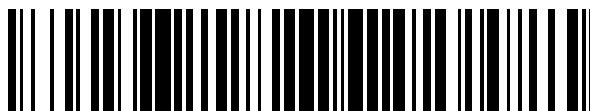


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 775**

51 Int. Cl.:

C07D 213/74 (2006.01)

C07D 401/04 (2006.01)

C07D 417/04 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.07.2016 PCT/EP2016/065655**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2017 WO17005673**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2016 E 16733989 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 3319943**

54 Título: **Heterociclos que contienen nitrógeno como pesticidas**

30 Prioridad:

06.07.2015 EP 15175448

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2020

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**JESCHKE, PETER;
GUTBROD, OLIVER;
FISCHER, REINER;
HELLWEGE, ELKE;
LÖSEL, PETER;
MALSAM, OLGA;
EILMUS, SASCHA;
ILG, KERSTIN;
PORTZ, DANIELA;
GÖRGENS, ULRICH y
LISHCHYNSKYI, ANTON**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

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

ES 2 744 775 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

Heterociclos que contienen nitrógeno como pesticidas

La presente invención se refiere a nuevos compuestos heterocíclicos, a procedimientos e intermedios para su preparación y a su uso para combatir plagas animales.

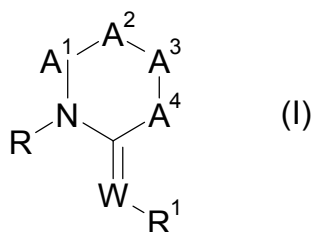
5 En el documento DE 10024938 A1 se describe la preparación de feniliminoazinas, que tienen una eficacia herbicida.

En el documento US 2007/0259924 A1 se describen imidazoles que contienen un fragmento de *N*-[1-aril-2(1*H*)-piridiniliden]-cianamida como inhibidores del factor Xa.

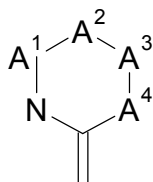
10 Los productos fitosanitarios, entre los cuales se incluyen los pesticidas, deben satisfacer muchas exigencias, por ejemplo en relación con altura, duración y amplitud de su acción y su potencial uso. Cuestiones en cuanto a toxicidad, a combinación con otras sustancias activas o coadyuvantes de formulación desempeñan un papel importante, así como la pregunta en cuanto a la aplicación que se va a administrar para la síntesis de una sustancia activa. Además pueden aparecer resistencias. Por todas estas razones, la búsqueda de nuevos productos fitosanitarios no puede considerarse por concluida y existe una necesidad constante de nuevos compuestos con respecto a los compuestos conocidos, al menos en lo referido a propiedades mejoradas en aspectos individuales.

15 El objetivo de la presente invención es proporcionar compuestos mediante los cuales el espectro de los pesticidas se amplía bajo varios aspectos.

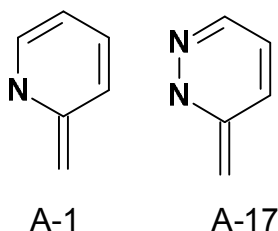
El objetivo, así como otros objetivos no mencionados explícitamente que se derivan o se infieren de las circunstancias descritas en el presente documento, se soluciona con los compuestos de la fórmula (I)



20 en la que la unidad estructural de la fórmula

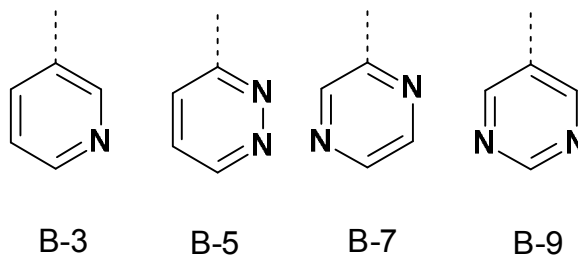


representa un radical A de la serie



cuyos radicales m portan sustituyentes X,

- 25 X representa un radical de la serie flúor, cloro, bromo o yodo, ciano, metilo, etilo, trifluorometilo y difluorometilo,
- m representa un número de la serie 0, 1 y 2,
- R representa un radical de la serie

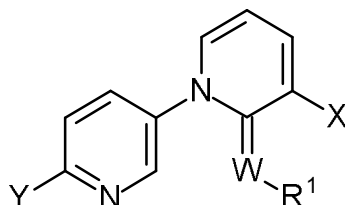


cuyos radicales n portan sustituyentes Y y la línea punteada representa el enlace al átomo de nitrógeno en el radical A,

