(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 736 314**

(51) Int. Cl.:

A01N 43/80 (2006.01)
A01P 7/00 (2006.01)
G06Q 30/00 (2012.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.08.2013** **PCT/EP2013/066691**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2014** **WO14029639**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2013** **E 13747400 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019** **EP 2887808**

(54) Título: **Métodos para controlar gusanos elatéridos**

(30) Prioridad:

24.08.2012 EP 12181767
30.11.2012 EP 12195023

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.12.2019

(73) Titular/es:

SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
Rosentalstrasse 67
4058 Basel, CH

(72) Inventor/es:

EL QACEMI, MYRIEM;
CASSAYRE, JÉRÔME YVES y
KURTZ, BENEDIKT

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 736 314 T3

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

DESCRIPCIÓN

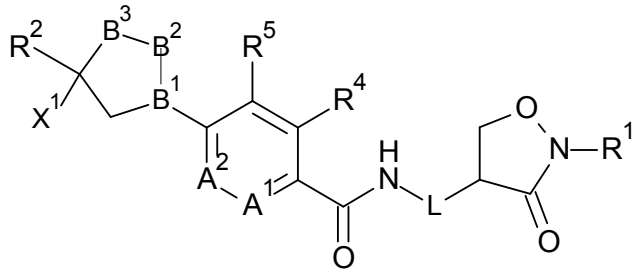
Métodos para controlar gusanos elatéridos

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

Compuestos que son activos como insecticidas, acaricidas, nematicidas y/o molusquícidas por antagonismo del canal de cloruro ligado a ácido gamma-aminobutírico (GABA) y que comprenden un heterociclo parcialmente saturado que está sustituido con un sustituyente haloalquilo y uno o dos compuestos aromáticos opcionalmente sustituidos o anillos heteroaromáticos, representan una nueva clase de plaguicidas que se describen, por ejemplo, en Ozoe et al. Biochemical and Biophysical Research Communications, 391 (2010) 744-749. Se describen ampliamente compuestos de esta clase en los documentos WO 2005/085216 (EP 1731512), WO 2007/123853, WO 2007/075459, WO 2009/002809, WO 2008/019760, WO 2008/122375, WO 2008/128711, WO 2009/097992, WO 2010/072781, WO 2010/072781, WO 2008/126665, WO 2007/125984, WO 2008/130651, JP 2008110971, JP 2008133273, JP 2009108046, WO 2009/022746, WO 2009/022746, WO 2010/032437, WO 2009/080250, WO 2010/020521, WO 2010/025998, WO 2010/020522, WO 2010/084067, WO 2010/086225, WO 2010/149506 y WO 2010/108733.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que insecticidas particulares de esta nueva clase de antagonistas del canal de cloruro ligado a ácido gamma-aminobutírico (GABA) (divulgados en, por ejemplo, el documento WO 2011/067272) son muy eficaces en el control de gusanos de elatéridos. Estos compuestos representan una nueva solución importante para los gusanos de elatéridos y, particularmente, cuando los gusanos de elatéridos son resistentes a los métodos actuales.

En un primer aspecto, la invención proporciona un método de control y/o prevención de gusanos de elatéridos en plantas útiles, que comprende aplicar al emplazamiento de la planta útil o tratar el material de propagación de la misma, preferiblemente una semilla, con un compuesto de fórmula I



(I)

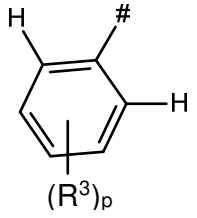
en donde

$-B^1-B^2-B^3-$ es -C=N-O-;

L es un enlace directo o metileno;

A^1 y A^2 son C-H, o uno de A^1 y A^2 es C-H y el otro es N;

X^1 es un grupo X



(X)

R^1 es alquilo C_1-C_4 o haloalquilo C_1-C_4;

R^2 es clorodifluorometilo o trifluorometilo;

cada R^3 es independientemente bromo, cloro, fluoro o trifluorometilo

R^4 es hidrógeno, halógeno, metilo, halometilo o ciano;

R^5 es hidrógeno;

o R^4 y R^5 juntos forman un grupo 1,3-butadieno de puenteo;

p es 2 o 3;

En una realización, la invención proporciona un método de control y/o prevención de gusanos de elatéridos en plantas útiles, que comprende aplicar al emplazamiento de la planta útil o tratar el material de propagación vegetal de la misma, preferiblemente una semilla, con un compuesto de fórmula I.

En un aspecto adicional, la invención proporciona un método que comprende aplicar un compuesto de fórmula I al emplazamiento de plantas de maíz por aplicación directa al suelo. A continuación se describen compuestos preferidos, B^1-B^2-B^3- es -C=N-O- y preferiblemente A^1 y A^2 son C-H, R^2 es trifluorometilo, R^3 es cloro o fluoro, R^4 es halógeno o metilo, R^5 es hidrógeno, L es un enlace directo y mucho más preferiblemente R^1 es etilo o trifluoroetilo.

En un aspecto adicional, la invención proporciona un método que comprende aplicar un compuesto de fórmula I al emplazamiento de plantas de maíz por aplicación en el surco. A continuación se describen compuestos preferidos, B^1-B^2-B^3- es -C=N-O- y preferiblemente A^1 y A^2 son C-H, R^2 es trifluorometilo, cada R^3 es independientemente cloro o fluoro, R^4 es halógeno o metilo, R^5 es hidrógeno, L es un enlace directo y mucho más preferiblemente R^1 es etilo o trifluoroetilo.

En un aspecto adicional, la invención proporciona un método que comprende aplicar un compuesto de fórmula I a un campo de plantas de maíz antes, durante o después de la siembra, y donde la aplicación del compuesto de fórmula I comprende aplicar el compuesto de fórmula I directamente al suelo. A continuación se describen compuestos preferidos, B^1-B^2-B^3- es -C=N-O- y preferiblemente A^1 y A^2 son C-H, R^2 es trifluorometilo, cada R^3 es independientemente cloro o fluoro, R^4 es halógeno o metilo, R^5 es hidrógeno, L es un enlace directo y mucho más preferiblemente R^1 es etilo o trifluoroetilo.

En un aspecto adicional, la invención proporciona un método que comprende aplicar un compuesto de fórmula I a un campo de plantas de maíz antes, durante o después de la siembra, y donde la aplicación del compuesto de fórmula I comprende aplicar el compuesto de fórmula I en el surco. A continuación se describen compuestos preferidos, B^1-B^2-B^3- es -C=N-O- y preferiblemente A^1 y A^2 son C-H, R^2 es trifluorometilo, cada R^3 es independientemente cloro o fluoro, R^4 es halógeno o metilo, R^5 es hidrógeno, L es un enlace directo y mucho más preferiblemente R^1 es etilo o trifluoroetilo.

La aplicación antes de la siembra incluye, por ejemplo, hasta 1, 2, 3, 4, 5, o incluso hasta 10 días antes de la siembra. La aplicación después de la siembra incluye, por ejemplo, hasta 1, 2, 3, 4, 5, o incluso hasta 10 días después de la siembra. Por ejemplo, la aplicación puede ser hasta 10 días antes o después de la siembra, preferiblemente hasta 5 días antes o después de la siembra, más preferiblemente hasta 2 días antes o después de la siembra, mucho más preferiblemente hasta 1 día antes o después de la siembra.

El tratamiento de semillas es un ejemplo de aplicación indirecta al suelo, por ejemplo, la aplicación del compuesto de fórmula I directamente al suelo comprende aplicar el compuesto de fórmula I al suelo mediante una forma diferente al tratamiento de semillas.

El uso de los compuestos de la invención contra gusanos de elatéridos es particularmente preferido.

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

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

-B^1-B^2-B^3- es -C=N-O-.

A^1 y A^2 son preferiblemente C-H.

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

R^1 es preferiblemente metilo, etilo, propilo, butilo, trifluoroetilo, difluoroetilo. Se prefieren particularmente etilo y trifluoroetilo.

R^2 es preferiblemente trifluorometilo.

Preferiblemente, cada uno de los R^3 es independientemente cloro o flúor, lo más preferiblemente cloro.

R^4 es preferiblemente cloro o metilo, lo más preferiblemente metilo.

R^5 es preferiblemente hidrógeno.

L es preferiblemente un enlace directo.

En una realización, A^1 y A^2 son C-H, R^2 es trifluorometilo, y R^5 es hidrógeno.

En una realización, A^1 y A^2 son C-H, R^2 es trifluorometilo, R^5 es hidrógeno y L es un enlace directo.

En una realización, $-B^1-B^2-B^3-$ es -C=N-O-, A^1 y A^2 son C-H, R^2 es trifluorometilo, R^5 es hidrógeno y L es un enlace directo.

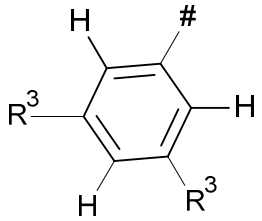
En una realización, $-B^1-B^2-B^3-$ es -C=N-O-, A^1 y A^2 son C-H, R^2 es trifluorometilo, R^4 es halógeno o metilo, R^5 es hidrógeno y L es un enlace directo.

En una realización, $-B^1-B^2-B^3-$ es -C=N-O-, A^1 y A^2 son C-H, R^2 es trifluorometilo, R^3 es cloro o fluoro, R^4 es halógeno o metilo, R^5 es hidrógeno y L es un enlace directo.

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

En una realización, R^1 es alquilo C_1-C_4, p. ej. metilo, etilo o propilo, p. ej. metilo o etilo, p. ej. etilo.

En una realización, X^1 es el grupo Xa



Xa

En una realización, R^1 es alquilo C_1-C_8, p. ej. metilo, etilo o propilo, p. ej., metilo o etilo, p. ej. etilo y X^1 es un grupo Xa.

En una realización, R^1 es metilo.

En una realización, R^1 es etilo.

En una realización, R^1 es 2,2,2-trifluoroetilo.

En una realización, R^1 es 2,2-difluoroetilo.

En una realización, X^1 es el 3,5-diclorofenilo.

En una realización, X^1 es 3,5-dicloro-4-fluorofenilo.

En una realización, X^1 es 3,4,5-triclorofenilo.

En una realización, R^1 es metilo y X^1 es 3,5-diclorofenilo.

En una realización, R^1 es metilo y X^1 es 3,5-dicloro-4-fluorofenilo.

En una realización, R^1 es metilo y X^1 es 3,4,5-triclorofenilo.

En una realización, R^1 es etilo y X^1 es 3,5-diclorofenilo.

En una realización, R^1 es etilo y X^1 es 3,5-dicloro-4-fluorofenilo.

En una realización, R^1 es etilo y X^1 es 3,4,5-triclorofenilo.

En una realización, R^1 es 2,2,2-trifluoroetilo y X^1 es 3,5-diclorofenilo.

En una realización, R^1 es 2,2,2-trifluoroetilo y X^1 es 3,5-dicloro-4-fluorofenilo.

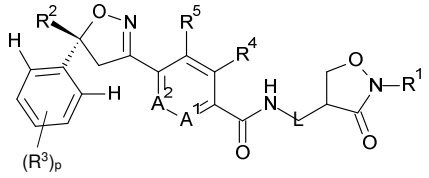
En una realización, R^1 es 2,2,2-trifluoroetilo y X^1 es 3,4,5-triclorofenilo.

En una realización, R^1 es 2,2-difluoroetilo y X^1 es 3,5-diclorofenilo.

