le añadió 6-bromo-N3-metil-piridina-3,4-diamina (3,42 g, 16,9 mmol, preparada como se describe en la etapa E, ejemplo P1), [O-(7-azabenzotriazol-1-il)-N,N, N',N'-tetrametiluronio-hexafluorofosfato] (HATU, 8,06 gg, 21,0 mmol) y diisopropil etil amina (5,36 g, 41,5 mmol, 7,10 ml) a 0 °C. La suspensión naranja se dejó calentar hasta a y se agitó durante una noche. El análisis de LCMS después de este tiempo mostró la finalización de la reacción. La nueva solución naranja se diluyó con EtOAc y agua. La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo de nuevo con EtOAc, y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na₂SO₄, se filtraron y se concentraron al vacío. El producto en bruto se purificó en una máquina Torrent con un cartucho de gel de sílice de 330 g Redisep, eluyendo con gradiente de ciclohexano:EtOAc 0:100 % para dar el compuesto del título como un sólido blanco.

LCMS (método convencional 1): TR. 1,30 min, 435/437 (M+H). ¹H RMN (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm: 1,37 (t, J=7,34 Hz, 3 H); 2,97 - 3,07; (m, 2 H); 3,26 - 3,41 (s, 3 H); 4,60 - 4,75 (m, 2 H); 6,71 (s, 1 H); 7,73 (d, J=1,47 Hz, 1 H); 7,95 (s, 1 H); 8,35 (d, J=0,73 Hz, 1 H).

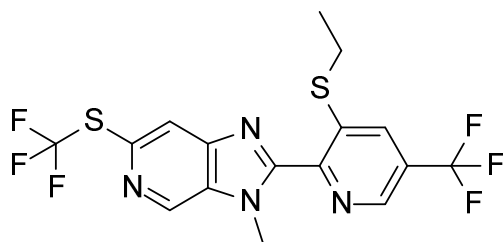
Etapla B: 6-bromo-2-[3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridina:



Una solución de N-[2-bromo-5-(metilamino)-4-piridil]-3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)piridina-2-carboxamida (7,90 g, 18,1 mmol) en ácido acético (30 ml) se calentó a 120 °C durante 12 h, momento en el que el análisis de LCMS mostró la finalización de la reacción. El disolvente se retiró al vacío y el producto en bruto se purificó en una máquina Torrent con un cartucho de gel de sílice de 220 g Redisep, eluyendo con gradiente de ciclohexano:EtOAc 0:100 % para dar el compuesto del título como un sólido blanco.

LCMS (método convencional 1): TR. 0,95 min, 417/419 (M+H). ¹H RMN (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm: 1,39 (t, J=7,34 Hz, 3 H); 3,02 (c, J=7,34 Hz, 2 H); 4,03 (s, 3 H); 7,93 (d, J=0,73 Hz, 1 H); 7,99 (d, J=1,10 Hz, 1 H); 8,68 (d, J=1,10 Hz, 1 H); 8,74 (d, J=0,73 Hz, 1 H).

Etapla C: 2-[3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)imidazo[4,5-c]piridina (compuesto P11, tabla P)

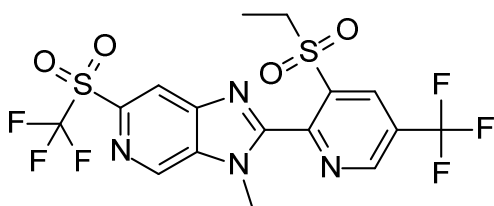


(compuesto P11)

Una solución de (bpy)CuSCF₃ (480 mg, 1,5 mmol) y 6-bromo-2-[3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metilimidazo[4,5-c]piridina (209 mg, 0,5 mmol) en 15 ml de CH₃CN se calentó a reflujo durante 24 h en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se retiró del baño de aceite y se dejó enfriar y después se filtró a través de SiO₂, eluido con éter dietílico, se lavó con salmuera y se concentró al vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar el compuesto del título como un polvo beis. P.f. 147-148 °C.

LCMS (método convencional 1): TR. 1,11 min, 439 (M+H). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δppm 1,40 (t, J=6,8 Hz, 3 H); 3,02 (c, J=7,2 Hz, 2 H); 4,09 (s, 3 H); 7,94 (s, 1 H); 8,23 (s, 1 H); 8,75 (s, 1 H); 8,96 (s, 1 H); ¹⁹F RMN (300 MHz, CDCl₃): δppm -58,6 (s, 3 F); -79,5 (s, 3 F).

Ejemplo P3: 2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometilsulfonil)imidazo[4,5-c]piridina (compuesto P8, tabla P):

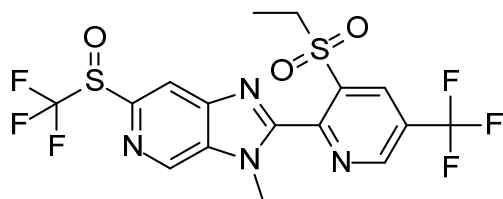


(compuesto P8, tabla P)

Una solución de 2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)imidazo[4,5-c]piridina (507 mg, 1,08 mmol), NaWO₄·2H₂O (330 mg, 1 mmol) y 8 ml de H₂O₂ al 30 % en 40 ml de CH₃CN se calentó a reflujo durante 48 h. La mezcla de reacción se retiró del baño de aceite y se dejó enfriar, después se vertió en una solución saturada de Na₂S₂O₃ en agua, y se extrajo con acetato de etilo tres veces. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar el producto del título como un polvo blanco. P.f. 210-212 °C.

LCMS (método convencional 1): TR. 1,02 min, 503 (M+H). ¹H RMN (600 MHz, CDCl₃): δppm 1,43 (t, J=7,4 Hz, 3 H), 3,88 (c, J=7,4 Hz, 2 H), 4,01 (s, 3 H), 8,72 (s, 1 H), 8,80 (d, J=1,9 Hz, 1 H), 9,15 (s, 1 H), 9,28 (dc, J=1,9, 0,7 Hz, 1 H); ¹³C RMN (151 MHz, CDCl₃): δppm 7,1 (s, 1 C), 32,3 (s, 1 C), 52,0 (s, 1 C), 120,0 (c, J=327 Hz, 1 C), 122,1 (c, J=274 Hz, 1 C), 120,1 (s, 1 C), 128,6 (c, J=35 Hz, 1 C), 135,5 (s, 1 C), 136,3 (s, 1 C), 137,3 (c, J=3 Hz, 1 C), 138,5 (s, 1 C), 143,4 (s, 1 C), 147,2 (s, 1 C), 149,8 (c, J=4 Hz, 1 C), 150,9 (s, 1 C), 153,5 (s, 1 C); ¹⁹F RMN (400 MHz, CDCl₃): δppm -58,2 (s, 3 F), -71,6 (s, 3 F).

Ejemplo P4 2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometilsulfonil)imidazo[4,5-c]piridina (compuesto P9, tabla P):



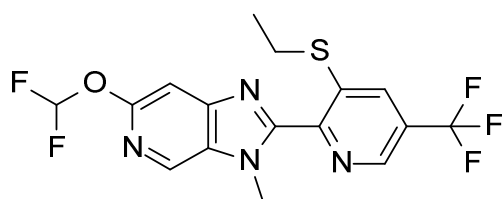
(compuesto P9, tabla P)

El compuesto 2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)imidazo[4,5-c]piridina (540 mg, 1,15 mmol) y *m*-CPBA (1,49 g, 8,66 mmol) en 30 ml de CH₂Cl₂ se agitó a temperatura ambiente durante 6 h. Después, la

mezcla se vertió en una solución saturada de NaHCO_3 y Na_2SO_3 en agua, y se extrajo con acetato de etilo tres veces. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar el producto del título como un sólido blanco. P.f. 206-207 °C.

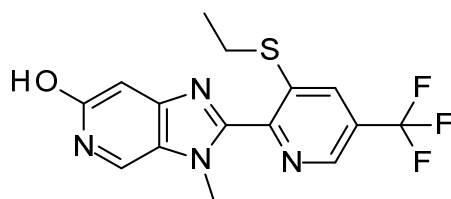
- 5 LCMS (método convencional 1): TR. 0,96 min, 487 (M+H). ^1H RMN (600 MHz, CDCl_3): δ ppm 1,44 (t, $J=7,4$ Hz, 3 H), 3,86 (s, 3 H), 3,90 (c, $J=7,5$ Hz, 2 H), 8,28 (s, 1 H), 8,69 (s, 1 H), 8,79 (d, $J=1,8$ Hz, 1 H), 9,26 (dc, $J=1,8$, 0,6 Hz, 1 H); ^{13}C RMN (151 MHz, CDCl_3): δ ppm 7,1 (s, 1 C), 32,5 (s, 1 C), 52,0 (s, 1 C), 117,0 (s, 1 C), 122,1 (c, $J=274$ Hz, 1 C), 123,9 (s, 1 C), 128,5 (c, $J=34$ Hz, 1 C), 136,2 (s, 1 C), 137,5 (c, $J=4$ Hz, 1 C), 138,4 (s, 1 C), 140,0 (s, 1 C), 143,7 (s, 1 C), 149,7 (c, $J=4$ Hz, 1 C), 150,5 (s, 1 C), 153,2 (s, 1 C); ^{19}F RMN (400 MHz, CDCl_3): δ ppm -62,1 (s, 3 F), -71,7 (s, 3 F).