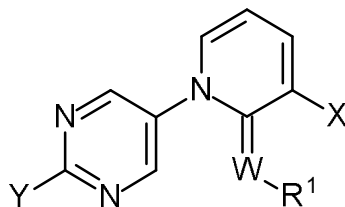
- 5 Y representa un radical de la serie flúor, cloro, bromo o yodo, ciano, metilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, difluoroclorometilo, difluorobromometilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, pentafluoroetilo, difluorometilo, trifluorometoxi, difluorometiltio, trifluorometiltio, difluorometilsulfinilo, trifluorometilsulfinilo, difluorometilsulfonilo, trifluorometilsulfonilo, N-triazolilo y N-pirazolilo, que opcionalmente está sustituido por un sustituyente de la serie flúor, cloro, yodo, ciano, difluorometilo, trifluorometilo, difluorometoxi, trifluorometoxi y metiltio,
- 10 n representa un número de la serie 0, 1 y 2,
- W representa N (nitrógeno) y
- R¹ representa ciano.

15 Las definiciones generales de radicales o las explicaciones en intervalos de preferencia arriba mencionadas se aplican a los productos finales (también para los compuestos de las fórmulas (I-Aa) a (I-Oa) y (I-P-1) a (I-P-12) que figuran más adelante) y correspondientemente a los productos de partida e intermedios. Estas definiciones de los radicales pueden combinarse arbitrariamente entre sí, es decir incluso entre los respectivos intervalos de preferencia.

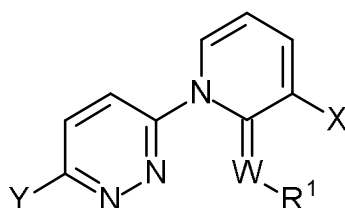
En una forma de realización preferente, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Aa)



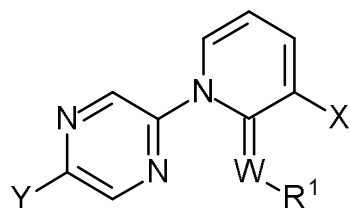
20 En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Ba)



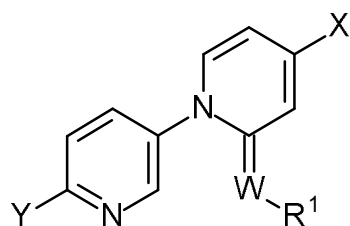
En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Ca)



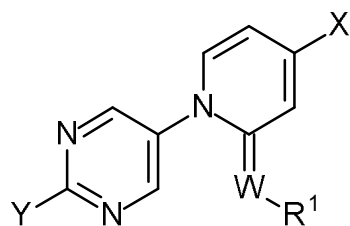
En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Ea)



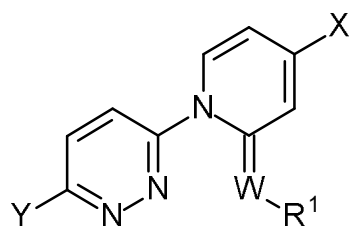
En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Ab)



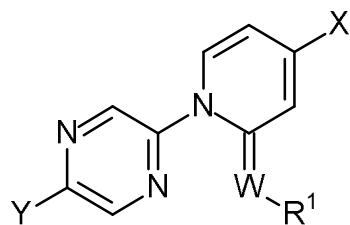
5 En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Bb)



En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Cb)

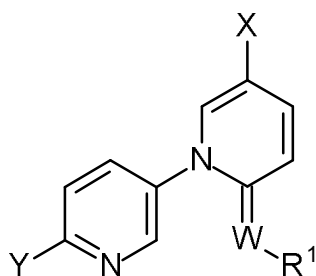


En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Eb)

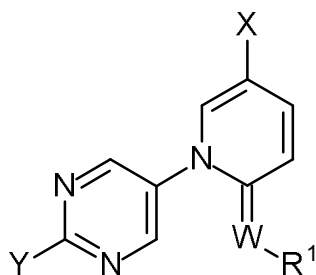


10

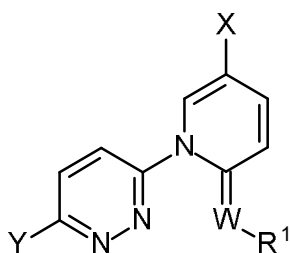
En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Ac)



En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Bc)

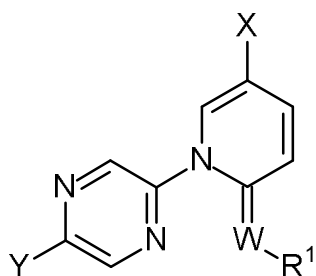


En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Cc)