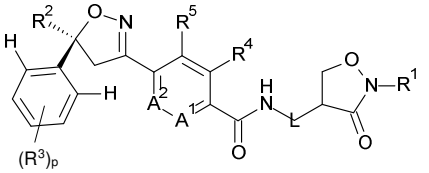
En una realización, R^1 es 2,2-difluoroetilo y X^1 es 3,5-dicloro-4-fluorofenilo.

En una realización, R^1 es 2,2-difluoroetilo y X^1 es 3,4,5-triclorofenilo.

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



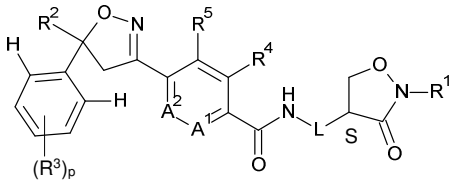
(I*)



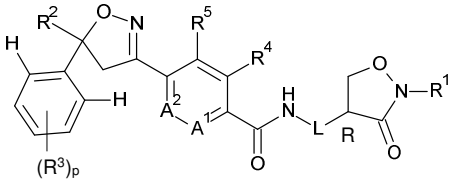
(I**)

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

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



(I')



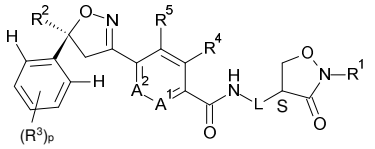
(I")

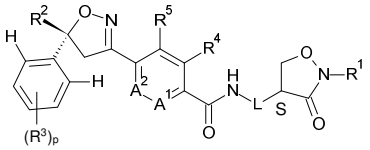
(S = S estereoquímica, R = R estereoquímica)

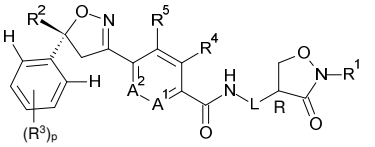
Los compuestos de fórmula I'' a menudo son más biológicamente activos que los compuestos de fórmula I'. Los compuestos de fórmula I pueden ser una mezcla de compuestos I' y I" en cualquier relación, p. ej., en una relación molar de 1:99 a 99:1, p. ej., de 10:1 a 1:10, p. ej., una relación molar de sustancialmente 50:50. Preferiblemente, el

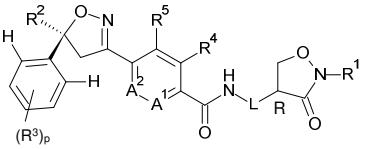
compuesto de fórmula I es una mezcla racémica de los compuestos de fórmula I" y I' o está enriquecido en los enantiómeros para el compuesto de fórmula I". Por ejemplo, cuando el compuesto de fórmula I es una mezcla enriquecida en los enantiómeros de fórmula I", la proporción molar de compuesto I" en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

Los estereocentros anteriores dan lugar a cuatro estereoisómeros:


(I-i)


(I-ii)


(I-iii)


(I-iv)

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

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

En una realización, el compuesto de fórmula I-iv es el isómero más abundante y R^1 es alquilo C_1-C_4, p. ej. metilo, etilo o propilo, p. ej. metilo o etilo, p. ej. etilo.

En una realización, el compuesto de fórmula I-iv es el isómero más abundante y R^1 es alquilo C_1-C_4, p. ej. metilo, etilo o propilo, p. ej., metilo o etilo, p. ej. etilo y X^1 es un grupo Xa.

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

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

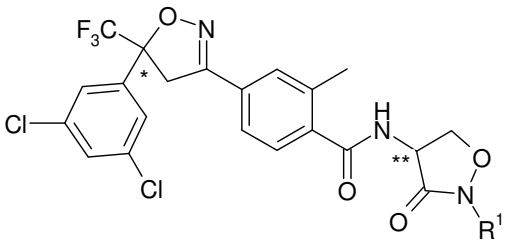
En una realización, el compuesto de fórmula I-iv es el isómero más abundante y R^1 es 2,2,2-trifluoroetilo.

En una realización, el compuesto de fórmula I-iv es el isómero más abundante y R^1 es 2,2-difluoroetilo.

En todas las realizaciones de la invención, el método es preferiblemente un método de control y/o prevención de la infestación de gusanos de elatéridos en (un cultivo de) plantas útiles.

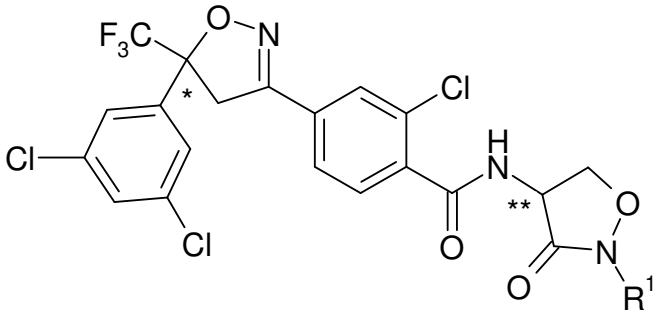
En las siguientes Tablas se muestran compuestos preferidos de fórmula I.

Tabla A: Compuestos de fórmula (I-a)


(I-a)

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

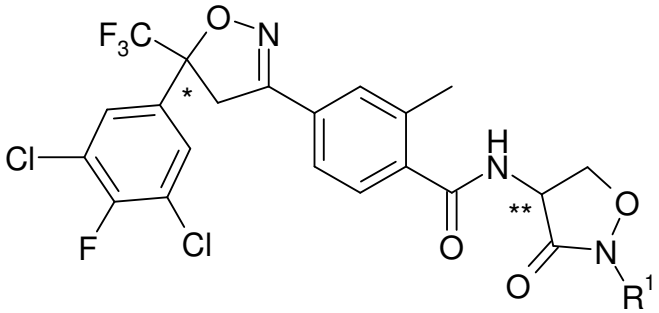
Tabla B: Compuestos de fórmula (I-b)



(I-b)

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

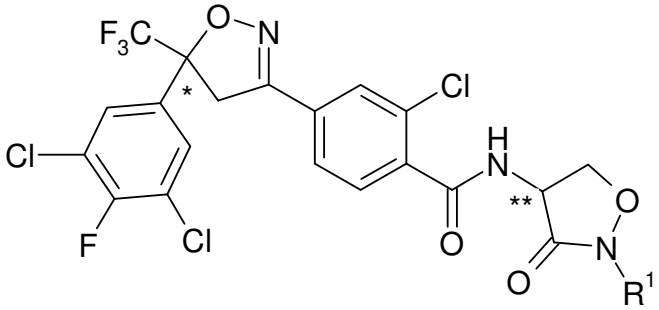
Tabla C: Compuestos de fórmula (I-c)



(I-c)

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

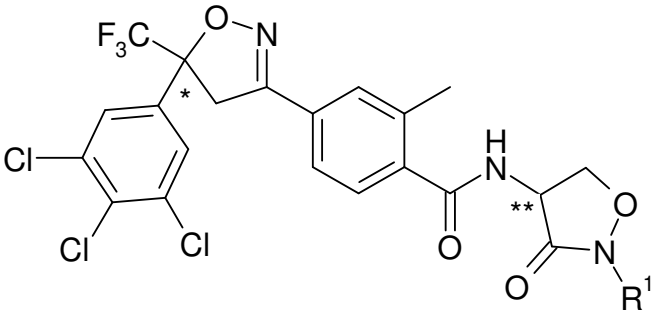
Tabla D: Compuestos de fórmula (I-d)



(I-d)

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

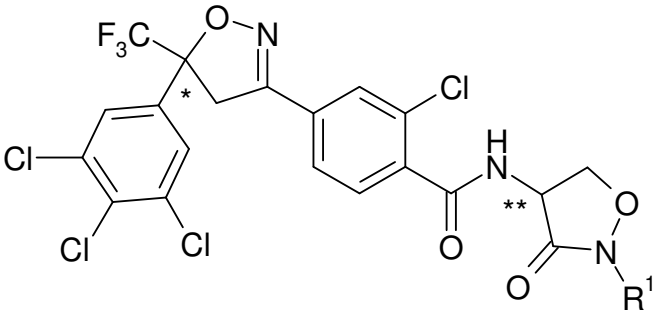
Tabla E: Compuestos de fórmula (I-e)



(I-e)

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

Tabla F: Compuestos de fórmula (I-f)



(I-f)

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

La Tabla X representa la Tabla A cuando X es A, la Tabla B cuando X es B, la Tabla C cuando X es C, la Tabla D cuando X es D, la Tabla E cuando X es E, la Tabla F cuando X es F. "Ref" son compuestos de referencia.

Números de los compuestos	Estereoquímica en *	Estereoquímica en **	R^1
X.1	Mezcla racémica	Mezcla racémica	etil-
X.2	Mezcla racémica	Mezcla racémica	butil-
X.3	Mezcla racémica	Mezcla racémica	but-2-il-
X.4	Mezcla racémica	Mezcla racémica	3-bromo-propil-
X.5	Mezcla racémica	Mezcla racémica	2,2,2-trifluoroetil-
X.6	Mezcla racémica	Mezcla racémica	3,3,3-trifluoro-propil-

Números de los compuestos	Estereoquímica en *	Estereoquímica en **	R^1
X.7 ref	Mezcla racémica	Mezcla racémica	ciclobutil-
X.8	Mezcla racémica	Mezcla racémica	metilo
X.9	Mezcla racémica	Mezcla racémica	propilo
X.10	Mezcla racémica	Mezcla racémica	2,2-difluoro-etil-
X.11	Mezcla racémica	Mezcla racémica	2-fluoro-etil-
X.12	S	Mezcla racémica	etil-
X.13	S	Mezcla racémica	butil-
X.14	S	Mezcla racémica	but-2-il-
X.15	S	Mezcla racémica	3-bromo-propil-
X.16	S	Mezcla racémica	2,2,2-trifluoroetil-
X.17	S	Mezcla racémica	3,3,3-trifluoro-propil-
X.18 ref	S	Mezcla racémica	ciclobutil-
X.19	S	Mezcla racémica	metilo
X.20	S	Mezcla racémica	propilo
X.21	S	Mezcla racémica	2,2-difluoro-etil-
X.22	S	Mezcla racémica	2-fluoro-etil-
X.23	Mezcla racémica	Mezcla racémica	isopropilo
X.24 ref	Mezcla racémica	Mezcla racémica	ciclopropilo
X.25	S	Mezcla racémica	isopropilo
X.26 ref	S	Mezcla racémica	ciclopropilo
X.27	Mezcla racémica	S	etil-
X.28	Mezcla racémica	S	butil-