- 10 **Ejemplo P5:** 6-(difluorometoxi)-2-[3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridina (compuesto P13, tabla P):



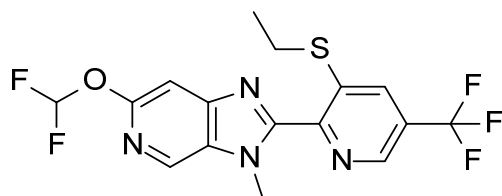
(compuesto P13, tabla P)

EtapA A: 2-[3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridin-6-ol



- 15 Una mezcla de 6-bromo-2-[3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridina: (3 g, 7,2 mmol), K_3PO_4 (2,29 g, 10,8 mmol), CuI (274 mg, 1,44 mmol) y N,N' -dimetil-1,2-etilendiamina (630 mg, 7,2 mmol) en 40 ml de H_2O se calentó a reflujo a 120 °C durante 6 h en atmósfera de nitrógeno. Después, la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se extrajo con acetato de etilo tres veces. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron al vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar el compuesto del título como un polvo blanco. ^1H RMN (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ ppm 1,20 (t, 3 H), 3,12 (c, 2 H), 3,81 (s, 3 H), 6,72 (s, 1 H), 8,27 (s, 1 H), 8,46 (s, 1 H), 8,91 (s, 1 H), 10,58 (s, 1 H); ^{19}F RMN (376 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ ppm -56,2 (s, 3 F); ESI-MS(+): 355 (M + H) $^+$.
- 20

EtapA B: 6-(difluorometoxi)-2-[3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridina (compuesto P13, tabla P):

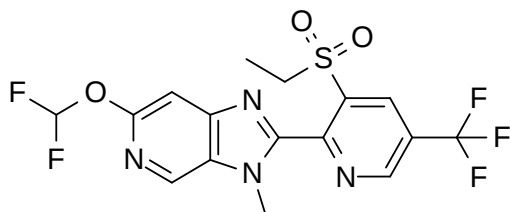


(compuesto P13, tabla P)

- 25 Una suspensión de 2-[3-etilsulfanil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridin-6-ol (300 mg, 0,85 mmol) y Cs_2CO_3 (1,52 g, 4,66 mmol) en 25 ml de DMF se agitó a 60 °C durante 10 min, se introdujo CHF_2Cl gaseoso a la mezcla durante 1 h. Después, la mezcla de reacción se vertió en agua y se extrajo con acetato de etilo tres veces. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron al vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar el producto del título como un sólido blanco. ^1H RMN (400
- 30

MHz, CDCl₃):δppm 1,39 (t, 3 H), 3,0 (c, 2 H), 4,01 (s, 3 H), 7,28-7,65 (t, 1 H), 7,37 (s, 1 H), 7,93 (s, 1 H), 8,48 (s, 1 H), 8,74 (s, 1 H); ¹⁹FRMN (376 MHz, CDCl₃):δppm -62,64 (s, 3 F), -87 (d, 2 F); ESI-MS(+): 405 (M + H)⁺.

Ejemplo P6: 6-(difluorometoxi)-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridina (compuesto P6, tabla P):



5

(compuesto P6, tabla P)

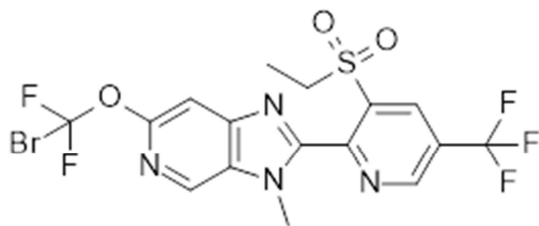
Una solución de 6-(difluorometoxi)-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridina (80 mg, 0,2 mmol) y *m*-CPBA (172 mg, 1 mmol) en 15 ml de DCM se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. Después, la mezcla se vertió en una solución saturada de NaHCO₃ y Na₂SO₃ en agua y se extrajo con diclorometano tres veces. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron al vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice para dar el producto del título como un sólido blanco. P.f. 172-174 °C.

10

LCMS (método convencional 1): TR. 0,98 min, 452 (M+H). ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃):δppm 1,39 (t, 3 H), 3,85 (s, 3 H), 3,89(c, 2 H), 7,3-7,66 (t, 1 H), 7,27 (s, 1 H), 8,52 (s, 1 H), 8,77 (s, 1 H), 9,24(s, 1 H); ¹⁹FRMN (376 MHz, CDCl₃):δppm -62,25 (s, 3 F), -87,33 (d, 2 F); ESI-MS(+): 437 (M + H)⁺, 459 (M + Na)⁺.

Ejemplo P7: 6 [bromo(difluoro)metoxi]-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridina (compuesto P5, tabla P):

15



(Compuesto P5, tabla P)

A una solución de 2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridin-6-ol (1,2 g, 3,4 mmol) en 30 ml de DMF a 0 °C se añadió NaH al 60 % (500 mg, 12,5 mmol) en una atmósfera de nitrógeno. Después de agitar a temperatura ambiente durante 1 h la mezcla entonces se calentó hasta 60 °C durante 30 min. Después, una solución de CF₂Br₂ en DMF seca (17 ml, 1 mol/l) se añadió lentamente a 0 °C. La mezcla de reacción entonces se agitó a temperatura ambiente durante otras 2 h. Después de este tiempo, se añadió *t*-BuOK (420 mg, 3,74 mmol). La reacción y la mezcla de reacción se agitaron a 70 °C durante una noche. La mezcla se vertió en agua y se extrajo con acetato de etilo tres veces. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron al vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice. El producto en bruto de 6-[bromo(difluoro)metoxi]-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridina (150 mg) y *m*-CPBA (470 mg, 2,73 mmol) en 25 ml de diclorometano se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. Después, la mezcla se vertió en una solución saturada de NaHCO₃ y Na₂SO₃ en agua, y se extrajo con diclorometano tres veces. Las capas orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron al vacío. El residuo se purificó por HPLC preparativa para dar el producto del título 6-[bromo(difluoro)metoxi]-2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridina. P.f. 164-165 °C.

20

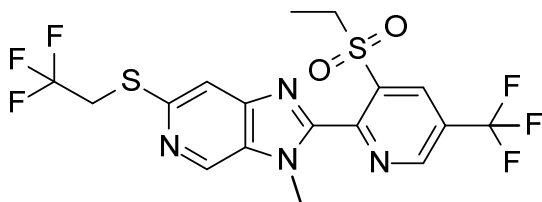
25

30

LCMS (método convencional 1): TR. 2,05 min, 515/517 (M+H). ¹HRMN (400 MHz, CDCl₃):δppm 1,41 (t, 3 H), 3,89 (m, 5 H), 7,50 (s, 1 H), 8,70 (s, 1 H), 8,78 (s, 1 H), 9,25 (s, 1 H); ¹⁹FRMN (376 MHz, CDCl₃):δppm -62,40 (s, 3 F), -15,49 (s, 2 F).

Ejemplo P8: 2-[3-etilsulfonil-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-6-(2,2,2-trifluoroetilsulfonil)imidazo[4,5-c]piridina (compuesto P17, tabla P)

35

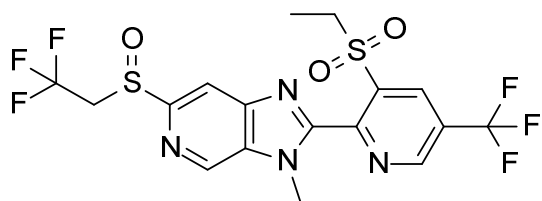


En un vial de microondas se disolvió 6-bromo-2-[3-etilsulfonyl-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-imidazo[4,5-c]piridina (0,50 g, 1,0 equiv., 1,1 mmol) en DMF (15 ml). A esta solución en agitación se añadieron 2,2,2-trifluoroetanotiol (0,19 g, 1,6 mmol) y yoduro de cobre (i) (0,064 g, 0,30 equiv., 0,33 mmol). La mezcla de reacción se irradió en el horno microondas a 130 °C durante 1 h. El análisis de LC/MS mostró la masa deseada en relación de aproximadamente 1:5. Se añadió una porción adicional de 2,2,2-trifluoroetanotiol (C, 0,19 g, 0,15 ml, 1,4 equiv., 1,6 mmol) y yoduro de cobre (i) (0,064 g, 0,30 equiv., 0,33 mmol) y la mezcla se agitó a 130 °C durante 2 h en el microondas. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se diluyó y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con agua y salmuera, se secó sobre Na₂SO₄, se filtró y se concentró al vacío. El compuesto en bruto se purificó sobre un cartucho de gel de sílice (Rf200), eluyendo con ciclohexano:acetato de etilo para dar el compuesto del título como un sólido amarillento.

¹H RMN (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 1,39 (t, *J*=7,52 Hz, 3 H) 3,86 (s, 3 H) 3,86 - 3,93 (m, 2 H) 4,02 - 4,13 (m, 2 H) 7,70 (d, *J*=1,10 Hz, 1 H) 8,76 (d, *J*=1,83 Hz, 1 H) 8,82 (d, *J*=1,10 Hz, 1 H) 9,23 (d, *J*=1,10 Hz, 1 H)

LC-MS (Std-1) M+H(485); TR=1,08min

Ejemplo P9: 2-[3-etilsulfonyl-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-6-(2,2,2-trifluoroetilsulfonil)imidazo[4,5-c]piridina (compuesto P15, tabla P):



(compuesto P15, tabla P)

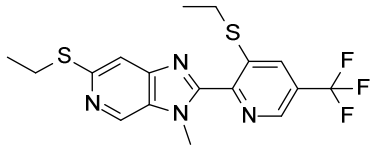
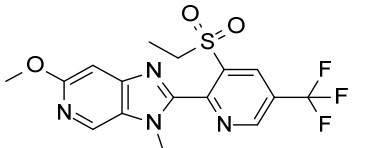
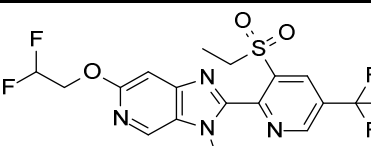
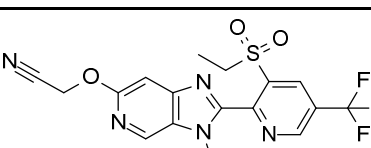
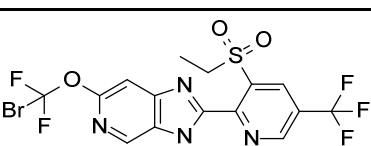
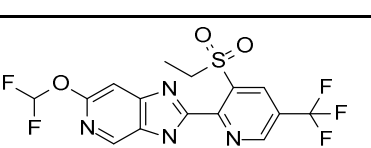
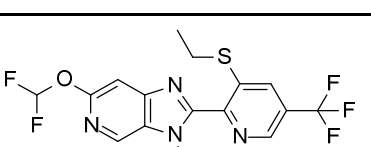
A 0 °C, se añadió MCPBA (0,046 g, 1,0 equiv., 0,21 mmol) a una solución de 2-[3-etilsulfonyl-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-metil-6-(2,2,2-trifluoroetilsulfonil)imidazo[4,5-c]piridina (a, 0,10 g, 1,0 equiv., 0,21 mmol) en cloroformo. Después de la adición, el baño de hielo se mantuvo durante 10 min y después la solución lechosa se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se agitó hasta completarse la reacción. Después, la mezcla se inactivó con solución acuosa saturada de tiosulfato de sodio, se lavó con NaHCO₃ saturado (ac.), se secó sobre Na₂SO₄ y se concentró al vacío.

La purificación sobre un cartucho de gel de sílice (Rf200) eluyendo con ciclohexano/acetato de etilo dio el compuesto del título como un sólido blanco.