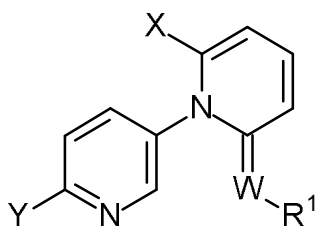


5

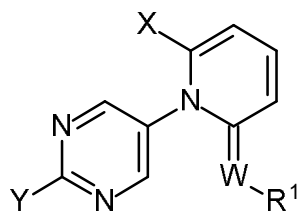
En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Ec)



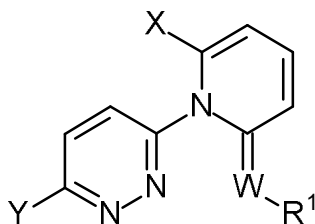
En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Ad)



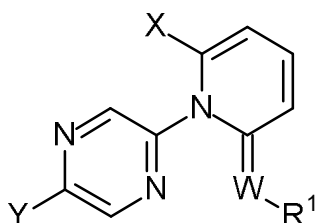
10 En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Bd)



En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Cd)

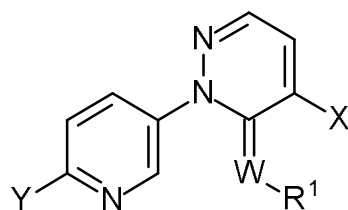


En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Ed)

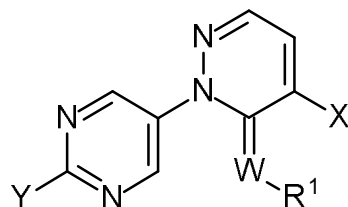


5

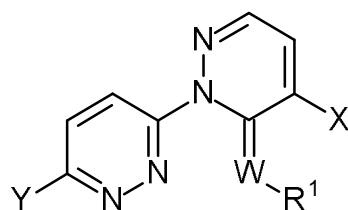
En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Fa)



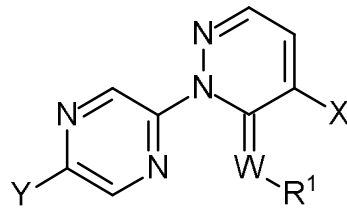
En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Ga)



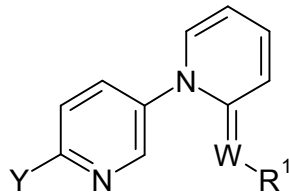
10 En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-Ha)



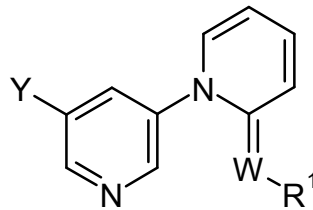
En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-la)



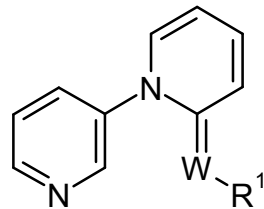
En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-P-1)



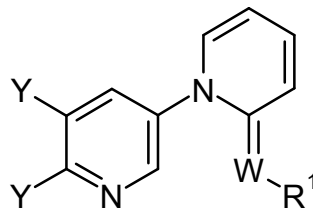
5 En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-P-2)



En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-P-3)

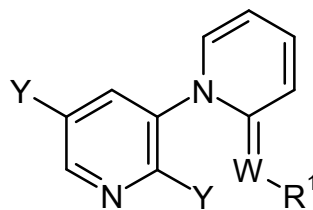


En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-P-4)

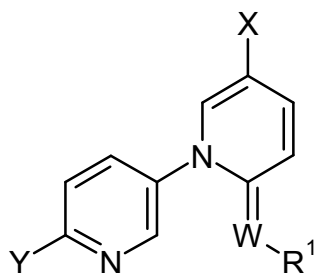


10

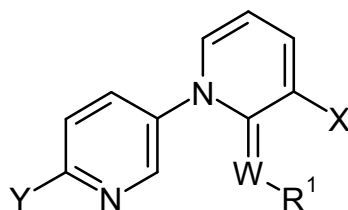
En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-P-5)



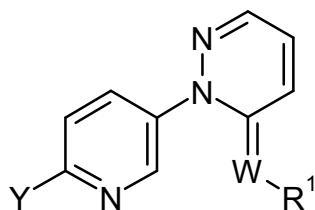
En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-P-6)



En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-P-7)