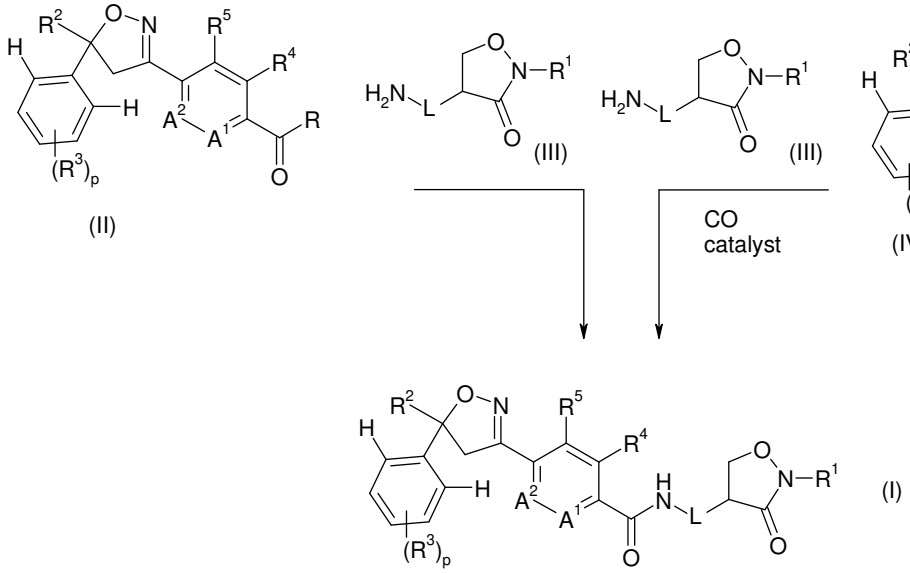
Números de los compuestos	Estereoquímica en *	Estereoquímica en **	R^1
X.29	Mezcla racémica	S	but-2-il-
X.30	Mezcla racémica	S	3-bromo-propil-
X.31	Mezcla racémica	S	2,2,2-trifluoroetil-
X.32	Mezcla racémica	S	3,3,3-trifluoro-propil-
X.33 ref	Mezcla racémica	S	ciclobutil-
X.34	Mezcla racémica	S	metilo
X.35	Mezcla racémica	S	propilo
X.36	Mezcla racémica	S	2,2-difluoro-etil-
X.37	Mezcla racémica	S	2-fluoro-etil-
X.38	S	S	etil-
X.39	S	S	butil-
X.40	S	S	but-2-il-
X.41	S	S	3-bromo-propil-
X.42	S	S	2,2,2-trifluoroetil-
X.43	S	S	3,3,3-trifluoro-propil-
X.44 ref	S	S	ciclobutil-
X.45	S	S	metilo
X.46	S	S	propilo
X.47	S	S	2,2-difluoro-etil-
X.48	S	S	2-fluoro-etil-
X.49	Mezcla racémica	S	isopropilo
X.50 ref	Mezcla racémica	S	ciclopropilo

Números de los compuestos	Estereoquímica en *	Estereoquímica en **	R^1
X.51	S	S	isopropilo
X.52 ref	S	S	ciclopropilo
X.53	Mezcla racémica	R	etil-
X.54	Mezcla racémica	R	butil-
X.55	Mezcla racémica	R	but-2-il-
X.56	Mezcla racémica	R	3-bromo-propil-
X.57	Mezcla racémica	R	2,2,2-trifluoroetil-
X.58	Mezcla racémica	R	3,3,3-trifluoro-propil-
X.59 ref	Mezcla racémica	R	ciclobutil-
X.60	Mezcla racémica	R	metilo
X.61	Mezcla racémica	R	propilo
X.62	Mezcla racémica	R	2,2-difluoro-etil-
X.63	Mezcla racémica	R	2-fluoro-etil-
X.64	S	R	etil-
X.65	S	R	butil-
X.66	S	R	but-2-il-
X.67	S	R	3-bromo-propil-
X.68	S	R	2,2,2-trifluoroetil-
X.69	S	R	3,3,3-trifluoro-propil-
X.70 ref	S	R	ciclobutil-
X.71	S	R	metilo
X.72	S	R	propilo

Números de los compuestos	Estereoquímica en *	Estereoquímica en **	R^1
X.73	S	R	2,2-difluoro-etil-
X.74	S	R	2-fluoro-etil-
X.75	Mezcla racémica	R	isopropilo
X.76 ref	Mezcla racémica	R	ciclopropilo
X.77	S	R	isopropilo
X.78 ref	S	R	ciclopropilo

Los compuestos de la invención pueden prepararse mediante una diversidad de métodos que se muestran en los esquemas 1 a 3.

Esquema 1



1) Los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (II), donde R es OH, alcoxi C_1-C_6 o Cl, F o Br, con una amina de fórmula (III) tal como se muestra en el **Esquema 1**. Cuando R es OH, tales reacciones se suelen llevar a cabo en presencia de un reactivo de acoplamiento, tal como N,N'-diciclohexilcarbodiimida ("DCC"), clorhidrato de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida ("EDC") o cloruro bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico ("BOP-Cl"), en presencia de una base y opcionalmente en presencia de un catalizador nucleófilo tal como hidroxibenzotriazol ("HOBT"). Cuando R es Cl, este tipo de reacciones se suelen llevar a cabo en presencia de una base y opcionalmente en presencia de un catalizador nucleófilo. Como alternativa, es posible llevar a cabo la reacción en un sistema bifásico que comprenda un disolvente orgánico, preferentemente acetato de etilo, y un disolvente acuoso, preferentemente una solución de hidrogenocarbonato de sodio. Cuando R es alcoxi C_1-C_6, a veces es posible convertir el éster directamente en la amida calentando el éster y la amina juntos en un proceso térmico. Las bases adecuadas incluyen piridina, trietilamina, 4-(dimetilamino)piridina ("DMAP") o diisopropiletilamina (base de Hunig). Los disolventes preferidos son *N,N*-dimetilacetamida, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo y tolueno. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 0 °C a 100 °C, preferentemente de 15 °C a 30 °C, en particular a temperatura ambiente. Las aminas de fórmula (III) están descritas en la bibliografía o se pueden preparar utilizando métodos con los que estará familiarizado un experto en la técnica.

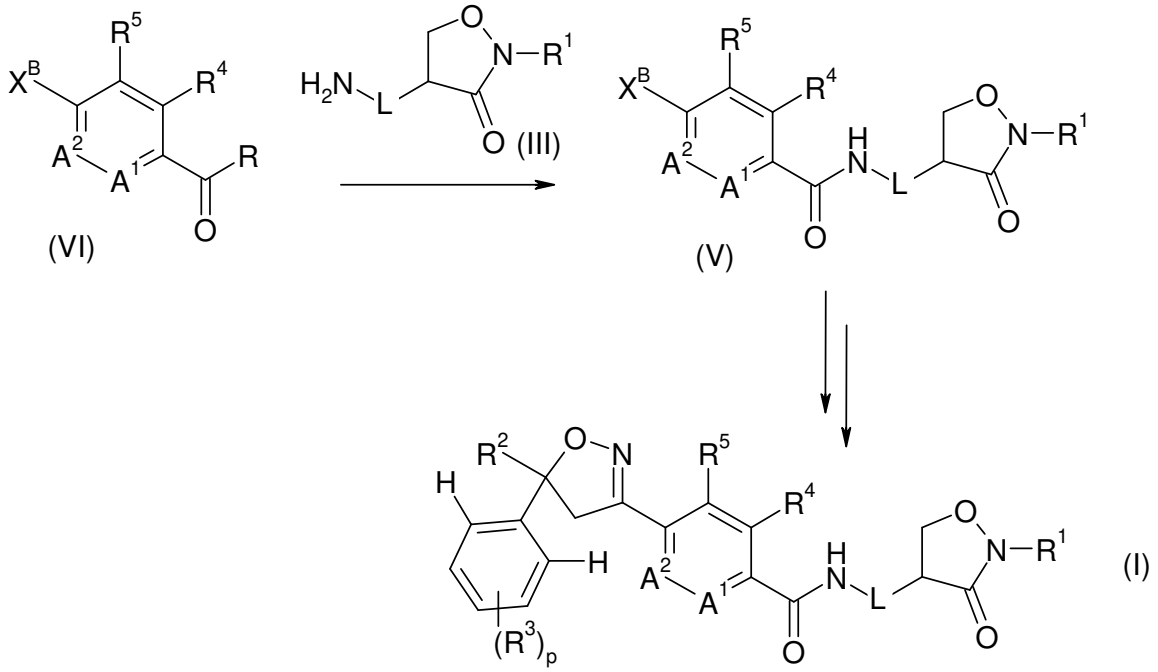
2) Los haluros de ácido de fórmula (II), donde R es Cl, F o Br, se pueden preparar a partir de ácidos carboxílicos de fórmula (II), donde R es OH, en condiciones estándar, como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2009/080250.

3) Los ácidos carboxílicos de fórmula (II), donde R es OH, se pueden formar a partir de ésteres de fórmula (II), donde R es alcoxi C_1-C_6, como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2009/080250.

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

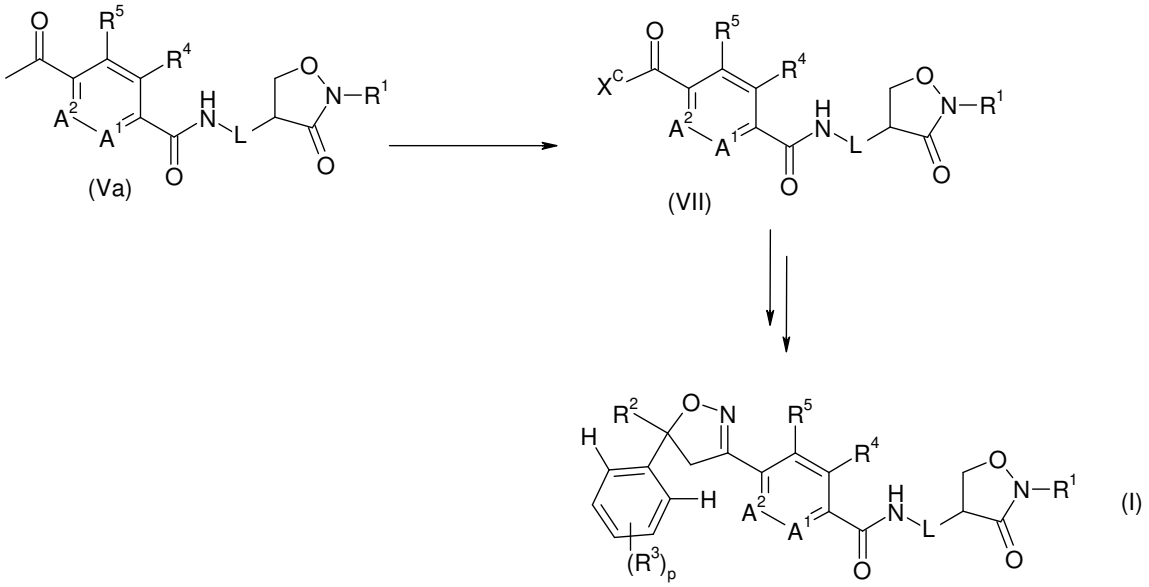
5) Los compuestos de fórmula (IV), donde X^B es un grupo saliente, por ejemplo, un halógeno tal como bromo, se pueden preparar mediante diversos métodos, por ejemplo, como se describe en el documento WO 2009/080250.

Esquema 2

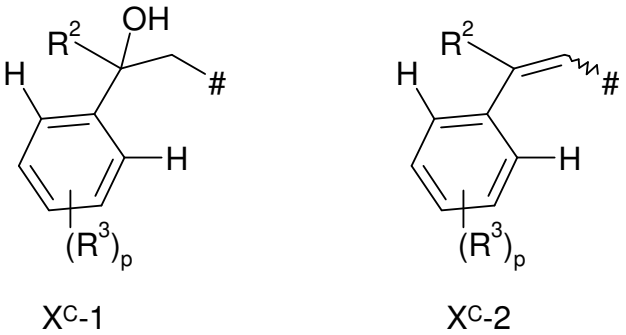


6) Como alternativa, los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar mediante diversos métodos a partir de un intermedio de fórmula (V), como se muestra en el **Esquema 2**, donde X^B es un grupo saliente, por ejemplo, un halógeno tal como bromo, o X^B es ciano, formilo o acetilo, de acuerdo con métodos similares a los descritos en el documento WO 09080250. Un intermedio de fórmula (V) puede prepararse, por ejemplo, a partir de un intermedio de fórmula (VI), como se describe en la misma referencia.