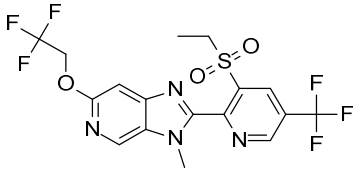
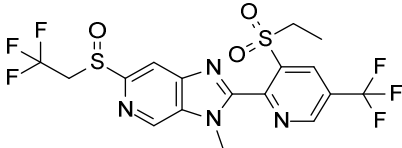
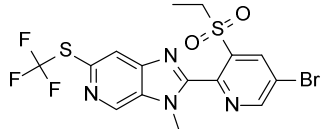
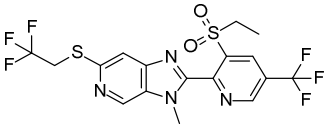
¹H RMN (400 MHz, cloroformo-*d*) δ ppm 1,41 (t, *J*=7,52 Hz, 3 H) 3,47 - 3,59 (m, 1 H) 3,87 - 3,94 (m, 2 H) 3,96 (s, 3 H) 4,05 (dd, *J*=14,31, 10,64 Hz, 1 H) 8,47 (d, *J*=0,73 Hz, 1 H) 8,78 (d, *J*=1,83 Hz, 1 H) 8,96 (d, *J*=0,73 Hz, 1 H) 9,26 (d, *J*=1,10 Hz, 1 H)

LC/MS: TR=0,95Min; M+H[501]+

Tabla P: Ejemplos de compuestos de fórmula (I) con datos físicos y espectroscópicos:

Comp.	ESTRUCTURA	t _R (min)	[M+H] (experimental)	Método	RMN	P.f. °C
P1		1,67	399	Conv-1		-
P2		0,87	401	Conv-1		177 178
P3		0,98	452	Conv-1		172 174
P4		0,92	427	Conv-1		198 200
P5		2,05	515/517	Conv-1		164 165
P6		0,99	437	Conv-1		210 211
P7		1,06	405	Conv-1		147 148

Comp.	ESTRUCTURA	t _R (min)	[M+H] (experimental)	Método	RMN	P.f. °C
P8		1,02	503	Conv-1		210 212
P9		0,96	487	Conv-1		206 207
P10		1,04	471	Conv-1		180 181
P11		1,11	439	Conv-1		147 148
P12		0,86	503	Conv-1		234 235
P13					¹ H RMN (400 MHz, DMSO- d ₆): δ ppm 1,20 (t, 3 H), 3,12 (c, 2 H), 3,81 (s, 3 H), 6,72 (s, 1 H), 8,27 (s, 1 H), 8,46 (s, 1 H), 8,91 (s, 1 H), 10,58 (s a, 1 H);	

Comp.	ESTRUCTURA	t _R (min)	[M+H] (experimental)	Método	RMN	P.f. °C
P14						125 126
P15						204 205
P16		1,05	481/483	Conv-1		159 160
P17		1,08	485	Conv-1		

Se ilustran ejemplos específicos adicionales de compuestos de fórmula (I) en las tablas 1 a 23 anteriores.

La actividad de las composiciones de acuerdo con la invención puede ampliarse considerablemente y adaptarse a las circunstancias predominantes mediante la adición de otros ingredientes activos como insecticidas, acaricidas y/o fungicidas. Las mezclas de los compuestos de fórmula I con otros ingredientes activos como insecticidas, acaricidas y/o fungicidas también pueden presentar otras ventajas sorprendentes, que 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 mezcla, durante su almacenamiento o durante su uso.

Adiciones adecuadas a los ingredientes activos presentes en esta ocasión 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 piridilmetilamino, macrólidos, neonicotinoides y preparados de *Bacillus thuringiensis*.

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 23 y P de la presente invención"):

un adyuvante seleccionado del grupo de sustancias que consiste en aceites de petróleo (628) + TX,

un acaricida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 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 fenólica (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, amidoflomet [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 [CCN] + TX, benzoximato (71) + TX, benzoato de bencilo

(nombre según la IUPAC) [CCN] + TX, bifenazato (74) + TX, bifentrina (76) + TX, binapacrilato (907) + TX, brofenvalerato + TX, bromocicleno (918) + TX, bromofós (920) + TX, bromofós-etilo (921) + TX, bromopropilato (94) + TX, buprofezina (99) + TX, butocarboxim (103) + TX, butoxicarboxim (104) + TX, butilpiridabeno + 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 [CCN] + TX, coumafós (174) + TX, crotamitón [CCN] + TX, crotoxi-fós (1010) + TX, cufraneb (1013) + TX, ciantoato (1020) + TX, ciflometofeno (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 + TX, dicofol (242) + TX, dicrotofós (243) + TX, dienoclor (1071) + TX, dimefox (1081) + TX, dimetoato (262) + TX, dinactina (653) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinobutón (269) + TX, dinocap (270) + TX, dinocap-4 [CCN] + TX, dinocap-6 [CCN] + TX, dinocetón (1090) + TX, dinopentón (1092) + TX, dinosulfón (1097) + TX, dinoterbón (1098) + TX, dioxatión (1102) + TX, difenilsulfona (nombre según la IUPAC) (1103) + TX, disulfiram [CCN] + TX, disulfotón (278) + TX, DNOC (282) + TX, dofenapina (1113) + TX, doramectina [CCN] + TX, endosulfano (294) + TX, endotión (1121) + TX, EPN (297) + TX, eprinomectina [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, fenotiocarbo (337) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fenpirad + TX, fenpiroximato (345) + TX, fensón (1157) + TX, fentri-fanilo (1161) + TX, fenvalerato (349) + TX, fipronilo (354) + TX, fluacripirim (360) + TX, fluazurón (1166) + TX, flubencimina (1167) + TX, flucicloxurón (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, formatión (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 (473) + TX, O-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre según la IUPAC) (473) + TX, ivermectina [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 [CCN] + TX, metacrifós (1266) + TX, metamidofós (527) + TX, metidatión (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, milbemicina oxima [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, monocrotofós (561) + TX, morfotión (1300) + TX, moxidectina [CCN] + TX, naled (567) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, NC-512 (código de compuesto) + TX, nifluridida (1309) + TX, nikkomicinas [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 (628) + TX, fenkaptón (1330) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosadona (637) + TX, fosfolán (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosfamidón (639) + TX, foxim (642) + TX, pirimifós-metilo (652) + TX, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + TX, polinactinas (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, piridafentión (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, quinalfós (711) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + TX, RA-17 (código de desarrollo) (1383) + TX, rotenona (722) + TX, escradán (1389) + TX, sebufós + TX, selamectina [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 [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 + TX, tetraclorvinfós (777) + TX, tetradifón (786) + TX, tetranactina (653) + TX, tetrasul (1425) + TX, tiafenox + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometón (801) + TX, tioquinox (1436) + TX, turingiensina [CCN] + TX, triamifós (1441) + TX, triaratenó (1443) + TX, triazofós (820) + TX, triazurón + TX, tricloflor (824) + TX, trifenofós (1455) + TX, trinactina (653) + TX, vamidotión (847) + TX, vaniliprol [CCN] e YI-5302 (código de compuesto) + TX,

un algicida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 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,

un antihelmíntico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en abamectina (1) + TX, crufomato (1011) + TX, doramectina [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina [CCN] + TX, ivermectina [CCN] + TX, milbemicina oxima [CCN] + TX, moxidectina [CCN] + TX, piperazina [CCN] + TX, selamectina [CCN] + TX, espinosad (737) y tiofanato (1435) + TX,

- 5 un avicida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en cloralosa (127) + TX, endrina (1122) + TX, fentiión (346) + TX, piridin-4-amina (nombre según la IUPAC) (23) y estircnina (745) + TX,

- 10 un bactericida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 1-hidroxi-1*H*-piridin-2-tiona (nombre según la IUPAC) (1222) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)bencenosulfonamida (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 [CCN] + TX, kasugamicina (483) + TX, clorhidrato de kasugamicina hidratada (483) + TX, bis(dimetilditiocarbamato) 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 [CCN] + TX,

- 20 un agente biológico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en *Adoxophyes orana* GV (12) + TX, *Agrobacterium radiobacter* (13) + TX, *Amblyseius* spp. (19) + TX, *Anagrapta falcifera* NPV (28) + TX, *Anagrus atomus* (29) + TX, *Aphelinus abdominalis* (33) + TX, *Aphidius colemani* (34) + TX, *Aphidoletes aphidimyza* (35) + TX, *Autographa californica* NPV (38) + TX, *Bacillus firmus* (48) + TX, *Bacillus sphaericus* Neide (nombre científico) (49) + TX, *Bacillus thuringiensis* Berliner (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subesp. *aizawai* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subesp. *israelensis* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subesp. *japonensis* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subesp. *kurstaki* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subesp. *tenebrionis* (nombre científico) (51) + TX, *Beauveria bassiana* (53) + TX, *Beauveria brongniartii* (54) + TX, *Chrysoperla carnea* (151) + TX, *Cryptolaemus montrouzieri* (178) + TX, *Cydia pomonella* GV (191) + TX, *Dacnusa sibirica* (212) + TX, *Diglyphus isaea* (254) + TX, *Encarsia formosa* (nombre científico) (293) + TX, *Eretmocerus eremicus* (300) + TX, *Helicoverpa zea* NPV (431) + TX, *Heterorhabditis bacteriophora* y *H. megidis* (433) + TX, *Hippodamia convergens* (442) + TX, *Leptomastix dactylopii* (488) + TX, *Macrolophus caliginosus* (491) + TX, *Mamestra brassicae* NPV (494) + TX, *Metaphycus helvolus* (522) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *acridum* (nombre científico) (523) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae* (nombre científico) (523) + TX, *Neodiprion sertifer* NPV y *N. lecontei* NPV (575) + TX, *Orius* spp. (596) + TX, *Paecilomyces fumosoroseus* (613) + TX, *Phytoseiulus persimilis* (644) + TX, virus de la polihedrosis nuclear multicapsídico de *Spodoptera exigua* (nombre científico) (741) + TX, *Steinernema bibionis* (742) + TX, *Steinernema carpocapsae* (742) + TX, *Steinernema feltiae* (742) + TX, *Steinernema glaseri* (742) + TX, *Steinernema riobrave* (742) + TX, *Steinernema riobrave* (742) + TX, *Steinernema scapterisci* (742) + TX, *Steinernema* spp. (742) + TX, *Trichogramma* spp. (826) + TX, *Typhlodromus occidentalis* (844) y *Verticillium lecanii* (848) + TX,

un esterilizante del suelo seleccionado del grupo de sustancias que consiste en yodometano (nombre según la IUPAC) (542) y bromuro de metilo (537) + TX,

- 40 un quimioesterilizante seleccionado del grupo de sustancias que consiste en afolato [CCN] + TX, bisazir [CCN] + TX, busulfán [CCN] + TX, diflubenzurón (250) + TX, dimatif [CCN] + TX, hemel [CCN] + TX, hempa [CCN] + TX, metepa [CCN] + TX, metiotepa [CCN] + TX, afolato de metilo [CCN] + TX, morzid [CCN] + TX, penflurona [CCN] + TX, tepa [CCN] + TX, tiohempa [CCN] + TX, tiotepa [CCN] + TX, tretamina [CCN] y uredepa [CCN] + TX,