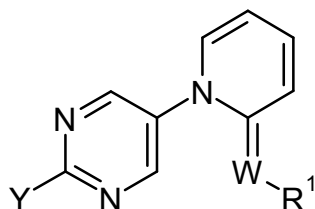


En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-P-8)

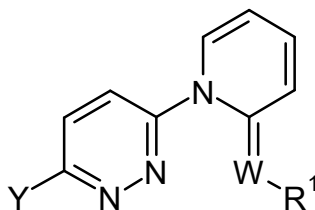


5

En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-P-10)



En una forma de realización preferente adicional, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I-P-11)



10 En las fórmulas indicadas anteriormente, las variables W, X, Y y R¹ tienen los significados mencionados anteriormente.

Los compuestos de la fórmula (I) según la invención y sus sales de adición de ácido y complejos de sales metálicas tienen una buena eficacia, especialmente para controlar plagas animales, incluyendo artrópodos y especialmente insectos.

15 Se pueden mencionar como sales adecuadas de los compuestos de la fórmula (I) las sales no tóxicas convencionales, es decir, sales con bases apropiadas y sales con ácidos añadidos. Se pueden mencionar preferentemente sales con bases inorgánicas, tales como sales de metales alcalinos, por ejemplo sales de sodio, sales de potasio o sales de cesio, alcalinotérreas, por ejemplo sales de calcio o sales de amonio, sales de amonio, sales con bases orgánicas así como con aminas inorgánicas, por ejemplo sales de trietilamonio, sales de

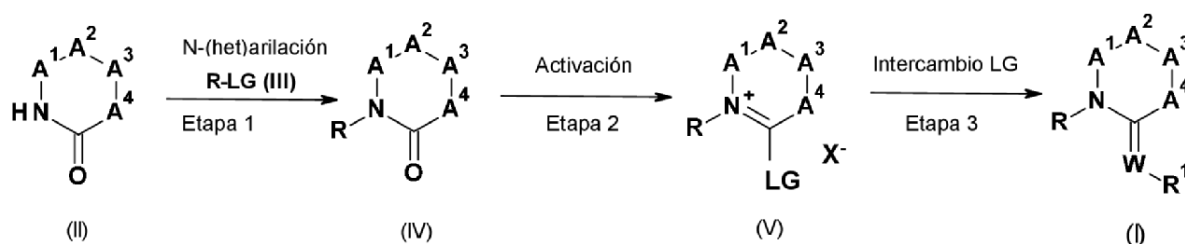
5 diciclohexilamonio, sales de *N,N'*-dibenciletilendiamonio, sales de piridinio, sales de picolinio o sales de etanolamonio, sales con ácidos inorgánicos, por ejemplo clorhidratos, bromhidratos, dihidrosulfatos, trihidrosulfatos, o fosfato, sales con ácidos carboxílicos orgánicos o ácidos sulfónicos orgánicos, por ejemplo formiatos, acetatos, trifluoroacetatos, maleatos, tartratos, metanosulfonatos, bencenosulfonatos o *para*-toluenosulfonatos, sales con aminoácidos básicos, por ejemplo arginatos, aspartatos o glutamatos y similares.

Además se encontró que los compuestos de la fórmula (I) se pueden preparar por los procedimientos descritos a continuación.