Esquema 3



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



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

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

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

Otros métodos para la preparación de compuestos de fórmula I se describen en el documento PCT/EP2010/068605.

En una realización, la invención proporciona un compuesto seleccionado de las Tablas A a F para su uso en el control y/o prevención de gusanos de elatéridos.

En una realización, los compuestos de fórmula (I), en particular los de las Tablas A a F anteriores, pueden usarse para aplicaciones al suelo, incluyendo como una aplicación a las semillas, para que actúen sobre los gusanos de elatéridos.

En una realización, los métodos y usos de la invención son para controlar y/o prevenir la infestación de plantas útiles por gusanos de elatéridos que son resistentes a otros insecticidas. Los gusanos de elatéridos que son "resistentes" a un insecticida particular se refieren, por ejemplo, a razas de gusanos de elatéridos que son menos sensibles a ese insecticida en comparación con la sensibilidad esperada de la misma especies de la plaga respectiva. La sensibilidad esperada puede medirse usando, por ejemplo, una raza que no se ha expuesto previamente al insecticida.

Las plantas útiles incluyen soja, maíz, caña de azúcar, alfalfa, brásicas, colza oleaginosa (p. ej., canola), patatas (incluyendo las batatas), algodón, arroz, café, cítricos, almendros, hortalizas fructíferas, cucurbitáceas y legumbres (por ejemplo, tomates, pimiento, ají, berenjena, pepino, calabaza, etc.), té, hortalizas de bulbo (por ejemplo, cebolla, puerro, etc.), uvas, pomos (por ejemplo, manzanas, peras, etc.), drupas (por ejemplo, peras, ciruelas, etc.) y cereales.

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

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

La aplicación del compuesto de fórmula I puede ser antes de la infestación o antes de que la plaga esté presente, o puede ser después de la presencia de la plaga o en el momento de la infestación.

El compuesto de fórmula I puede aplicarse directamente al suelo o puede aplicarse al suelo tratando material de propagación vegetal, por ejemplo, una semilla, con el compuesto de fórmula I.

Los métodos de aplicación en el suelo pueden ser mediante cualquier método adecuado que garantice que la combinación penetre en el suelo; algunos métodos de este tipo son, por ejemplo, aplicación en bandeja de vivero, aplicación en el surco, empapado del suelo, inyección en el suelo, riego por goteo, aplicación mediante aspersores o pivote central, incorporación en el suelo (recubrimiento amplio o de banda). De forma alternativa o adicional, puede aplicarse uno o más materiales sobre un sustrato adecuado, por ejemplo, una semilla que no está destinada para la germinación, y la "siembra" del sustrato tratado con el material de propagación vegetal. Un método preferido de aplicación al suelo es en el surco en el momento de la siembra, por ejemplo, como una pulverización líquida o como gránulos. Una ampliación de la aplicación en el surco es la llamada aplicación de banda en t en el momento de la siembre, en que algo de la pulverización o los gránulos se deposita adicionalmente en la superficie del suelo.

Los métodos para aplicar los principios activos sobre el material de propagación vegetal, especialmente las semillas, o tratar dicho material de propagación con dichos principios activos son de uso común en la técnica, e incluyen métodos de aplicación de revestimiento, recubrimiento, granulación y empapado del material de propagación. Se pueden emplear técnicas y máquinas de tratamiento convencionales tales como lechos fluidizados, molinos con rodillos, dispositivos de tratamiento rotostático de semillas, dispositivos de recubrimiento de tambor y lechos con surtidores.

Para el tratamiento de semillas, se desea particularmente una distribución uniforme de los ingredientes y una buena adherencia. El tratamiento puede variar desde una película fina o revestimiento de la formulación, por ejemplo, una mezcla de principios activos, sobre un material de propagación vegetal, tal como una semilla, donde se pueden reconocer el tamaño y/o la forma originales, pasando por un estadio intermedio, hasta una película más gruesa tal como un granulado con muchas capas de materiales diferentes (tales como vehículos, por ejemplo, arcillas; formulaciones diferentes tales como de otros principios activos; polímeros; y colorantes), donde ya no se pueden reconocer el tamaño y/o la forma originales de la semilla.

La aplicación sobre el material de propagación vegetal puede incluir recubrimientos de liberación controlada, donde los ingredientes de las combinaciones se incorporan a materiales que liberan los ingredientes con el paso del tiempo. Los ejemplos de tecnologías de liberación controlada son generalmente conocidos en la técnica e incluyen ceras y películas poliméricas, donde los ingredientes se pueden incorporar al material de liberación controlada o se pueden aplicar entre capas de materiales, o ambos casos.

Los compuestos de la invención son adecuados para su uso sobre cualquier planta, incluyendo aquellas que se han modificado genéticamente para que sean resistentes a los principios activos tales como herbicidas, o para producir compuestos biológicamente activos que controlan la infestación por parte de plagas de plantas.

Debe entenderse que el término "plantas" también incluye aquellas plantas que se han modificado para que sean tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) mediante métodos convencionales de cultivo selectivo o por ingeniería genética. Un ejemplo de una planta que se ha modificado para que sea tolerante a imidazolinonas, p. ej., imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo es la colza de verano (canola) Clearfield®. Los ejemplos de plantas que se han modificado para que sean tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato, comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

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

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

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

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

Algunos ejemplos de plantas transgénicas que se pueden mencionar son plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patatas, remolacha azucarera, tomates, peras y otras variedades de hortalizas, algodón, tabaco, colza y también plantas fructíferas (con las frutas: manzanas, peras, cítricos y uvas).

Los compuestos de fórmula I se pueden utilizar en plantas transgénicas que son capaces de producir una o más proteínas plaguicidas que confieren a la planta transgénica tolerancia o resistencia a plagas dañinas, p. ej., plagas de insectos, plagas de nematodos y similares. Proteínas plaguicidas de este tipo incluyen, sin limitación, proteínas Cry de *Bacillus thuringiensis* Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry2Ab, Cry2Ae, Cry3A, Cry3Bb o

Cry9C; proteínas modificadas por ingeniería genética, tales como Cry3A modificada (Patente de EE.UU. 7.030.295) o Cry1A.105; o proteínas insecticidas vegetativas, tales como Vip1, Vip2 o Vip3. Puede encontrarse una lista completa de las proteínas Cry de Bt y las VIP útiles en la invención en Internet en la Base de Datos de Nomenclatura de Toxinas de *Bacillus thuringiensis* mantenida por la Universidad de Sussex (véase también, Crickmore *et al.* (1998) *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 62:807-813). Otras proteínas plaguicidas útiles en la invención incluyen proteínas de bacterias que colonizan nematodos, por ejemplo, *Photorhabdus spp.* o *Xenorhabdus spp.*; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpión, toxinas de arácnido, toxinas de avispa u otras neurotoxinas específicas de insecto; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de *Streptomycetes*, lectinas vegetales, tales como lectina de guisante o cebada; aglutininas; inhibidores de proteinasa, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, patatina, cistatina o inhibidores de papaína; proteínas inactivadoras del ribosoma (RIP), tales como ricina, RIP del maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas del metabolismo de esteroides, tales como 3-hidroxiesteroide oxidasa, ecdiesteroide-IDP-glucosil-transferasa, colesterol oxidasas, inhibidores de ecdisona o HMG-CoA-reductasa; bloqueantes del canal de iones, tales como bloqueantes de canales de sodio o calcio; la esterasa de la hormona juvenil; receptores de la hormona diurética (receptores de helicocinina); estilbeno sintasa, bibencilo sintasa, quitinasas o glucanasas. Se describen otros ejemplos de este tipo de proteínas plaguicidas o de plantas transgénicas capaces de sintetizar estas proteínas, por ejemplo, en los documentos EP-A 374753, WO 93/007278, WO 95/34656, EP-A 427529, EP-A 451878, WO 03/18810 y WO 03/52073. Los métodos para producir dichas plantas transgénicas en general son conocidos para los expertos en la técnica y algunos de ellos están disponibles en el mercado, tales como Agrisure®CB (P1) (maíz que produce Cry1Ab), Agrisure®RW (P2) (maíz que produce mCry3A), Agrisure® Viptera (P3) (híbridos de maíz que producen Vip3Aa); Agrisure300GT (P4) (híbridos de maíz que producen Cry1Ab y mCry3A); YieldGard® (P5) (híbridos de maíz que producen la proteína Cry1Ab), YieldGard® Plus (P6) (híbridos de maíz que producen Cry1Ab y Cry3Bb1), Genuity® SmartStax® (P7) (híbridos de maíz con Cry1A.105, Cry2Ab2, Cry1F, Cry34/35, Cry3Bb); Herculex® I (P8) (híbridos de maíz que producen Cry1Fa) y Herculex®RW (P9) (híbridos de maíz que producen Cry34Ab1, Cry35Ab1 y la enzima fosfinotricin-N-acetiltransferasa [PAT]); NuCOTN®33B (P10) (cultivares de algodón que producen Cry1Ac), Bollgard®I (P11) (cultivares de algodón que producen Cry1Ac), Bollgard®II (P12) (cultivares de algodón que producen Cry1Ac y Cry2Ab2) y VIPCOT® (P13) (cultivares de algodón que producen Vip3Aa). La soja con resistencia a nematodos que inducen quistes en la soja (SCN® - Syngenta (P14)) y la soja con un rasgo de resistencia a áfidos (AMT® (P15)) también son de interés.

Ejemplos adicionales de cultivos transgénicos de este tipo 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 (P16). Consiste en *Zea mays* que se ha modificado genéticamente para que sea resistente al ataque del gusano barrenador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) mediante la expresión transgénica de una toxina CryIA(b) 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 (P17). Consiste en *Zea mays* que se ha modificado genéticamente para que sea resistente al ataque del gusano barrenador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis*y *Sesamia nonagrioides*) mediante la expresión transgénica de una toxina CryIA(b). 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 (P18). Consiste en maíz que se ha modificado genéticamente para que sea resistente a insectos mediante la expresión transgénica de una toxina CryIIIA modificada. Esta toxina es Cry3A055 modificada mediante la inserción de una secuencia de reconocimiento de la proteasa catepsina D. La preparación de dichas plantas de maíz transgénico 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 (P19). MON *863* expresa una toxina CryIIIB(b1) 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. (P20).

6 **Maíz 1507** de Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Bruselas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. (P21). Consiste en maíz modificado genéticamente para que exprese la proteína Cry1F, con el fin de obtener resistencia a ciertos insectos lepidópteros, y para que exprese la proteína PAT, con el fin de obtener tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

7 **NK603 × MON 810 Maize** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/GB/02/M3/03. Consiste en variedades híbridas de maíz cultivadas convencionalmente cruzando las variedades genéticamente modificadas NK603 y MON 810. El maíz NK603 × MON 810 expresa de forma transgénica la proteína CP4 EPSPS, obtenida de *Agrobacterium sp.* cepa CP4, que confiere tolerancia al herbicida Roundup® (contiene glifosato), y también una toxina CryIA(b) obtenida de *Bacillus thuringiensis* subesp. *kurstaki* que consigue tolerancia a determinados lepidópteros, incluyendo el barrenador del maíz europeo.