- 45 una feromona de insecto seleccionada del grupo de sustancias que consiste en 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-ol (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 [CCN] + TX, brevicomina [CCN] + TX, codlelura [CCN] + TX, codlemona (167) + TX, cuclura (179) + TX, dispartlura (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, dominicalura [CCN] + TX, 4-metiloctanoato de etilo (nombre según la IUPAC) (317) + TX,

- eugenol [CCN] + TX, frontalina [CCN] + TX, gossiplura (420) + TX, grandlura (421) + TX, grandlura I (421) + TX, grandlura II (421) + TX, grandlura III (421) + TX, grandlura IV (421) + TX, hexalura [CCN] + TX, ipsdienol [CCN] + TX, ipsenol [CCN] + TX, japonilura (481) + TX, lineatina [CCN] + TX, litlura [CCN] + TX, looplura [CCN] + TX, medlura [CCN] + TX, ácido megatomoico [CCN] + TX, metil eugenol (540) + TX, muscalura (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, orfuralura [CCN] + TX, orictalura (317) + TX, ostramona [CCN] + TX, siglura [CCN] + TX, sordidina (736) + TX, sulcatol [CCN] + TX, acetato de tetradec-11-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (785) + TX, trimedlura (839) + TX, trimedlura A (839) + TX, trimedlura B₁ (839) + TX, trimedlura B₂ (839) + TX, trimedlura C (839) y trunc-call [CCN] + TX,
- un repelente de insectos seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 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,
- un insecticida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 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, acetona [CCN] + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, acrilonitrilo (nombre según la IUPAC) (861) + TX, alanicarb (15) + TX, aldcarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, aldrina (864) + TX, aletrina (17) + TX, alosamidina [CCN] + TX, alixicarb (866) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, alfa-ecdisona [CCN] + TX, fosfuro de aluminio (640) + TX, amiditió (870) + TX, amidotioato (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 (41) + TX, azametifós (42) + TX, azinfós-etilo (44) + TX, azinfós-metilo (45) + TX, azotoato (889) + TX, delta endotoxinas de *Bacillus thuringiensis* (52) + TX, hexafluorosilicato de bario [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 de bioaletrina S-ciclopentenilo (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 + TX, bromfenvinfós (914) + TX, bromociclono (918) + TX, bromo-DDT [CCN] + TX, bromofós (920) + TX, bromofós-etilo (921) + TX, bufencarb (924) + TX, buprofezina (99) + TX, butacarb (926) + TX, butatíofós (927) + TX, butocarboxim (103) + TX, butonato (932) + TX, butoxicarboxim (104) + TX, butilpiridabeno + 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, carbofenotión (947) + TX, carbosulfán (119) + TX, cartap (123) + TX, clorhidrato de cartap (123) + TX, cevadina (725) + TX, clorbiciclono (960) + TX, clordano (128) + TX, clordecona (963) + TX, clordimeform (964) + TX, clorhidrato de clordimeform (964) + TX, cloretixifós (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, clortíofós (994) + TX, cromafenoizida (150) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerinas (696) + TX, cis-resmetrina + TX, cismetrina (80) + TX, clocitrina + TX, cloetocarb (999) + TX, closantel [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 [CCN] + TX, crotoxfós (1010) + TX, crufomato (1011) + TX, criolita (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 [CCN] + TX, d-

limoneno [CCN] + TX, *d*-tetrametrina (788) + TX, DAEP (1031) + TX, dazomet (216) + TX, DDT (219) + TX, decarbofurano (1034) + TX, deltametrina (223) + 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, diamidafós (1044) + TX, diazinona (227) + TX, dicaptón (1050) + TX, diclofentión (1051) + TX, diclorvós (236) + TX, diclifós + TX, dicresilo [CCN] + TX, dicrotófós (243) + TX, diciclanilo (244) + TX, dieldrina (1070) + TX, fosfato dietílico de 5-metilpirazol-3-ilo (nombre según la IUPAC) (1076) + TX, diflubenzurón (250) + TX, dilor [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, dioxatión (1102) + TX, disulfotón (278) + TX, diticrofós (1108) + TX, DNOC (282) + TX, doramectina [CCN] + TX, DSP (1115) + TX, ecdisterona [CCN] + TX, EI 1642 (código de desarrollo) (1118) + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, EMPC (1120) + TX, empentrina (292) + TX, endosulfano (294) + TX, endotión (1121) + TX, endrina (1122) + TX, EPBP (1123) + TX, EPN (297) + TX, epofenonano (1124) + TX, eprinomectina [CCN] + TX, esfenvalerato (302) + TX, etafós [CCN] + TX, etiofencarb (308) + TX, etián (309) + TX, etiprol (310) + TX, etoato-metilo (1134) + TX, etoprofós (312) + TX, formiato de etilo (nombre según la IUPAC) [CCN] + TX, etil-DDD (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 + TX, fensulfotión (1158) + TX, fentión (346) + TX, fentión-etilo [CCN] + TX, fenvalerato (349) + TX, fipronilo (354) + TX, fonicamida (358) + TX, flubendiamida (n.º de Reg. CAS: 272451-65-7) + TX, flucufurón (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, imiprotrina (460) + TX, indoxacarb (465) + TX, yodometano (nombre según la IUPAC) (542) + TX, IPSP (1229) + TX, isazofós (1231) + TX, isobenzán (1232) + TX, isocarbofós (473) + TX, isodrina (1235) + TX, isofenfós (1236) + TX, isolano (1237) + TX, isoprocarb (472) + TX, *O*-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre según la IUPAC) (473) + TX, isoprotiolano (474) + TX, isotioato (1244) + TX, isoxatión (480) + TX, ivermectina [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, jodfenfós (1248) + TX, hormona juvenil I [CCN] + TX, hormona juvenil II [CCN] + TX, hormona juvenil III [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, litidatión (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, mesulfenfós (1263) + TX, metaflumizona (CCN) + TX, metam (519) + TX, metam-potasio (519) + TX, metam-sodio (519) + TX, metacrifós (1266) + TX, metamidofós (527) + TX, fluoruro de metanosulfonilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1268) + TX, metidatión (529) + TX, metiocarb (530) + TX, metocrotófós (1273) + TX, metomilo (531) + TX, metopreno (532) + TX, metoquina-butilo (1276) + TX, metotrina (533) + TX, metoxiclor (534) + TX, metoxifenoazida (535) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, isotiocianato de metilo (543) + TX, metilcloroformo [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, milbemicina oxima [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, mirex (1294) + TX, monocrotófós (561) + TX, morfotión (1300) + TX, moxidectina [CCN] + TX, naftalofós [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, etilfosfonotioato 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-2*H*-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, penflurona [CCN] + TX, pentaclorofenol (623) + TX, laurato de pentaclorofenilo (nombre según la IUPAC) (623) + TX,

- permetrina (626) + TX, aceites del petróleo (628) + TX, PH 60-38 (código de desarrollo) (1328) + TX, fenkaptón (1330) + TX, fenotrina (630) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosadona (637) + TX, fosfolán (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosniclor (1339) + TX, fosfamidon (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 policlorodidiclopentadieno (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 [CCN] + TX, precoceno II [CCN] + TX, precoceno III [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, pirimitato (1370) + TX, piriproxifeno (708) + TX, quassia [CCN] + TX, quinalfós (711) + TX, quinalfós-metilo (1376) + TX, quinotión (1380) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + TX, rafoxanida [CCN] + TX, resmetrina (719) + TX, rotenona (722) + TX, RU 15525 (código de desarrollo) (723) + TX, RU 25475 (código de desarrollo) (1386) + TX, riania (1387) + TX, rianodina (nombre tradicional) (1387) + TX, sabadilla (725) + TX, escradán (1389) + TX, sebufós + TX, selamectina [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 (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, teraletrina (1418) + TX, terbam + TX, terbufós (773) + TX, tetracloroetano [CCN] + TX, tetraclorvinfós (777) + TX, tetrametrina (787) + TX, theta-cipermetrina (204) + TX, tiacloprid (791) + TX, tiafenox + 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 [CCN] + TX, tolfenpirad (809) + TX, tralometrina (812) + TX, transflutrina (813) + TX, transpermetrina (1440) + TX, triamifós (1441) + TX, triazamato (818) + TX, triazofós (820) + TX, triazurón + TX, triclorfón (824) + TX, triclorimetafós-3 [CCN] + TX, tricloronat (1452) + TX, trifenofós (1455) + TX, triflumurón (835) + TX, trimetacarb (840) + TX, tripreno (1459) + TX, vamidotión (847) + TX, vaniliprol [CCN] + TX, veratrídina (725) + TX, veratrina (725) + TX, XMC (853) + TX, xilicarb (854) + TX, YI-5302 (código de compuesto) + TX, zeta-cipermetrina (205) + TX, zetametrina + TX, fosfuro de cinc (640) + TX, zolapofós (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, pirfluquinazón [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, triflumezopirim (divulgado en el documento WO 2012/092115) + TX,
- 40 un molusquicida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 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, 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, fluxametamida (documento WO 2007/026965) + TX,
- un nematocida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 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 (210) + TX, 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 + TX, cadusafós (109) + TX, carbofurano (118) + TX, disulfuro de carbono (945) + TX, carbosulfán (119) + TX, cloropirina (141) + TX, clorpirifós (145) + TX, cloetocarb (999) + TX, citocininas (210) + TX, dazomet (216) + TX, DBCP (1045) + TX, DCIP (218) + TX, diamidafós (1044) + TX, diclofentión (1051) + TX, diclifós + TX, dimetoato (262) + TX, doramectina [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina [CCN] + TX, etopofós (312) + TX,