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

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)

Ejemplos de eventos transgénicos de algodón incluyen MON 531 / 757 / 1076 (Bollgard I® - Monsanto), MON1445 (Roundup ready cotton® - Monsanto), MON531 x MON1445 (Bollgard I + RR® - Monsanto), MON15985 (Genuity Bollgard II cotton® - Monsanto), MON88913 (Genuity RR FLEX cotton® - Monsanto), MON15985 x MON1445 (Genuity Bollgard II + RR FELX cotton® - Monsanto), MON15983 x MON88913 (Genuity Bollgard II + RR FLEX cotton® - Monsanto), MON15985 (FibreMax Bollgard II Cotton® - Monsanto), LL25 (FibreMax LL cotton® - BCS Stoneville), GHB614 (FibreMax GlyTol cotton® - BCS Stoneville), LL25 x MON15985 (FibreMax LL Bollgard II cotton® - BCS Stoneville / Monsanto), GHB614 x LL25 (FibreMax LL GlyTol cotton® - BCS Stoneville), GHB614 x LL25 x MON15985 (FibreMax RR GlyTol Bollgard II cotton® - BCS Stoneville), MON88913 x MON15985 (FibreMax LL GlyTol Bollgard II cotton® - Monsanto), MON88913 (FibreMax RR Flex cotton® - Monsanto), GHB119 + T304-40 (Twinlink® - BCS Stoneville), GHB119 + T304-40 x LL25 x GHB614 (Twinlink LL GT® - BCS Stoneville), 3006-210-23 x 281-24-236 (PhytoGen Widestrike Insect Protection® - Dow), 3006-210-23 x 281-24-236 x MON88913 (PhytoGen Widestrike Insect Protection + RR FLEX® - Dow / Monsanto), 3006-210-23 x 281-24-236 x MON1445

(PhytoGen Widestrike Insect Protection + RR® - Dow / Monsanto), MON1445 (PhytoGen Roundup Ready® - Monsanto), MON88913 (PhytoGen Roundup Ready FLEX® - Monsanto), COT102 x COT67B (Vipcot® - Syngenta), COT102 x COT67B x MON88913 (Vipcot RR FLEX® - Syngenta / Monsanto), 281-24-236 (Dow), 3006-210-23 (Dow), COT102 (Syngenta), COT67B (Syngenta), T304-40 (BCS Stoneville).

Ejemplos de eventos transgénicos de soja incluyen MON87701 x MON89788 (Genuity Roundup ready 2 Yield soybeans® - Monsanto), MON89788 (Roundup Ready2Yield®, RR2Y® - Monsanto), MON87708 (Monsanto), 40-3-2 (Roundup Ready®, RR1® - Monsanto), MON87701 (Monsanto), DAS-68416 (Enlist Weed Control System® - Dow), DP356043 (Optimum GAT® - Pioneer), A5547-127 (LibertyLink soybean® - Bayercropscience), A2704-12 (Bayercropscience), GU262 (Bayercropscience), W62 W98 (Bayercropscience), CRV127 (Cultivance® - BASF / EMBRAPA) SYHT0H2 (documento WO 2012/082548).

Ejemplos de eventos transgénicos de maíz incluyen T25 (LibertyLink®, LL® - Bayerscropscience),

DHT-1 (Dow), TC1507 (Herculex I® - Dow), DAS59122-7 (Herculex RW® - Dow), TC1507 + DAS59122-7 - Herculex Xtra® - Dow), TC1507 x DAS-59122-7 x NK603 (Herculex Xtra + RR® - Dow), TC1507 x DAS-59122 x MON88017 x MON89034 (Genuity Smartstax corn®, Genuity Smartstax RIB complete® - Monsanto / Dow), MON89034 x NK603 (Genuity VT double PRO® - Monsanto), MON89034 + MON88017 (Genuity VT Triple PRO® - Monsanto), NK603 (Roundup Ready 2®, RR2® - Monsanto), MON810 (YieldGard BT®, Yieldgard cornborer® - Monsanto), MON810 x NK603 (YieldGard cornborer RR Corn 2® - Monasnto), MON810 x MON863 (YieldGard Plus® - Monsanto), MON863 x MON810 x NK603 (YieldGard Plus + RR Corn2® / YieldGard RR Maize® - Monsanto), MON863 x NK603 (YieldGard Rotworm + RR Corn 2® - Monsanto), MON863 (YieldBard RW® - Monsanto), MON89034 (YieldGard RW® - Monsanto), MON88017 (YieldGard VT RW® - Monsanto), MON810 + MON88017 (YieldGard VT Triple® - Monsanto), MON88017 + MON89034 (YieldGard VT Triple Pro® - Monsanto), Bt11 + MIR604 + GA21 (Agrisure 3000® - Syngenta), Bt11 + TC1507 + MIR604 + 5307 + GA21 (Syngenta), Bt11 + TC1507 + MIR604 + DAS59122 + GA21 (Agrisure 3122® - Syngenta), BT11 (Agrisure CB® - Syngenta), GA21 (Agrisure GT® - Syngenta), MIR604 (Agrisure RW® - Syngenta), Bt11 + MIR162 (Agrisure TL VIP® - Syngenta), BT11 + MIR162 + GA21 (Agrisure Viptra 3110® - Syngenta), BT11 + MIR162 + MIR604 (Agrisure TM 3100® - Syngenta), Event3272 + BT11 + MIR604 + GA21 (Syngenta), BT11 + MIR1692 + MIR604 + GA21 (Agrisure Viptera 3111® - Syngenta), BT11 + MIR 162 + TC1507 + GA21 (Agrisure Viptera 3220® - Syngenta), BT11 + MIR162 + TC1507 + MIR604 + 5307 + GA21 (Agrisure Viptera 3222® - Syngenta), MIR162 (Syngenta), BT11 + GA21 + MIR162 + MIR604 + 5307 (Syngenta), 5307 (Syngenta).

Las plantas resistentes a herbicidas (plantas cultivadas de manera convencional para tolerancia a herbicidas) que pueden mencionarse incluyen las variedades vendidas con el nombre Clearfield(®) (por ejemplo, maíz).

Estas afirmaciones también son de aplicación a variedades de cultivo de plantas que tienen estos rasgos genéticos o rasgos genéticos aún por desarrollar, que las variedades de cultivo de plantas desarrollarán y/o que se comercializarán en el futuro.

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

La invención, por lo tanto, también proporciona una composición de fertilizante que comprende un fertilizante y un compuesto de la invención.

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

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

El compuesto de fórmula (I) puede ser el único ingrediente activo de la composición o se puede mezclar con uno o más ingredientes activos adicionales, tal como un plaguicida, p. ej., un insecticida, fungicida o herbicida, o un sinérgida o regulador del crecimiento de plantas cuando sea apropiado. Un ingrediente activo adicional puede proporcionar una composición que tenga un espectro de actividades más amplio o una persistencia incrementada en un lugar; sinergizar la actividad o complementar la actividad (por ejemplo, aumentando la velocidad del efecto o superando la repelencia) del compuesto de fórmula (I); o ayudar a superar o prevenir el desarrollo de resistencia a componentes individuales. El ingrediente activo adicional particular dependerá de la utilidad pretendida de la composición. Ejemplos de plaguicidas adecuados incluyen los siguientes:

a) Piretroides, tales como permetrina, cipermetrina, fenvalerato, esfenvalerato, deltametrina, cihalotrina (en particular, lambda-cihalotrina y gamma cihalotrina), bifentrina, fenpropatrina, ciflutrina, teflutrina, piretroides seguros para los peces (por ejemplo, etofenprox), piretrina natural, tetrametrina, S-bioaletrina, fenflutrina, praletrina,

acrinatirina, etofenprox o carboxilato de 5-bencil-3-furilmetil-(E)-(1R,3S)-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenmetil)ciclopropano;

b) Organofosfatos, tales como profenofos, sulprofos, acefato, metil paratión, azinfos-metilo, demeton-s-metilo, heptenofos, tiometón, fenamifos, monocrotofos, monofotofos, profenofos, triazofos, metamidofos, dimetoato, fosfamidon, maltion, clorpirifos, fosalona, terbufos, fensulfotión, fonofos, forato, foxim, pirimifos-metilo, pirimifos-etilo, fenitrotión, fostiazato o diazinón;

c) Carbamatos (incluidos los carbamatos de arilo), tales como pirimicarb, triazamato, cloetocarb, carbofuran, furatiocarb, etiofencarb, aldicarb, tiofurox, carbosulfan, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, metomilo u oxamilo;

d) Benzoilureas, tales como diflubenzuron, triflumuron, hexaflumuron, flufenoxuron, diafentiuron, lufeneron, novaluron, noviflumuron o clorfluazuron;

e) Compuestos orgánicos de estaño, tales como cihexatina, óxido de fenbutatina o azociclotina;

f) Pirazoles, tales como tebufenpirad, tolfenpirad, etiprol, piriprol, fipronilo y fenpiroximato;

g) Macrólidos, tales como avermectinas o milbemicinas, por ejemplo abamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina, espinosad, azadiractina, milbemectina, lepimectina o spinetoram;

h) Hormonas o feromonas;

i) Compuestos organoclorados, tales como endosulfán (en particular, alfa-endosulfán), hexacloruro de benceno, DDT, clordano o dieldrina;

j) Amidinas, tales como clordimeform o amitraz;

k) Agentes fumigantes, tales como cloropicrina, dicloropropano, bromuro de metilo o metam;

l) Compuestos neonicotinoides, tales como imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid, nitenpiram, dinotefuran, tiametoxam, clotianidina o nitiazina;

m) Diacilhidracinas, tales como tebufenozida, cromafenozida o metoxifenozida;

n) Difeniléteres, tales como diofenolan o piriproxifeno;

o) Ureas, tales como indoxacarb o metaflumizona;

p) Cetoenoles, tales como espirotetramat, espirodiclofen o espiromesifen;

q) Diamidas, tales como flubendiamida, clorantraniliprol (Rynaxypyr®) o ciantraniliprol;

r) Aceites esenciales, tales como Bugoil® - (PlantImpact); o

s) Un compuesto seleccionado de buprofezina, flonicamid, acequinocil, bifenazato, cienopirafeno, ciflumetofeno, etoxazol, flometoquina, fluacripirim, fluensulfona, flufenerim, flupiradifuona, harpin, yodometano, dodecadienol, piridabeno, piridalil, pirimidifeno, flupiradifurona, 4-[(6-cloro-piridin-3-ilmetil)-(2,2-difluoro-etil)-amino]-5H-furan-2-ona (documento DE 102006015467), CAS: 915972-17-7 (documentos WO 2006129714; WO 2011/147953; WO 2011/147952), CAS: 26914-55-8 (documento WO 2007020986), clorfenapir, pimetrozina, sulfoxaflor y pirifluqinazón.

Además de las principales clases químicas de plaguicidas arriba enumerados, otros plaguicidas que tienen objetivos particulares pueden emplearse en la composición, si es apropiado para la utilidad prevista de la composición. Por ejemplo, se pueden emplear insecticidas selectivos para cultivos particulares, por ejemplo, insecticidas específicos para el barrenador (tal como cartap) o insecticidas específicos para la langosta (tal como buprofezin) para uso en el arroz. Como alternativa, también pueden incluirse insecticidas o acaricidas específicos para especies/fases de insectos particulares (por ejemplo, ovo-larvicidas acaricidas, tales como clofentezina, flubenzimina, hexitiazox o tetradifón; motilicidas acaricidas, tales como dicofol o propargita; acaricidas, tales como bromopropilato o clorobencilato; o reguladores del crecimiento, tales como hidrametilnón, cromazina, metopreno, clorfluazurón o diflubenzurón).

Ejemplos de compuestos fungicidas que pueden incluirse en la composición de la invención son (E)-*N*-metil-2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-iminoacetamida (SSF-129), 4-bromo-2-ciano-*N*,*N*-dimetil-6-trifluorometilbencimidazol-1-sulfonamida, α-[*N*-(3-cloro-2,6-xilil)-2-metoxiacetamido]-γ-butirolactona, 4-cloro-2-ciano-*N*,*N*-dimetil-5-*p*-tolilimidazol-1-sulfonamida (IKF-916, ciamidazosulfamid), 3-5-dicloro-*N*-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxopropil)-4-metilbenzamida (RH-7281, zoxamida), *N*-alil-4,5,-dimetil-2-trimetilsililtiofeno-3-carboxamida (MON65500), *N*-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxi)propionamida (AC382042), *N*-(2-metoxi-5-piridil)-

ciclopropano carboxamida, acibenzolar (CGA245704) (por ejemplo, acibenzolar-S-metilo), alanicarb, aldimorf, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxil, benomil, bentiavalicarb, biloxazol, bitertanol, bixafeno, blasticidina S, boscalid, bromuconazol, bupirimato, captafol, captán, carbendazim, clorhidrato de carbendazim, carboxina, carpropamid, carvona, CGA41396, CGA41397, quinometionato, clorotalonil, clorozolinato, clozilacón, compuestos que contienen cobre tales como oxicloruro de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre y mezcla de Bordeaux, ciclufenamid, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, debacarb, 1,1'-dióxido de disulfuro de di-2-piridilo, diclofluanid, diclomezina, diclorán, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat, diflumetorim, tiofosfato de *O*,*O*-di-*iso*-propil-*S*-bencilo, dimefluazol, dimetconazol, dimetomorf, dimetirimol, diniconazol, dinocap, ditianón, cloruro de dodecil dimetil amonio, dodemorf, dodina, doguadina, edifenfós, epoxiconazol, etirimol, etil-(Z)-*N*-bencil-*N*-([metil(metil-tioetilidenoaminooxicarbonil)amino]tio)-β-alaninato, etridiazol, famoxadona, fenamidona (RPA407213), fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid (KBR2738), fenpiclonil, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentín, hidróxido de fentín, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluopiram, fluoxastrobina, fluoroimida, fluquinconazol, flusilazol, flutolanil, flutriafol, fluxapiroxad, folpet, fuberidazol, furalaxil, furametpir, guazatina, hexaconazol, hidroxiisoxazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, ipconazol, iprobenfós, iprodiona, iprovalicarb (SZX0722), carbamato de isopropanil butilo, isoprotiolano, isopirazam, kasugamicina, kresoxim-metilo, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, mandipropamid, maneb, mefenoxam, metalaxil, mepanipirim, mepronil, metalaxil, metconazol, metiram, metiram-cinc, metominostrobina, miclobutanil, neoasozina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-*iso*propilo, nuarimol, ofurace, compuestos de organomercurio, oxadixil, oxasulfurón, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicurón, penflufén, pentiopirad, óxido de fenazina, fosetil-Al, ácidos de fósforo, ftalida, picoxistrobina (ZA1963), polioxina D, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, ácido propiónico, protioconazol, pirazofós, pirifenox, pirimetanil, piraclostrobina, piroquilona, piroxifur, pirrolnitrina, compuestos de amonio cuaternario, quinometionato, quinoxifeno, quintozeno, sedaxano, sipconazol (F-155), pentaclorofenato de sodio, espiroxamina, estreptomicina, azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, thifluzamid, 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, tiofanato-metilo, tiram, timibenconazol, tolclofós-metilo, tolilfluanid, triadimefón, triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina (CGA279202), triforina, triflumizol, triticonazol, validamicina A, vapam, vinclozolina, zineb y ziram, N-[9-(diclorometileno)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida [1072957-71-1], (2-diclorometileno-3-etil-1-metil-indan-4-il)-amida del ácido 1-metil-3-difluorometil-1H-pirazol-4-carboxílico y [2-(2,4-dicloro-fenil)-2-metoxi-1-metil-etil]-amida del ácido 1-metil-3-difluorometil-4H-pirazol-4-carboxílico.

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

Compañeros de mezcla preferidos son abamectina y/o pimetrozina.

Los compuestos de la invención pueden mezclarse con tierra, turba u otro medio de enraizamiento para la protección de plantas contra enfermedades transmitidas por las semillas, por el suelo o por hongos foliares.

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

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

Un ejemplo de un herbicida selectivo del arroz que puede incluirse es propanilo. Un ejemplo de un regulador del crecimiento de las plantas para su uso en el algodón es PIX™.

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

Para las aplicaciones en el suelo que emplean los compuestos de fórmula I en la caña de azúcar, incluidas las aplicaciones en el material de propagación de la caña de azúcar tal como los brotes, son de particular interés los

siguientes componentes que pueden acompañarlos en la mezcla: insecticidas seleccionados entre neonicotinoides, en particular tiametoxam, imidacloprid y clotianidina, sulfoxaflor, abamectina, carbofurano, teflutrina, fipronilo, etiprol, espinosad, lamda-cihalotrina, bisamidas, en particular clorantraniliprol, ciantraniliprol, flubendiamida; opcionalmente con fungicidas seleccionados de azoxistrobina, ciproconazol, tiabendazol, fluazinam, fludioxonilo, mefenoxam, sedaxano. Combinaciones particulares de interés para la caña de azúcar, particularmente en material de propagación de caña de azúcar tal como yemas, incluyen un compuesto de fórmula I con tiametoxam y abamectina, un compuesto de fórmula I con tiametoxam y ciantraniliprol, un compuesto de fórmula I con tiametoxam y clorantraniliprol. Combinaciones adicionales de particular interés para la caña de azúcar incluyen un compuesto seleccionado de las Tablas A a F + tiametoxam + abamectina + mefenoxam + fludioxonil + azoxistrobina + tiabendazol; un compuesto seleccionado de las Tablas A a F + abamectina + mefenoxam + fludioxonil + azoxistrobina + tiabendazol, un compuesto seleccionado de las Tablas A a F + tiametoxam + mefenoxam + fludioxonil + azoxistrobina + tiabendazol, un compuesto seleccionado de las Tablas A a F + tiametoxam + abamectina + mefenoxam + fludioxonil + azoxistrobina + tiabendazol, un compuesto seleccionado de las Tablas A a F + tiametoxam + abamectina + fludioxonil + azoxistrobina + tiabendazol, un compuesto seleccionado de las Tablas A a F + tiametoxam + abamectina + mefenoxam + azoxistrobina + tiabendazol, un compuesto seleccionado de las Tablas A a F + tiametoxam + abamectina + mefenoxam + fludioxonil + tiabendazol, un compuesto seleccionado de las Tablas A a F + tiametoxam + abamectina + mefenoxam + fludioxonil + azoxistrobina. A continuación hay ejemplos de proporciones.

A menos que se indique lo contrario, la proporción ponderal del compuesto de I con un principio activo adicional generalmente puede estar entre 1000: 1 y 1: 1000 En otras realizaciones, la proporción en peso de A frente a B puede estar comprendida generalmente entre 500: 1 a 1: 500, por ejemplo, entre 100: 1 a 1: 100, por ejemplo, entre 1: 50 a 50: 1, por ejemplo, entre 1: 20 a 20: 1, por ejemplo, 1:10 a 10:1, por ejemplo, 1:5 a 5:1, por ejemplo, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 2:1, 3:1, 4:1 o 5:1.

En general, mezclas de tiametoxam, imidacloprid y clotianidina son de particular interés, así como con pimetrozina y abamectina.

Composiciones de la invención incluyen las preparadas por mezcla previa antes de la aplicación, por ejemplo, como una mezcla preparada o mezcla en depósito, o por aplicación simultánea o aplicación secuencial a la planta.

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

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

Los polvos espolvoreables (PE) se pueden preparar mezclando un compuesto de la invención con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo, arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, diatomita, carbonato de calcio, tierras diatomáceas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros vehículos sólidos orgánicos e inorgánicos) y moliendo mecánicamente la mezcla hasta un polvo fino.

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

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

Los gránulos (GR) se pueden formar granulando una mezcla de un compuesto de la invención y uno o más diluyentes o vehículos sólidos en polvo, o a partir de gránulos sin tratar preformados por absorción de un compuesto de la invención (o una solución del mismo, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de batán, diatomita, tierras diatomáceas o mazorcas de maíz molidas) o adsorbiendo el compuesto de la invención (o una solución del mismo, en un agente adecuado) sobre un material central duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secando si fuera necesario. Los agentes que se emplean habitualmente para facilitar la absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como alcoholes, éteres, cetonas, ésteres y disolventes del petróleo aromáticos y alifáticos) y agentes aglutinantes (tales como acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También se pueden incluir uno o más aditivos diferentes en los gránulos (por ejemplo, un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

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

Los concentrados emulsionables (CE) o las emulsiones de aceite en agua (EAg) se pueden preparar disolviendo un compuesto de la invención en un disolvente orgánico (que contenga opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Disolventes orgánicos adecuados para su uso en EC incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una marca registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol), *N*-alquilpirrolidonas (tales como *N*-metilpirrolidona o *N*-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida del ácido graso C_8-C_{10}) e hidrocarburos clorados. Un producto de tipo EC puede emulsionar espontáneamente al añadir agua, para producir una emulsión con una estabilidad suficiente para permitir la aplicación por pulverización con un equipo adecuado. La preparación de una EAg implica obtener un compuesto de fórmula I como un líquido (si no es líquido a temperatura ambiente, puede fundirse a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70ºC) o en solución (disolviéndolo en un disolvente apropiado) y después emulsionando el líquido o solución resultante en agua que contiene uno o más AT, a alta cizalla, para producir una emulsión. Disolventes adecuados para uso en EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos adecuados que presenten una solubilidad baja en agua.

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

Los concentrados en suspensión (CS) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de la invención. Los CS se pueden preparar moliendo el compuesto de la invención sólido con un molino de bolas o de microesferas en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Se pueden incluir uno o más agentes humectantes en la composición y se puede incluir un agente de suspensión para reducir la velocidad a la que sedimentan las partículas. Como alternativa, un compuesto de la invención puede molerse en seco y añadirse a agua, que contenga agentes descritos anteriormente en este documento, para producir el producto final deseado.

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

Un compuesto de la invención puede mezclarse en estado seco con una mezcla pirotécnica para formar una composición adecuada para generar, en un espacio cerrado, un humo que contenga el compuesto.

Las suspensiones de cápsulas (SC) se pueden preparar de una manera similar a la preparación de formulaciones de EAg, pero con una fase de polimerización adicional de modo que se obtenga una dispersión acuosa de gotas de aceite, en que cada gota de aceite está encapsulada por una envoltura polimérica y contiene un compuesto de la invención y, opcionalmente, un vehículo o diluyente para el mismo. La envoltura polimérica se puede producir mediante una reacción de policondensación interfacial o mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar una liberación controlada del compuesto de la invención y se pueden usar para el tratamiento de semillas. Un compuesto de la invención también puede formularse en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta y controlada del compuesto.