- dibromuro de etileno (316) + TX, fenamifós (326) + TX, fenpirad + TX, fensulfotión (1158) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietán (1196) + TX, furfural [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, ivermectina [CCN] + TX, cinetina (210) + TX, mecarfón (1258) + TX, metam (519) + TX, metam-potasio (519) + TX, metam-sodio (519) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, isotiocianato de metilo (543) + TX, milbemicina oxima [CCN] + TX, moxidectina [CCN] + TX, composición de *Myrothecium verrucaria* (565) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, oxamilo (602) + TX, forato (636) + TX, fosfamidón (639) + TX, fosfocarb [CCN] + TX, sebufós + TX, selamectina [CCN] + TX, espinosad (737) + TX, terbam + TX, terbufós (773) + TX, tetraclorotiofeno (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1422) + TX, tiafenox + TX, tionazina (1434) + TX, triazofós (820) + TX, triazurón + TX, xilenoles [CCN] + TX, YI-5302 (código de compuesto) y zeatina (210) + TX, fluensulfona [318290-98-1] + TX,
- un inhibidor de la nitrificación seleccionado del grupo de sustancias que consiste en etilxantato potásico [CCN] y nitrapirina (580) + TX,
- un activador vegetal seleccionado del grupo de sustancias que consiste en acibenzolar (6) + TX, acibenzolar-S-metilo (6) + TX, probenazol (658) y extracto de *Reynoutria sachalinensis* (720) + TX,
- un rodenticida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 2-isovalerilindan-1,3-diona (nombre según la IUPAC) (1246) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)bencenosulfonamida (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 (850) + TX, coumaclor (1004) + TX, coumafurilo (1005) + TX, coumatetralilo (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 cinc (640) + TX,
- un compuesto sinérgico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en piperonilato de 2-(2-butoxi)etilo (nombre según la IUPAC) (934) + TX, 5-(1,3-benzodioxol-5-il)-3-hexilciclohex-2-enona (nombre según la IUPAC) (903) + TX, farnesol con nerolidol (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,
- un repelente de animales seleccionado del grupo de sustancias que consiste en antraquinona (32) + TX, cloralosa (127) + TX, naftenato de cobre [CCN] + TX, oxiclورو de cobre (171) + TX, diazinona (227) + TX, diciclopentadieno (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 cinc [CCN] y ziram (856) + TX,
- un virucida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en manina [CCN] y ribavirina [CCN] + TX,
- un protector de lesiones seleccionado del grupo de sustancias que consiste en óxido de mercurio (512) + TX, octilina (590) y tiofanato-metilo (802) + TX,
- y compuestos biológicamente activos seleccionados del grupo que consiste en 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, fenpiclonilo [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 [54864-61-8] + 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, tifuluzamida [130000-40-7] + TX, guazatina [108173-90-6] + TX, dodina [2439-10-3] [112-65-2] (base libre) + TX, iminocadina [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, metominostrobin [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, diclofluanid [1085-98-9] + TX, fluoroimida [41205-21-4] + TX, folpet [133-07-3] + TX, tolifluand [731-27-1] + TX, caldo bordelés [8011-63-0] + TX, hidróxido de cobre [20427-59-2] + TX, oxiclورو de cobre [1332-40-7] + TX, sulfato de cobre [7758-98-7] + TX, óxido de cobre [1317-39-1] + TX, mancozeb [53988-93-5] + TX, oxina-cobre [10380-28-6] + TX, dinocap [131-72-6] + TX, nitroal-isopropilo [10552-74-6] + TX, edifenfós [17109-49-8] + TX, iprobenfós [26087-47-8] + TX, isoprotiolano [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, blastidina-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, piroquilón [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-diclorometileno-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-5-il)-amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (divulgada en el documento WO 2007/048556) + TX, (3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (divulgada en el documento WO 2006/087343) + TX, [(3S,4R,4aR,6S,6aS,12R,12aS,12bS)-3-[(ciclopropilcarbonil)oxi]-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; y

microbacterias, incluyendo *Acinetobacter lwoffii* + TX, *Acremonium alternatum* + TX + TX, *Acremonium cephalosporium* + TX + TX *Acremonium diospyri* + TX, *Acremonium obclavatum* + TX, *Adoxophyes orana granulovirus* (AdoxGV) (Capex®) + TX, *Agrobacterium radiobacter* cepa K84 (Galltrol-A®) + TX, *Alternaria alternata* + TX, *Alternaria cassia* + TX, *Alternaria destruens* (Smolder®) + TX, *Ampelomyces quisqualis* (AQ10®) + TX, *Aspergillus flavus* AF36 (AF36®) + TX, *Aspergillus flavus* NRRL 21882 (Aflaguard®) + TX, *Aspergillus* spp. + TX *Aureobasidium pullulans* + TX, *Azospirillum* + TX, (MicroAZ® + TX, TAZO B®) + TX, *Azotobacter* + TX, *Azotobacter chroococcum* (Azotomeal®) + TX, *Azotobacter* quistes (Bionatural Blooming Blossoms®) + TX, *Bacillus amyloliquefaciens* + TX, *Bacillus cereus* + TX, *Bacillus chitinosporus* cepa CM-1 + TX, *Bacillus chitinosporus* cepa AQ746 + TX, *Bacillus licheniformis* cepa HB-2 (Biostart™ RhizoBoost®) + TX, *Bacillus licheniformis* cepa 3086 (EcoGuard® + TX, Green Releaf®) + TX, *Bacillus circulans* + TX, *Bacillus firmus* (BioSafe®, BioNem-WP®, VOTIVO®) + TX, *Bacillus firmus* cepa I-1582 + TX, *Bacillus macerans* + TX, *Bacillus marismortui* + TX, *Bacillus megaterium* + TX, *Bacillus mycoides* cepa AQ726 + TX, *Bacillus papillae* (Milky Spore Powder®) + TX, *Bacillus pumilus* spp. + TX, *Bacillus pumilus* cepa GB34 (Yield Shield®) + TX, *Bacillus pumilus* cepa AQ717 + TX, *Bacillus pumilus* cepa QST 2808 (Sonata® + TX, Ballad Plus®) + TX, *Bacillus spahericus* (VectoLex®) + TX, *Bacillus* spp. + TX, *Bacillus* spp. cepa AQ175 + TX, *Bacillus* spp. cepa AQ177 + TX, *Bacillus* spp. cepa AQ178 + TX, *Bacillus subtilis* cepa QST 713 (CEASE® + TX, Serenade® + TX, Rhapsody®) + TX, *Bacillus subtilis* cepa QST 714 (JAZZ®) + TX, *Bacillus subtilis* cepa AQ153 + TX, *Bacillus subtilis* cepa AQ743 + TX, *Bacillus subtilis* cepa QST3002 + TX, *Bacillus subtilis* cepa QST3004 + TX, *Bacillus subtilis* var. *amyloliquefaciens* cepa FZB24 (Taegro® + TX, Rhizopro®) + TX, *Bacillus thuringiensis* Cry 2Ae + TX, *Bacillus thuringiensis* Cry1Ab + TX *Bacillus thuringiensis aizawai*

GC 91 (Agree®) + TX *Bacillus thuringiensis israelensis* (BMP123® + TX, Aquabac® + TX, VectoBac®) + TX, *Bacillus thuringiensis kurstaki* (Javelin® + TX, Deliver® + TX, CryMax® + TX, Bonide® + TX, Scutella WP® + TX, Turilav WP® + TX, Astuto® + TX, Dipel WP® + TX, Biobit® + TX, Foray®) + TX, *Bacillus thuringiensis kurstaki* BMP 123 (Baritone®) + TX, *Bacillus thuringiensis kurstaki* HD-1 (Bioprotec-CAF / 3P®) + TX, *Bacillus thuringiensis* cepa BD#32 + TX, *Bacillus thuringiensis* cepa AQ52 + TX, *Bacillus thuringiensis* var. *aizawai* (XenTari® + TX, DiPel®) + TX, especies de bacterias (GROWMEND® + TX, GROWSWEET® + TX, Shootup®) + TX, bacteriófago de *Clavipacter michiganensis* (AgriPhage®) + TX, Bakflor® + TX, *Beauveria bassiana* (Beaugenic® + TX, Brocaril WP®) + TX, *Beauveria bassiana* GHA (Mycotrol ES® + TX, Mycotrol O® + TX, BotaniGuard®) + TX, *Beauveria brongniartii* (Engerlingspilz® + TX, Schweizer *Beauveria*® + TX, Melocont®) + TX, *Beauveria* spp. + TX, *Botrytis cineria* + TX, *Bradyrhizobium japonicum* (TerraMax®) + TX, *Brevibacillus brevis* + TX, *Bacillus thuringiensis tenebrionis* (Novodor®) + TX, BtBooster + TX, *Burkholderia cepacia* (Deny® + TX, Intercept® + TX, Blue Circle®) + TX, *Burkholderia gladii* + TX, *Burkholderia gladioli* + TX, *Burkholderia* spp. + TX, hongo del cardo canadiense (CBH Canadian Bioherbicide®) + TX, *Candida butyri* + TX, *Candida famata* + TX, *Candida fructus* + TX, *Candida glabrata* + TX, *Candida guilliermondii* + TX, *Candida melibiosica* + TX, *Candida oleophila* cepa O + TX, *Candida parapsilosis* + TX, *Candida pelliculosa* + TX, *Candida pulcherrima* + TX, *Candida reukauffii* + TX, *Candida saitoana* (Bio-Coat® + TX, Biocure®) + TX, *Candida sake* + TX, *Candida* spp. + TX, *Candida tenuis* + TX, *Cedecea dravisae* + TX, *Cellulomonas flavigena* + TX, *Chaetomium cochliodes* (Nova-Cide®) + TX, *Chaetomium globosum* (Nova-Cide®) + TX, *Chromobacterium subtsugae* cepa PRAA4-1T (Grandevo®) + TX, *Cladosporium cladosporioides* + TX, *Cladosporium oxysporum* + TX, *Cladosporium chlorocephalum* + TX, *Cladosporium* spp. + TX, *Cladosporium tenuissimum* + TX, *Clonostachys rosea* (EndoFine®) + TX, *Colletotrichum acutatum* + TX, *Coniothyrium minitans* (Cotans WG®) + TX, *Coniothyrium* spp. + TX, *Cryptococcus albidus* (YIELDPLUS®) + TX, *Cryptococcus humicola* + TX, *Cryptococcus infirmo-miniatus* + TX, *Cryptococcus laurentii* + TX, *Cryptophlebia leucotreta granulovirus* (Cryptex®) + TX, *Cupriavidus campinensis* + TX, *Cydia pomonella granulovirus* (CYD-X®) + TX, *Cydia pomonella granulovirus* (Madex® + TX, Madex Plus® + TX, Madex Max/ Carpovirusine®) + TX, *Cylindrobasisidium laeve* (Stumpout®) + TX, *Cylindrocladium* + TX, *Debaryomyces hansenii* + TX, *Drechslera hawaiiensis* + TX, *Enterobacter cloacae* + TX, *Enterobacteriaceae* + TX, *Entomophthora virulenta* (Vektor®) + TX, *Epicoccum nigrum* + TX, *Epicoccum purpurascens* + TX, *Epicoccum* spp. + TX, *Filobasidium floriforme* + TX, *Fusarium acuminatum* + TX, *Fusarium chlamydosporum* + TX, *Fusarium oxysporum* (Fusaclean® / Biofox C®) + TX, *Fusarium proliferatum* + TX, *Fusarium* spp. + TX, *Galactomyces geotrichum* + TX, *Gliocladium catenulatum* (Primastop® + TX, Prestop®) + TX, *Gliocladium roseum* + TX, *Gliocladium* spp. (SoilGard®) + TX, *Gliocladium virens* (Soilgard®) + TX, *Granulovirus* (Granupom®) + TX, *Halobacillus halophilus* + TX, *Halobacillus litoralis* + TX, *Halobacillus trueperi* + TX, *Halomonas* spp. + TX, *Halomonas subglaciescola* + TX, *Halovibrio variabilis* + TX, *Hanseniaspora uvarum* + TX, virus de la nucleopolihedrosis de *Helicoverpa armigera* (Helicovex®) + TX, virus de la polihedrosis nuclear de *Helicoverpa zea* (Gemstar®) + TX, Isoflavona - formononetina (Myconate®) + TX, *Kloeckera apiculata* + TX, *Kloeckera* spp. + TX, *Lagenidium giganteum* (Laginex®) + TX, *Lecanicillium longisporum* (Vertiblast®) + TX, *Lecanicillium muscarium* (Vertikil®) + TX, virus de la polihedrosis nuclear de *Lymantria dispar* (Disparvirus®) + TX, *Marinococcus halophilus* + TX, *Meira geulakonigii* + TX, *Metarhizium anisopliae* (Met52®) + TX, *Metarhizium anisopliae* (Destruxin WP®) + TX, *Metschnikowia fruticola* (Shemer®) + TX, *Metschnikowia pulcherrima* + TX, *Microdochium dimerum* (Antibot®) + TX, *Micromonospora coerulea* + TX, *Microsphaeropsis ochracea* + TX, *Muscodor albus* 620 (Muscudor®) + TX, *Muscodor roseus* cepa A3-5 + TX, *Mycorrhizae* spp. (AMykor® + TX, Root Maximizer®) + TX, *Myrothecium verrucaria* cepa AARC-0255 (DiTera®) + TX, BROS PLUS® + TX, *Ophiostoma piliferum* cepa D97 (Sylvanex®) + TX, *Paecilomyces farinosus* + TX, *Paecilomyces fumosoroseus* (PFR-97® + TX, PreFeRal®) + TX, *Paecilomyces linacinus* (Biostat WP®) + TX, *Paecilomyces lilacinus* cepa 251 (MeloCon WG®) + TX, *Paenibacillus polymyxa* + TX, *Pantoea agglomerans* (BlightBan C9-1®) + TX, *Pantoea* spp. + TX, *Pasteuria* spp. (Econem®) + TX, *Pasteuria nishizawae* + TX, *Penicillium aurantiogriseum* + TX, *Penicillium billai* (Jumpstart® + TX, TagTeam®) + TX, *Penicillium brevicompactum* + TX, *Penicillium frequentans* + TX, *Penicillium griseofulvum* + TX, *Penicillium purpurogenum* + TX, *Penicillium* spp. + TX, *Penicillium viridicatum* + TX, *Phlebiopsis gigantea* (Rotstop®) + TX, bacterias solubilizantes del fosfato (Phosphomeal®) + TX, *Phytophthora cryptogea* + TX, *Phytophthora palmivora* (Devine®) + TX, *Pichia anomala* + TX, *Pichia guiliermondii* + TX, *Pichia membranaefaciens* + TX, *Pichia onychis* + TX, *Pichia stipites* + TX, *Pseudomonas aeruginosa* + TX, *Pseudomonas aureofaciens* (Spot-Less Biofungicide®) + TX, *Pseudomonas cepacia* + TX, *Pseudomonas chlororaphis* (AtEze®) + TX, *Pseudomonas corrugate* + TX, *Pseudomonas fluorescens* cepa A506 (BlightBan A506®) + TX, *Pseudomonas putida* + TX, *Pseudomonas reactans* + TX, *Pseudomonas* spp. + TX, *Pseudomonas syringae* (Bio-Save®) + TX, *Pseudomonas viridiflava* + TX, *Pseudomonas fluorescens* (Zequanox®) + TX, *Pseudozyma flocculosa* cepa PFA22 UL (Sporodex L®) + TX, *Puccinia canaliculata* + TX, *Puccinia thlaspeos* (Wood Warrior®) + TX, *Pythium paroecandrum* + TX, *Pythium oligandrum* (Polygandron® + TX, Polyversum®) + TX, *Pythium periplocum* + TX, *Rhanelia aquatilis* + TX, *Rhanelia* spp. + TX, *Rhizobia* (Dormal® + TX, Vault®) + TX, *Rhizoctonia* + TX, *Rhodococcus globerulus* cepa AQ719 + TX, *Rhodosporidium diobovatum* + TX, *Rhodosporidium toruloides* + TX, *Rhodotorula* spp. + TX, *Rhodotorula glutinis* + TX, *Rhodotorula graminis* + TX, *Rhodotorula mucilagnosa* + TX, *Rhodotorula rubra* + TX, *Saccharomyces cerevisiae* + TX, *Salinococcus roseus* + TX, *Sclerotinia minor* + TX, *Sclerotinia minor* (SARRITOR®) + TX, *Scytalidium* spp. + TX, *Scytalidium uredinicola* + TX, virus de la polihedrosis nuclear de *Spodoptera exigua* (Spod-X® + TX, Spexit®) + TX, *Serratia marcescens* + TX, *Serratia plymuthica* + TX, *Serratia* spp. + TX, *Sordaria fimicola* + TX, virus de la polihedrosis nuclear de *Spodoptera littoralis* (Littovir®) + TX, *Sporobolomyces roseus* + TX, *Stenotrophomonas maltophilia* + TX,

- Streptomyces ahyscopicus* + TX, *Streptomyces albaduncus* + TX, *Streptomyces exfoliates* + TX, *Streptomyces galbus* + TX, *Streptomyces griseoplanus* + TX, *Streptomyces griseoviridis* (Mycostop®) + TX, *Streptomyces lydicus* (Actinovate®) + TX, *Streptomyces lydicus* WYEC-108 (ActinoGrow®) + TX, *Streptomyces violaceus* + TX, *Tilletiopsis minor* + TX, *Tilletiopsis* spp. + TX, *Trichoderma asperellum* (T34 Biocontrol®) + TX, *Trichoderma gamsii* (Tenet®) + TX, 5 *Trichoderma atroviride* (Plantmate®) + TX, *Trichoderma hamatum* TH 382 + TX, *Trichoderma harzianum* rifai (Mycostar®) + TX, *Trichoderma harzianum* T-22 (Trianum-P® + TX, PlantShield HC® + TX, RootShield® + TX, Trianum-G®) + TX, *Trichoderma harzianum* T-39 (Trichodex®) + TX, *Trichoderma inhamatum* + TX, *Trichoderma koningii* + TX, *Trichoderma* spp. LC 52 (Sentinel®) + TX, *Trichoderma lignorum* + TX, *Trichoderma longibrachiatum* + TX, *Trichoderma polysporum* (Binab T®) + TX, *Trichoderma taxi* + TX, *Trichoderma virens* + TX, *Trichoderma virens* (anteriormente 10 *Gliocladium virens* GL-21) (SoilGuard®) + TX, *Trichoderma viride* + TX, *Trichoderma viride* cepa ICC 080 (Remedier®) + TX, *Trichosporon pullulans* + TX, *Trichosporon* spp. + TX, *Trichothecium* spp. + TX, *Trichothecium roseum* + TX, *Typhula phacorrhiza* cepa 94670 + TX, *Typhula phacorrhiza* cepa 94671 + TX, *Ulocladium atrum* + TX, *Ulocladium oudemansii* (Botry-Zen®) + TX, *Ustilago maydis* + TX, diversas bacterias y micronutrientes complementarios (Natural II®) + TX, diversos hongos (Millennium Microbes®) + TX, *Verticillium chlamydosporium* + TX, *Verticillium lecanii* 15 (Mycotal® + TX, Vertalec®) + TX, Vip3Aa20 (VIPTera®) + TX, *Virgibacillus marismortui* + TX *Xanthomonas campestris* pv. *Poae* (Camperico®) + TX, *Xenorhabdus bovienii* + TX, *Xenorhabdus nematophilus* y
- extractos vegetales, incluyendo aceite de pino (Retenol®) + TX, azadiractina (Plasma Neem Oil® + TX, AzaGuard® + TX, MeemAzal® + TX, Molt-X® + TX, IGR botánico (Neemazad®, Neemix®) + TX, aceite de colza (Lilly Miller Vegol®) + TX, *Chenopodium ambrosioides* near *ambrosioides* (Requiem®) + TX, *Chrysanthemum* extracto (Crisant®) + TX, 20 extracto de aceite de nim (Trilogy®) + TX, aceites esenciales de *Labiatae* (Botania®) + TX, extractos de aceite de clavo, de hierbabuena, de romero y de tomillo (Garden insect killer®) + TX, Glicinbetaina (Greenstim®) + TX, ajo + TX, aceite de limoncillo (GreenMatch®) + TX, aceite de nim + TX, *Nepeta cataria* (aceite de hierba gatera) + TX *Nepeta catarina* + TX, nicotina + TX, aceite de orégano (MossBuster®) + TX, aceite de *Pedaliaceae* (Nematon®) + TX, piretrum + TX, *Quillaja saponaria* (NemaQ®) + TX, *Reynoutria sachalinensis* (Regalia® + TX, Sakalia®) + TX, rotenona (Eco Roten®) + TX, 25 extracto vegetal de *Rutaceae* (Soleo®) + TX, aceite de soja (Ortho ecosense®) + TX, aceite del árbol de té (Timorex Gold®) + TX, aceite de tomillo + TX, AGNIQUE® MMF + TX, BugOil® + TX, mezcla de extractos de romero, sésamo, menta piperita, tomillo y canela (EF 300®) + TX, mezcla de extracto de clavo, romero y menta piperita (EF 400®) + TX, mezcla de aceite de clavo, menta piperita, ajo y menta (Soil Shot®) + TX, caolín (Screen®) + TX, glucam de almacenamiento de algas pardas (Laminarin®) + TX; y
- 30 feromonas, incluyendo: feromonas de la polilla de la hoja de acebo (Sprayable Blackheaded Fireworm Pheromone® de 3M) + TX, feromona de la polilla del manzano (Paramount dispenser-(CM)/ Isomate C-Plus®) + TX, feromona de la polilla de la vid (3M MEC-GBM Sprayable Pheromone®) + TX, feromona del rodillo de hoja (MEC – LR Sprayable Pheromone® de 3M) + TX, muscamona (Snip7 Fly Bait® + TX, Starbar Premium Fly Bait®) + TX, feromona de la polilla de la fruta oriental (oriental fruit moth sprayable pheromone® de 3M) + TX, feromona del barrenador del melocotonero 35 (Isomate-P®) + TX, feromona del oxiuro del tomate (Sprayable pheromone® de 3M) + TX, polvo Entostat (extracto de aceite de palma) (Exosex CM®) + TX, acetato de tetradecatrienilo + TX, 13-hexadecatrienal + TX, (E + TX,Z)-7 + TX, 9-acetato de dodecadien-1-ilo + TX, 2-metil-1-butanol + TX, acetato de calcio + TX, Scenturion® + TX, Biolure® + TX, Check-Mate® + TX, senecioato de lavandulilo; y
- 40 macrobacterias, incluyendo: *Aphelinus abdominalis* + TX, *Aphidius ervi* (Aphelinus-System®) + TX, *Acerophagus papaya* + TX, *Adalia bipunctata* (Adalia-System®) + TX, *Adalia bipunctata* (Adaline®) + TX, *Adalia bipunctata* (Aphidalia®) + TX, *Ageniaspis citricola* + TX, *Ageniaspis fuscicollis* + TX, *Amblyseius andersoni* (Anderline® + TX, Andersoni-System®) + TX, *Amblyseius californicus* (Amblyline® + TX, Spical®) + TX, *Amblyseius cucumeris* (Thripex® + TX, Bugline cucumeris®) + TX, *Amblyseius fallacis* (Fallacis®) + TX, *Amblyseius swirskii* (Bugline swirskii® + TX, Swirskii-Mite®) + TX, *Amblyseius womersleyi* (WomerMite®) + TX, *Amitus hesperidum* + TX, *Anagrus atomus* + TX, *Anagrus fusciventris* + TX, *Anagrus kamali* + TX, *Anagrus loecki* + TX, *Anagrus pseudococci* (Citripar®) + TX, *Anicetus benefices* + TX, 45 *Anisopteromalus calandrae* + TX, *Anthocoris nemoralis* (Anthocoris-System®) + TX, *Aphelinus abdominalis* (Apheline® + TX, Aphiline®) + TX, *Aphelinus asychis* + TX, *Aphidius colemani* (Aphipar®) + TX, *Aphidius ervi* (Ervipar®) + TX, *Aphidius gifuensis* + TX, *Aphidius matricariae* (Aphipar-M®) + TX, *Aphidoletes aphidimyza* (Aphidend®) + TX, *Aphidoletes aphidimyza* (Aphidoline®) + TX, *Aphytis lingnanensis* + TX, *Aphytis melinus* + TX, *Aprostocetus hagenowii* + TX, *Atheta coriaria* (Staphyline®) + TX, *Bombus* spp. + TX, *Bombus terrestris* (Natupol Beehive®) + TX, *Bombus terrestris* (Beeline® + TX, Tripol®) + TX, *Cephalonomia stephanoderis* + TX, *Chilocorus nigrinus* + TX, *Chrysoperla carnea* (Chrysoline®) + TX, *Chrysoperla carnea* (Chrysopa®) + TX, *Chrysoperla rufilabris* + TX, *Cirrospilus ingenuus* + TX, *Cirrospilus quadristriatus* + TX, *Citrostichus phyllocnistoides* + TX, *Closterocerus chamaeleon* + TX, *Closterocerus* spp. + TX, *Coccidoxenoides perminutus* (Planopar®) + TX, *Coccophagus cowperi* + TX, *Coccophagus lycimnia* + TX, 55 *Cotesia flavipes* + TX, *Cotesia plutellae* + TX, *Cryptolaemus montrouzieri* (Cryptobug® + TX, Cryptoline®) + TX, *Cybocephalus nipponicus* + TX, *Dacnusa sibirica* + TX, *Dacnusa sibirica* (Minusa®) + TX, *Diglyphus isaea* (Diminex®) + TX, *Delphastus catalinae* (Delphastus®) + TX, *Delphastus pusillus* + TX, *Diachasmimorpha krausii* + TX, *Diachasmimorpha longicaudata* + TX, *Diaparsis jucunda* + TX, *Diaphorencyrtus aligarhensis* + TX, *Diglyphus isaea* + TX,