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

Un compuesto de la invención también puede formularse para su uso como un tratamiento de semillas, por ejemplo, como una composición en polvo, incluyendo un polvo para tratamiento de semillas en seco (SS), un polvo soluble en agua (PS) o un polvo dispersable en agua para tratamiento en suspensión (DS), o como una composición líquida, incluyendo un concentrado fluido (CF), una solución (LS) o una suspensión de cápsulas (SC). Las preparaciones de composiciones de DS, SS, WS, FS y LS son muy similares a las de, respectivamente, composiciones de DP, SP, WP, SC y DC arriba descritas. Las composiciones para tratar semillas pueden incluir un agente para ayudar a la adhesión de la composición a la semilla (por ejemplo, un aceite mineral o una barrera formadora de película).

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

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

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

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

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

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

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

Una formulación para el revestimiento de semillas se aplica con métodos conocidos por sí mismos a las semillas, empleando la combinación de la invención y un diluyente en una forma de formulación para el revestimiento de semillas adecuada, por ejemplo, como una suspensión acuosa o en una forma de polvo seco que tenga una adherencia satisfactoria a las semillas. Dichas formulaciones para el revestimiento de semillas son conocidas en la técnica. Las formulaciones para el revestimiento de semillas pueden contener los principios activos individuales o la

combinación de principios activos en forma encapsulada, por ejemplo, como microcápsulas o cápsulas de liberación lenta. Una formulación típica de mezcla en depósito para una aplicación de tratamiento de semillas comprende de un 0,25 a un 80 %, especialmente de un 1 a un 75 %, de los ingredientes deseados y de un 99,75 a un 20 %, especialmente de un 99 a un 25 %, de un auxiliar sólido o líquido (incluyendo, por ejemplo, un disolvente tal como agua), donde los auxiliares pueden ser un tensioactivo en una cantidad de un 0 a un 40 %, especialmente de un 0,5 a un 30 %, en función de la formulación de mezcla en depósito. Una formulación típica premezclada para una aplicación de tratamiento de semillas comprende de un 0,5 a un 99,9 %, especialmente de un 1 a un 95 %, de los ingredientes deseados y de un 99,5 a un 0,1 %, especialmente de un 99 a un 5 %, de un adyuvante sólido o líquido (incluyendo, por ejemplo, un disolvente tal como agua), donde los auxiliares pueden ser un tensioactivo en una cantidad de un 0 a un 50 %, especialmente de un 0,5 a un 40 %, en función de la formulación premezclada.

Las tasas de aplicación de un tratamiento del material de propagación vegetal varían, por ejemplo, de acuerdo con el tipo de uso, tipo de cultivo, el o los compuestos y/o agentes específicos empleados, y el tipo de material de propagación vegetal. La tasa adecuada es una cantidad eficaz para proporcionar la acción deseada (tal como un control de plagas o enfermedades) y se puede determinar mediante ensayos y experimentación rutinaria de uso común para un experto en la técnica.

Generalmente, para tratamientos del suelo, las tasas de aplicación pueden variar entre 0,05 y 3 kg por hectárea (g/ha) de principios activos. Generalmente, para tratamientos de semillas, las tasas de aplicación pueden variar entre 0,5 y 1000 g de principios activos / 100 kg de semillas.

En general, las formulaciones incluyen de un 0,01 a un 90 % en peso de agente activo, de un 0 a un 20 % de tensioactivo aceptable en agricultura y de un 10 a un 99,99 % de materiales inertes y adyuvantes de formulación sólidos o líquidos, consistiendo el agente activo en al menos el compuesto de fórmula I, junto con un compuesto del componente B y opcionalmente otros agentes activos, particularmente microbiocidas, conservantes o similares. Las formas concentradas de composiciones contienen en general entre aproximadamente un 2 y un 80 %, preferiblemente entre aproximadamente un 5 y un 70 % en peso de agente activo. Las formas de aplicación de la formulación pueden contener, por ejemplo, de un 0,01 a un 20 % en peso, preferiblemente de un 0,01 a un 5 % en peso de agente activo. Aunque los productos comerciales se formularán preferiblemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

Ejemplos de formulaciones

Polvos para el tratamiento en seco de semillas	a)	b)	c)
principios 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 a fondo con los adyuvantes y la mezcla se muele a fondo en un molino adecuado, proporcionando polvos que pueden utilizarse directamente para el tratamiento de semillas.

Polvos finos	a)	b)	c)
principios activos	5 %	6 %	4 %
talco	95 %	-	-
caolín	-	94 %	-

carga mineral	-	-	96 %

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

Concentrado en suspensión

principios activos	40 %
propilenglicol	10 %
éter de polietilenglicol de nonilfenol (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 %

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. Empleando estas diluciones, las semillas se pueden tratar y proteger contra la infestación mediante pulverización, vertido o inmersión.

Concentrado fluido para el tratamiento de semillas

principios activos	40 %
propilenglicol	5 %
butanol copolímero PO/EO	2 %
Triestirenfenol 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. Empleando estas diluciones, las semillas se pueden tratar y proteger contra la infestación mediante pulverización, vertido o inmersión.

La invención se refiere además a un producto para emplear en agricultura u horticultura que comprende una cápsula en la cual hay al menos una semilla tratada con el compuesto de la invención. En otra realización, el producto comprende una cápsula en la cual hay al menos una semilla tratada o no tratada y el compuesto de la invención.

Suspensión de cápsulas de liberación lenta

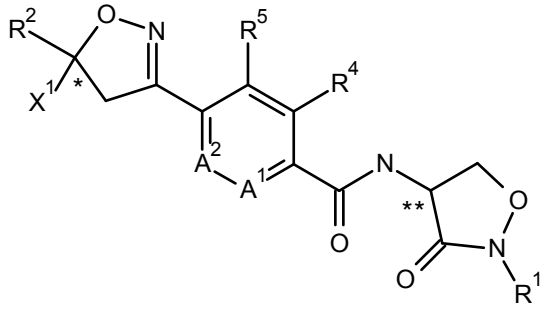
Se mezclan 28 partes del compuesto de la invención con 2 partes de un disolvente aromático y 7 partes de una mezcla de diisocianato de tolueno / polifenilisocianato de polimetileno (8:1). Esta mezcla se emulsiona en una mezcla de 1,2 partes de poli(alcohol vinílico), 0,05 partes de un antiespumante y 51,6 partes de agua hasta que se consigue el tamaño de partícula deseado. A esta emulsión se añade una mezcla de 2,8 partes de 1,6-diaminohexano en 5,3 partes de agua. La mezcla se agita 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 suspensión de cápsulas contiene un 28 % del principio activo. El diámetro medio de las cápsulas es de 8-15 micrómetros. La formulación resultante se aplica a las semillas como una suspensión acuosa con un aparato adecuado.

La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes Ejemplos no limitativos. Todas las citas se incorporan por referencia.

Ejemplos Biológicos

Tabla A

La Tabla A proporciona compuestos de fórmula (Ia) en donde X^1 y R^1 tienen las definiciones que se muestran a continuación. "Ref" son compuestos de referencia



(Ia)

	X1	R1	R2	A1	A2	R4	R5	Estereoquímica en *	Estereo-química en **
A01	3,4,5-triclorofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R/S
A02	3,5-diclorofenilo	metilo	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R/S
A03	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	S	S
A04	3,5-diclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	S	S
A05	3,5-dicloro-4-fluorofenilo	Etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R/S
A06	3,5-diclorofenilo	2,2-difluoro-etil-	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R/S
A08	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoroet	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R/S

		il-							
A09	3,5-diclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R/S
A10	3-bromo-5-clorofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A11	3-cloro-5-bromofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R
A12	3-cloro-5-trifluorometil-fenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R
A14	3,5-diclorofenilo	2,2-difluoro-etil-	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R
A15	3,5-trifluorometil-4-clorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A16	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R
A17	3,5-diclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R
A18	3,5-dicloro-4-fluorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R
A19	3,4,5-triclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R
A20	3,5-dicloro-4-fluorofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R
A21	3,4,5-triclorofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R
A22	3-cloro-5-fluorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A23	3,4,5-triclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A24	3,4,5-triclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	Cl	H	S	R
A25	3,5-diclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	Br	H	S	R
A26	3,4,5-triclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	Br	H	S	R
A27	3,5-diclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CF3	H	S	R

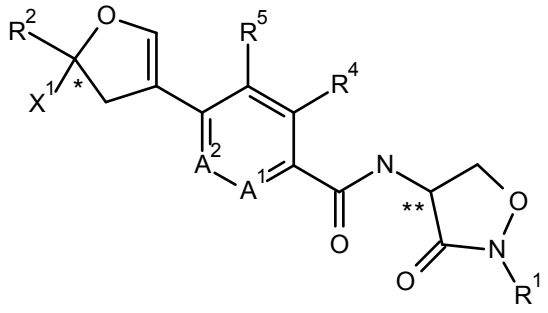
A28	3,4,5-triclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CF3	H	S	R
A29	3-trifluorometilfenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R
A30	3-Cloro,5-trifluorometilfenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH=CH-CH=CH		S	R
A31	3,5-dicloro-4-fluorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	Cl	H	S	R
A32	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoro-butilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A33	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoro-propil-	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A34	3-cloro-5-trifluorometil-fenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A35	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH=CH-CH=CH		R/S	R
A36	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	Br	H	R/S	R
A37	3-bromo-5-clorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A38	3-cloro-5-trifluorometil-fenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A39	3,5-diclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH=CH-CH=CH		R/S	R
A40	3,5-diclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	Br	H	R/S	R
A41	3,5-diclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A42 ref	3,5-diclorofenilo	ciclobutilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A43	3,5-diclorofenilo	butilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A44	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R

A45	3,5-diclorofenilo	metilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A46	3,5-diclorofenilo	2,2-difluoro-etil-	CF3	CH	CH	CH3	H	S	S
A47	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R/S
A48	3,5-diclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R/S
A49	3-cloro-5-bromofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	R	R
A50	3-cloro-5-bromofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	S	R
A51	3-cloro-5-bromofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R	R
A52	3-cloro-5-trifluorometil-fenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R	R
A53	3,5-dicloro-4-fluorofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	R	R
A54	3,4,5-triclorofenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	R	R
A55	3,5-dicloro-4-fluorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A56	3,5-dicloro-4-bromofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A57	3,5-dicloro-fenilo	metilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	S
A58	3,5-dicloro-fenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	S
A59	3,5-dicloro-fenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF2Cl	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A60	3,5-dicloro-fenilo	etilo	CF2Cl	CH	CH	CH3	H	R/S	R
A61	3,5-dicloro-fenilo	2,2,2-trifluoroet	CF3	N	CH	H	H	R/S	R

ref		ilo							
A62 ref	3,5-dicloro-fenilo	etilo	CF3	N	CH	H	H	R/S	R
A63 ref	3,5-dicloro-fenilo	2,2,2-trifluoroetilo	CF3	CH	N	CH3	H	R/S	R
A64 ref	3,5-dicloro-fenilo	etilo	CF3	CH	N	CH3	H	R/S	R

Tabla B - compuestos de referencia

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

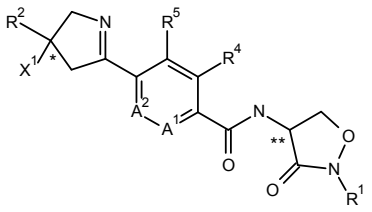


(Ib)

	X1	R1	R2	A1	A2	R4	R5	Estereoquímica en *	Estereo-química en **
B1	3,5-dicloro-fenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
B2	3,5-dicloro-fenilo	2,2,2-trifluoroetil-	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R

Tabla C - compuestos de referencia

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

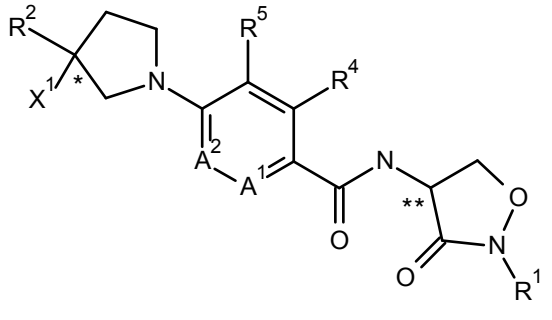


(Ic)

	X1	R1	R2	A1	A2	R4	R5	Estereoquímica en *	Estereo-química en **
C1	3,5-dicloro-fenilo	2,2,2-trifluoroetilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R	R
C2	3,5-dicloro-fenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R	R
C3	3,4,5-triclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
C4	3,5-dicloro-fenilo	2,2,2-trifluorobutilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
C5	3,5-dicloro-fenilo	2,2,2-trifluoropropilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
C6	3,4,5-triclorofenilo	2,2,2-trifluoroetilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
C7	3,5-dicloro-fenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R

Tabla D - compuestos de referencia

La Tabla D proporciona compuestos de fórmula (Id), donde X^1 y R^1 tienen las definiciones que se muestran a continuación.