Diglyphus isaea (Miglyphus® + TX, Digline®) + TX, *Dacnusa sibirica* (DacDigline® + TX, Minex®) + TX, *Diversinervus* spp. + TX, *Encarsia citrina* + TX, *Encarsia formosa* (Encarsia max® + TX, Encarline® + TX, En-Strip®) + TX, *Eretmoceris eremicus* (Enermix®) + TX, *Encarsia guadeloupae* + TX, *Encarsia haitiensis* + TX, *Episyrphus balteatus* (Syrphidend®) + TX, *Eretmoceris siphonini* + TX, *Eretmoceris californicus* + TX, *Eretmoceris eremicus* (Ercal® + TX, Eretline e®) + TX, *Eretmoceris eremicus* (Bemimix®) + TX, *Eretmoceris hayati* + TX, *Eretmoceris mundus* (Bemipar® + TX, Eretline m®) + TX, *Eretmoceris siphonini* + TX, *Exochomus quadripustulatus* + TX, *Feltiella acarisuga* (Spidend®) + TX, *Feltiella acarisuga* (Feltiline®) + TX, *Fopius arisanus* + TX, *Fopius ceratitivorus* + TX, *Formononetina* (Wirless Beehome®) + TX, *Franklinothrips vespiformis* (Vespop®) + TX, *Galendromus occidentalis* + TX, *Goniozus legneri* + TX, *Habrobracon hebetor* + TX, *Harmonia axyridis* (HarmoBeetle®) + TX, *Heterorhabditis* spp. (Lawn Patrol®) + TX, *Heterorhabditis bacteriophora* (NemaShield HB® + TX, Nemaseek® + TX, Terranem-Nam® + TX, Terranem® + TX, Larvanem® + TX, B-Green® + TX, NemAttack® + TX, Nematop®) + TX, *Heterorhabditis megidis* (Nemasys H® + TX, BioNem H® + TX, Exhibitline hm® + TX, Larvanem-M®) + TX, *Hippodamia convergens* + TX, *Hypoaspis aculeifer* (Aculeifer-System® + TX, Entomite-A®) + TX, *Hypoaspis miles* (Hypoline m® + TX, Entomite-M®) + TX, *Lbalia leucospoides* + TX, *Lecanoideus floccissimus* + TX, *Lemophagus errabundus* + TX, *Leptomastidea abnormis* + TX, *Leptomastix dactylopii* (Leptopar®) + TX, *Leptomastix epona* + TX, *Lindorus lophanthae* + TX, *Lipolexis oregonae* + TX, *Lucilia caesar* (Natuflly®) + TX, *Lysiphlebus testaceipes* + TX, *Macrolophus caliginosus* (Mirical-N® + TX, Macroline c® + TX, Mirical®) + TX, *Mesoseiulus longipes* + TX, *Metaphycus flavus* + TX, *Metaphycus lounsburyi* + TX, *Micromus angulatus* (Milacewing®) + TX, *Microterys flavus* + TX, *Muscidifurax raptorellus* y *Spalangia cameroni* (Biopar®) + TX, *Neodryinus typhlocybae* + TX, *Neoseiulus californicus* + TX, *Neoseiulus cucumeris* (THRYPEX®) + TX, *Neoseiulus fallax* + TX, *Nesideocoris tenuis* (NesidioBug® + TX, Nesibug®) + TX, *Ophyra aenescens* (Biofly®) + TX, *Orius insidiosus* (Thripor-I® + TX, Oriline i®) + TX, *Orius laevigatus* (Thripor-L® + TX, Oriline i®) + TX, *Orius majusculus* (Oriline m®) + TX, *Orius strigicollis* (Thripor-S®) + TX, *Pauesia juniperorum* + TX, *Pediobius foveolatus* + TX, *Phasmarhabditis hermaphrodita* (Nemaslug®) + TX, *Phymastichus coffea* + TX, *Phytoseiulus macropilus* + TX, *Phytoseiulus persimilis* (Spidex® + TX, Phytoline p®) + TX, *Podisus maculiventris* (Podisus®) + TX, *Pseudacteon curvatus* + TX, *Pseudacteon obtusus* + TX, *Pseudacteon tricusps* + TX, *Pseudaphycus maculipennis* + TX, *Pseudoleptomastix mexicana* + TX, *Psyllaephagus pilosus* + TX, *Psytalia concolor* (complejo) + TX, *Quadrastichus* spp. + TX, *Rhyzobius lophanthae* + TX, *Rodolia cardinalis* + TX, *Rumina decollate* + TX, *Semiellacher petiolatus* + TX, *Sitobion avenae* (Ervibank®) + TX, *Steinernema carpocapsae* (Nematac C® + TX, Millenium® + TX, BioNem C® + TX, NemAttack® + TX, Nemastar® + TX, Capsanem®) + TX, *Steinernema feltiae* (NemaShield® + TX, Nemasys F® + TX, BioNem F® + TX, Steinernema-System® + TX, NemAttack® + TX, Nemaplus® + TX, Exhibitline sf® + TX, Scia-rid® + TX, Entonem®) + TX, *Steinernema kraussei* (Nemasys L® + TX, BioNem L® + TX, Exhibitline srb®) + TX, *Steinernema riobrave* (BioVector® + TX, BioVektor®) + TX, *Steinernema scapterisci* (Nematac S®) + TX, *Steinernema* spp. + TX, *Steinernematid* spp. (Guardian Nematodes®) + TX, *Stethorus punctillum* (Stethorus®) + TX, *Tamarixia radiata* + TX, *Tetrastichus setifer* + TX, *Thripobius semiluteus* + TX, *Torymus sinensis* + TX, *Trichogramma brassicae* (Tricholine b®) + TX, *Trichogramma brassicae* (Tricho-Strip®) + TX, *Trichogramma evanescens* + TX, *Trichogramma evanescens* + TX, *Trichogramma ostrinae* + TX, *Trichogramma platneri* + TX, *Trichogramma pretiosum* + TX, *Xanthopimpla stemmator*; y

otros compuestos biológicos, incluyendo: ácido abscísico + TX, bioSea® + TX, *Chondrostereum purpureum* (Chontrol Paste®) + TX, *Colletotrichum gloeosporioides* (Collego®) + TX, octanoato de cobre (Cueva®) + TX, trampas delta (Trapline d®) + TX, *Erwinia amylovora* (Harpin) (ProAct® + TX, Ni-HIBIT Gold CST®) + TX, ferri-fosfato (Ferramol®) + TX, trampas embudo (Trapline y®) + TX, Gallex® + TX, Grower's Secret® + TX, Homo-brasonolida + TX, fosfato de hierro (Lilly Miller Worry Free Ferramol Slug & Snail Bait®) + TX, MCP trampa granizo (Trapline f®) + TX, *Microctonus hyperodae* + TX, *Mycoleptodiscus terrestris* (Des-X®) + TX, BioGain® + TX, Aminomite® + TX, Zenox® + TX, trampa de feromonas (Thripline ams®) + TX, bicarbonato de potasio (MilStop®) + TX, sales de potasio de ácidos grasos (Sanova®) + TX, solución de silicato de potasio (Sil-Matrix®) + TX, yoduro de potasio + tiocianato de potasio (Enzicur®) + TX, SuffOil-X® + TX, veneno de araña + TX, *Nosema locustae* (Semaspore Organic Grasshopper Control®) + TX, trampas pegajosas (Trapline YF® + TX, Rebell Amarillo®) + TX y trampas (Takitrapline y + b®) + TX.