(Id)

	X1	R1	R2	A1	A2	R4	R5	Estereoquímica en *	Estereo-química en **
D1	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoroetilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R

D2	3,5-diclorofenilo	etilo	CF3	CH	CH	CH3	H	R/S	R
D3	3,5-diclorofenilo	2,2,2-trifluoroetilo	CF3	CH	N	CH3	H	R/S	R

R/S indica una mezcla racémica.

Agriotes sp. (gusanos de elatéridos)

Se preparan vasos de precipitados de plástico con 100 ml de tierra empapada. Después de ello, se mezclan 12,5 ml de solución del compuesto en cada vaso de precipitados de plástico y se añaden tres plántulas de maíz. El mismo día, se colocan cinco gusanos de elatéridos en cada vaso de precipitados de plástico y estos se cubren con una tapa. Catorce días después del tratamiento, se evalúa el número de gusanos de elatéridos muertos y moribundos. Los gusanos de elatéridos se evalúan como moribundos si no pueden enterrarse en la tierra en una hora después de haberse puesto sobre la superficie de tierra.

	Tasa de aplicación / ppm	**% de moribundos y muertos**
A17	12,5	100
	3	100
	0,8	100
A9	12,5	100
	3	75
	0,8	50
A16	12,5	100
	3	100
	0,8	100

Agriotes sp. (gusanos de elatéridos)

Se siembran semillas de maíz tratadas en una maceta de 350 ml llena de tierra. Una semana después de la siembra, las plántulas de maíz se infestan con gusanos de elatéridos. Después de un periodo de incubación de 14 días se cuentan las larvas sanas y las afectadas (intoxicadas, moribundas, muertas).

Compuesto usado para tratar las	**Tasa de aplicación:**	**% de mortalidad y de moribundos/intoxicados**

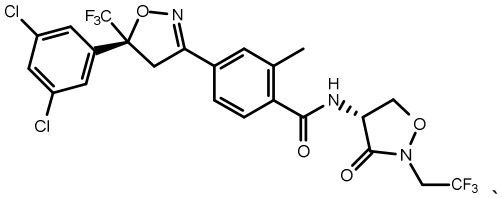
semillas	mg/semilla	
A17	1	80
A9	1	25
A16	1	100
A8	1	100

Para la evaluación como tratamiento de semillas, se plantan 6 semillas tratadas a 0,5 cm de profundidad en la tierra. Se usa exactamente la misma configuración que con el tratamiento en el surco descrito anteriormente, excepto en que no se aplica solución en pulverización. Para el tratamiento de semillas, se replica el control cinco veces sin revestimiento de las semillas.

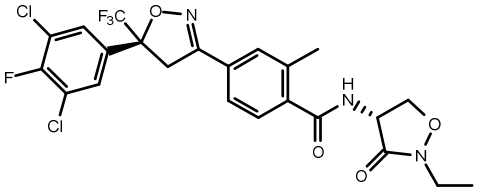
Como se usan seis semillas por réplica, la cantidad total de principio activo aplicado en el surco es seis veces la tasa por semillas en el ensayo de tratamiento de semillas. De esa manera, la cantidad total de principio activo usado en ambos sistemas de ensayo se ajusta para que sea directamente comparable.

Los resultados muestran que la potencia es significativamente mayor cuando el principio activo se aplica en el surco en comparación con el tratamiento de semillas.

Compuesto	**Tasa de aplicación / mg de AI por semilla**	**Reducción en los daños de la planta en comparación con el control (aplicación en el surco) / %**	**Reducción en los daños de la planta en comparación con el control (tratamiento de semillas) / %**
Compuesto 1	0,5	95	50
	0,1	67	25
Compuesto 2	0,5	91	75
	0,1	95	35



Compuesto 1



Compuesto 2

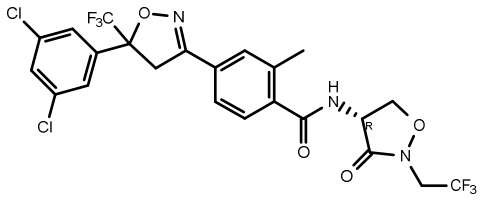
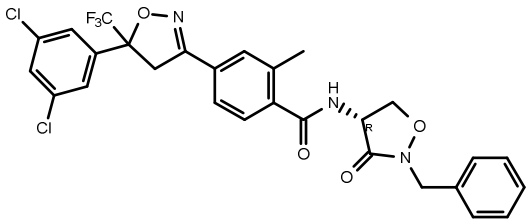
Ejemplos Comparativos

Agriotes sp. (gusanos de elatéridos)

Se preparan vasos de precipitados de plástico con 100 ml de tierra empapada. Después de ello, se mezclan 12,5 ml de solución del compuesto en cada vaso de precipitados de plástico y se añaden tres plántulas de maíz. El mismo día, se colocan cinco gusanos de elatéridos en cada vaso de precipitados de plástico y estos se cubren con una tapa. Catorce días después del tratamiento, se evalúa el número de gusanos de elatéridos muertos y moribundos. Los gusanos de elatéridos se evalúan como moribundos si no pueden enterrarse en la tierra en una hora después de haberse puesto sobre la superficie de tierra.

Los resultados muestran que los compuestos de la invención son significativamente más activos contra gusanos de elatéridos que compuestos estructuralmente similares.

Tabla Comparativa 1

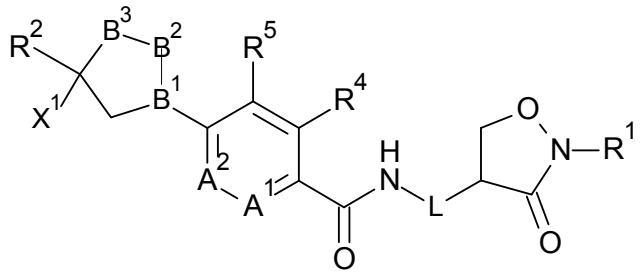
Compuesto de la invención	Compuesto de referencia
	

Compuesto	**Ensayo**	**Tasa de aplicación / ppm**	**Control / %**
Compuesto de la invención	*Agriotes* sp. (gusanos de elatéridos)	12,5	100
		3	100
		0,8	100
Compuesto de referencia	*Agriotes* sp. (gusanos de elatéridos)	12,5	0
		3	0
		0,8	0

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

REIVINDICACIONES

1. Un método de control y/o prevención de gusanos de elatéridos en plantas útiles, que comprende aplicar al emplazamiento de la planta útil o tratar el material de propagación vegetal de la misma con un compuesto de fórmula I



(I)

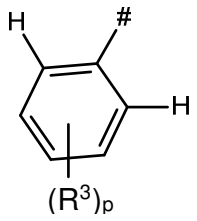
en la que

$-B^1-B^2-B^3-$ es -C=N-O-;

L es un enlace directo o metileno;

A^1 y A^2 son C-H, o uno de A^1 y A^2 es C-H y el otro es N;

X^1 es un grupo X



(X)

R^1 es alquilo C_1-C_4 o haloalquilo C_1-C_4;

R^2 es clorodifluorometilo o trifluorometilo;

cada R^3 es independientemente bromo, cloro, fluoro o trifluorometilo

R^4 es hidrógeno, halógeno, metilo, halometilo o ciano;

R^5 es hidrógeno;

o R^4 y R^5 juntos forman un grupo 1,3-butadieno de puenteo;

p es 2 o 3;

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto de fórmula I se aplica directamente al suelo.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el compuesto de fórmula I se aplica al suelo por tratamiento de una semilla con un compuesto de fórmula I.

4. Un método que comprende aplicar un compuesto de fórmula I como se define en la reivindicación 1 al emplazamiento de plantas de maíz mediante aplicación directa al suelo.

5. Un método que comprende aplicar un compuesto de fórmula I como se define en la reivindicación 1 a un campo de plantas de maíz antes, durante o después de la siembra, y donde la aplicación del compuesto de fórmula I comprende aplicar el compuesto de fórmula I directamente al suelo.

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, donde el compuesto de fórmula I se aplica en el surco.

7. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde A^1 y A^2 son C-H, R^2 es trifluorometilo, y R^5 es hidrógeno.

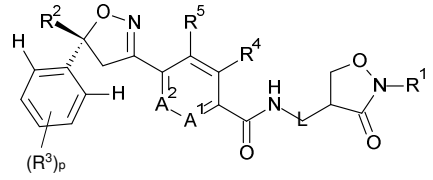
8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde A^1 y A^2 son C-H, R^2 es trifluorometilo, R^4 es metilo, R^5 es hidrógeno, cada R^3 es cloro, p es 2.

9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde R^1 es metilo, etilo, propilo, butilo, trifluoroetilo, difluoroetilo.

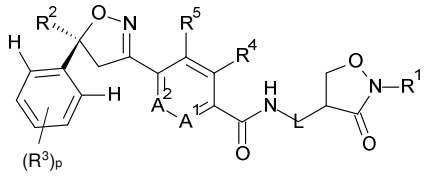
10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde R^1 es etilo o trifluoroetilo.

11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde X^1 es 3,5-dicloro-fenilo, 3,5-dicloro-4-fluorofenil-, 3,4,5-triclorofenil- o 3,5-bis(trifluorometil)fenilo.

12. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el compuesto de fórmula I es una mezcla de compuestos I* y I**



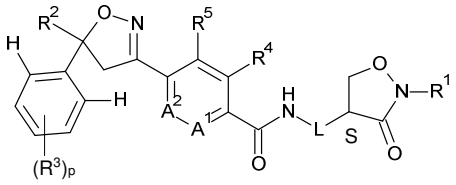
(I*)



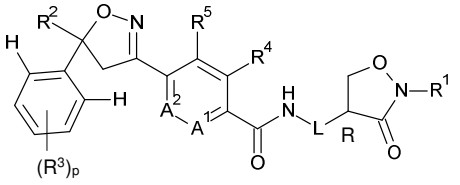
(I**)

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

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



(I')



(I'')

(S = estereoquímica S, R = estereoquímica R)

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