Las referencias entre corchetes tras los ingredientes activos, por ejemplo, [3878-19-1], se refieren al número de registro del Chemical Abstracts. Los componentes de las mezclas descritos anteriormente son conocidos. Cuando los ingredientes activos están incluidos en "El Manual de Plaguicidas" [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 este documento para el compuesto particular, por ejemplo, el compuesto "abamectina" se describe con el número de entrada (1). Cuando se añade anteriormente en este documento "[CCN]" al compuesto particular, el compuesto en cuestión está incluido en el "Compendio de Nombres Comunes de Plaguicidas", al que se puede acceder en Internet [A. Wood; Compendium of Pesticide Common Names, Copyright © 1995-2013]; por ejemplo, el compuesto "acetoprol" se describe en la dirección web <http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.html>

Se hace referencia a la mayoría de los ingredientes activos descritos anteriormente en este documento mediante el denominado "nombre común", usándose 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 usada en su lugar se da en paréntesis para el compuesto particular; en ese caso, se usa 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".

5 La mezcla de ingredientes activos de los compuestos de fórmula I seleccionados de las tablas 1 a 23 y P con ingredientes activos descritos anteriormente comprende un compuesto seleccionado de las tablas 1 a 23 y P y un ingrediente activo como se describe anteriormente, preferiblemente en una relación de mezcla 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 preferencia especial a una relación de 2:1 a 1:2, y siendo asimismo preferida una relación de 4:1 a 2:1, por encima de 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. Esas relaciones de mezcla son relaciones ponderales.

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

20 Las mezclas que comprenden un compuesto de fórmula I seleccionado de las tablas 1 a 23 y P, y uno o más ingredientes activos como se describe anteriormente pueden aplicarse, por ejemplo, en una única forma "de mezcla preparada", en una mezcla de pulverización combinada compuesta de formulaciones diferentes de los componentes de ingrediente activo individuales, tal como una "mezcla en depósito", y en un uso combinado de los ingredientes activos individuales cuando se aplican de una manera secuencial, es decir, uno detrás del otro con un período razonablemente corto, tal como unas pocas horas o días. El orden de aplicación de los compuestos de fórmula I seleccionados de las tablas 1 a 23 y P y los ingredientes activos como se describe anteriormente no es esencial para que funcione la presente invención.

Ejemplos biológicos:

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

Se colocaron discos de hojas de algodón sobre agar en placas de microvaloración 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 secarlos, los discos de hojas se infestaron con moscas blancas adultas. Las muestras se verificaron en cuanto a la mortalidad 6 días después de la incubación.

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

P5, P6, P8, P9, P10, P12, P13, P15 y P16.

Ejemplo B2: Diabrotica balteata (gusano de la raíz del maíz)

35 Brotes de maíz colocados en una capa de agar en placas de microvaloración de 24 pocillos se trataron con solución de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de DMSO de 10 000 ppm por pulverización. Después de secarlas, 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 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:

P1, P3, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P12, P13, P15, P16 y P17.

40 **Ejemplo B3: Euschistus heros** (chinche hedionda neotropical)

Se pulverizaron hojas de soja en agar en placas de microvaloración de 24 pocillos con soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de DMSO de 10 000 ppm. Después de secarlas, las hojas se infestaron con ninfas N2. 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.

45 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:

P1, P3, P5, P7, P8, P9, P10, P11, P12, P13, P14, P15 y P16.

Ejemplo B4: *Frankliniella occidentalis* (arañuela de las flores occidental): Actividad de alimentación/contacto

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

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

P8, P9 y P10.

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

Se colocaron discos de hojas de girasol sobre agar en una placa de microvaloración 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 secarlos, los discos de hojas se infestaron con una población de pulgón de edades variadas. Las muestras se evaluaron en cuanto a la mortalidad 6 días después de la infestación.

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

P3, P5, P6, P8, P9, P10, P11, P12, P13, P14, P15, P16 y P17.

Ejemplo B6: *Myzus persicae* (pulgón verde del melocotonero). Actividad sistémica

Se colocaron raíces de plántulas de guisante infestadas con una población de pulgón de edades variadas directamente en las soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de DMSO de 10 000. Las muestras se evaluaron en cuanto a la mortalidad 6 días después de colocar las plántulas en soluciones de ensayo.

Los siguientes compuestos provocaron al menos un 80 % de mortalidad a una tasa de ensayo de 24 ppm:

P2, P8, P9, P10, P12, P14 y P15.

Ejemplo B7: *Plutella xylostella* (palomilla dorso de diamante)

Placas de microvaloración 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 secarlas, 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:

P1, P3, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P12, P13, P15 y P16.

Ejemplo B8: *Spodoptera littoralis* (gusanos de las hojas de algodón egipcio)

Se colocaron discos de hojas de algodón sobre agar en placas de microvaloración 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 secarlos, los discos de hojas se infestaron con cinco larvas L1. Las muestras se evaluaron en cuanto a la mortalidad, el efecto contra la alimentación 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 da cuando al menos una de las categorías de mortalidad, efecto contra la alimentación e inhibición del crecimiento es mayor que la muestra no tratada.

Los siguientes compuestos provocaron al menos un 80 % de control a una tasa de aplicación de 200 ppm:

P3, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P13, P15 y P16.

Ejemplo B9: *Spodoptera littoralis* (gusanos de las hojas de algodón egipcio)

Se aplicaron compuestos de ensayo mediante pipeta desde soluciones madre de DMSO de 10 000 ppm en placas de 24 pocillos y se mezclaron con agar. Se colocaron semillas de lechuga en el agar y la placa de múltiples pocillos se cerró con otra placa que contenía también agar. Después de 7 días, el compuesto se había absorbido por las raíces y la lechuga creció en la placa que hace de tapa. Las hojas de lechuga entonces se separaron en la placa que hace de tapa. Se pipetearon huevos de *Spodoptera* a través de una plantilla de plástico en un papel de transferencia secante de gel húmedo y se cerró la placa que hace de tapa con ello. Las muestras se evaluaron en cuanto a la mortalidad, el efecto

contra la alimentación y la inhibición del crecimiento en comparación con muestras no tratadas 6 días después de la infestación.

Los siguientes compuestos dieron un efecto de al menos un 80 % en al menos una de las tres categorías (mortalidad, efecto contra la alimentación o inhibición del crecimiento) a una tasa de ensayo de 12,5 ppm.

5 P3, P5, P8, P9, P10, P15 y P16.

Ejemplo B10: *Tetranychus urticae* (arañuela de dos manchas): Actividad de alimentación/contacto

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

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

P8

Ejemplo B11: *Thrips tabaci* (arañuela de la cebolla) Actividad de alimentación/contacto

15 Se colocaron discos de hojas de girasol sobre agar en placas de microvaloración 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 secarlos, los discos de hojas se infestaron con una población de arañuelas de edades variadas. Las muestras se evaluaron en cuanto a la mortalidad 6 días después de la infestación.

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

P5, P6, P8, P9, P10, P15 y P16.

20 **Ejemplo B12: *Aedes aegypti***(mosquito de la fiebre amarilla):

25 Se aplicaron soluciones de ensayo, a una tasa de aplicación de 200 ppm en etanol, a placas de cultivo tisular de 12 pocillos. Una vez que los depósitos estuvieron secos, se añadieron cinco *Aedes aegypti* hembra adultos de dos a cinco días de edad a cada pocillo, y se mantuvieron con una solución de sacarosa al 10 % en un tapón de algodón hidrófilo. Se evaluó la paralización una hora después de la introducción, y se evaluó la mortalidad 24 y 48 horas después de la introducción.

Los siguientes compuestos dieron al menos un 80 % control de *Aedes aegypti* después de 48 h y/o 24 h:

P5, P8, P9, P10, P11, P13, P15 y P16.

Ejemplo B13: *Anopheles stephensi* (mosquito del paludismo de la India):

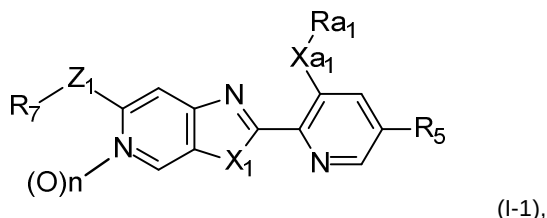
30 Se aplicaron soluciones de ensayo, a una tasa de aplicación de 200 ppm en etanol, a placas de cultivo tisular de 12 pocillos. Una vez que los depósitos estuvieron secos, se añadieron cinco *Anopheles stephensi* hembra adultos de dos a cinco días de edad a cada pocillo, y se mantuvieron con una solución de sacarosa al 10 % en un tapón de algodón hidrófilo. Se evaluó la paralización una hora después de la introducción, y se evaluó la mortalidad 24 y 48 horas después de la introducción.

Los siguientes compuestos dieron al menos un 80 % de control de *Anopheles stephensi* después de 48 h y/o 24 h:

35 P5, P8, P9, P10, P11, P13, P15 y P16.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I-1)



en la que

5 X₁ es O, S o N(alquilo C₁-C₃);

R₅ es hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquilsulfanilo C₁-C₆, alquilsulfinilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆, haloalquilsulfanilo C₁-C₆, haloalquilsulfinilo C₁-C₆, haloalquilsulfonilo C₁-C₆ o cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄;

Z₁ es oxígeno, S, SO o SO₂, con la condición de que cuando R₇ es hidrógeno, Z₁ sea diferente de SO y SO₂;

10 R₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆ o alquino C₂-C₆, haloalquino C₂-C₆, alquiciclo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ mono- o polisustituido por sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄;

n es 0 o 1;

X_{a1} es S, SO o SO₂;

15 R_{a1} es metilo, etilo, n-propilo, i-propilo o ciclopropilmetilo; y sales, estereoisómeros, enantiómeros, tautómeros agroquímicamente aceptables de esos compuestos.

2. Una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida, que comprende una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I-1) de acuerdo con la reivindicación 1 y un vehículo o diluyente adecuado para el mismo.

20 3. Un método no terapéutico de combate y control de plagas, que comprende aplicar una cantidad eficaz como plaguicida de un compuesto de fórmula (I-1) de acuerdo con la reivindicación 1, o de una composición que comprende dicho compuesto, a una plaga, a un emplazamiento de una plaga o a una planta susceptible al ataque por una plaga.

4. Un método no terapéutico de combate y control de plagas, que comprende aplicar a una plaga, a un emplazamiento de una plaga o a una planta susceptible al ataque por una plaga, una composición plaguicida de acuerdo con la reivindicación 2.

25