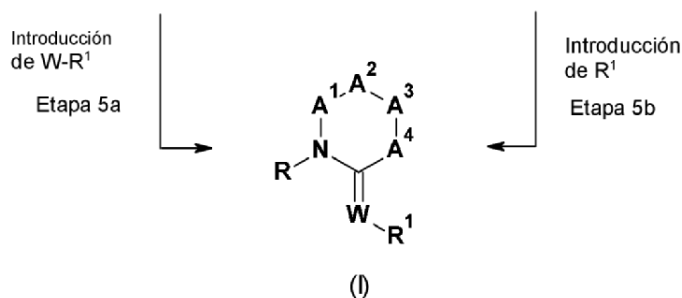
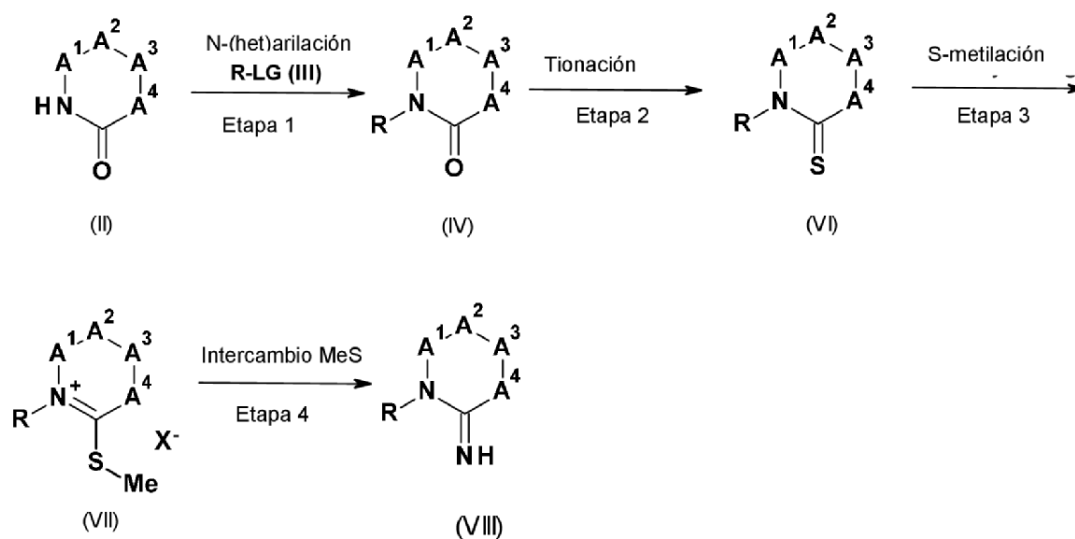
10 Los compuestos de la fórmula (I), en los que la unidad estructural de la fórmula mencionada anteriormente es un radical A-1, por ejemplo para 2(1*H*)-piridinilideno (p.ej. A¹, A², A³, A⁴ = CH) opcionalmente sustituido, que está sustituido en la posición *N* con un radical R, se pueden preparar por ejemplo según el esquema de reacción I por el procedimiento A-C.

Esquema de reacción I

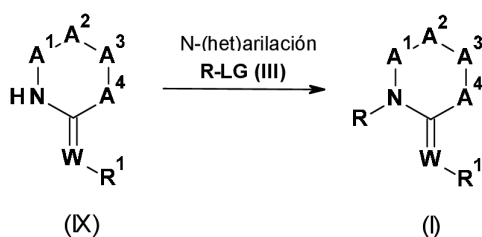
Procedimiento A



Procedimiento B



Procedimiento C



En el esquema de reacción I, A¹, A², A³, A⁴, R, R¹ y W tienen los significados mencionados anteriormente.

Por ejemplo, los compuestos de la fórmula (I), en los que la unidad estructural de la fórmula mencionada anteriormente es un radical A-1, por ejemplo para 2(1*H*)-piridinilideno (p.ej. A¹, A², A³, A⁴ = CH) opcionalmente sustituido, se pueden obtener de los compuestos de la fórmula (II).

Procedimiento A

Según el procedimiento A, los compuestos de la fórmula (II) por medio de una reacción *N*-alquilación con los heterociclos halogenados o compuestos aromáticos correspondientes de la fórmula (III), en presencia de catalizadores y coadyuvantes de reacción básicos, se pueden transformar en una primera etapa de reacción en compuestos de la fórmula (IV), que en una segunda etapa de reacción, en presencia de un agente de halogenación adecuado, por ejemplo cloruro de fosforilo, reaccionan bajo formación de los compuestos activados (V), dando en una tercera etapa de reacción los compuestos de la fórmula (I), teniendo A¹, A², A³, A⁴, R y W el significado mencionado anteriormente y R¹ representa ciano y W representa nitrógeno (es decir =W-R¹ representa el grupo =N-CN).

Si en el procedimiento A para la preparación de los compuestos de la fórmula (I) según el procedimiento A se utiliza como compuesto de la fórmula (II) la 2(1*H*)-piridinona (A¹, A², A³, A⁴ = CH) y como compuesto de la fórmula (III) la 5-bromo-2-trifluorometilpiridina (R = 6-trifluorometil-piridin-3-il; LG = Br), se forma inicialmente 6'-trifluorometil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-ona (R = 6-trifluorometil-piridin-3-ilo; A¹, A², A³, A⁴ = CH) de la fórmula (IV). La activación posterior (etapa 2) por medio de cloruro de fosforilo conduce al cloruro de 2-cloro-1-(6-trifluorometil-piridin-3-il)-piridinio (V), que en la tercera etapa de reacción reacciona, por ejemplo con cianamida, para dar la [1-[6-trifluorometil-piridin-3-il]-2(1*H*)-piridinilideno]-cianamida (R = 6-trifluorometil-piridin-3-il; A¹, A², A³, A⁴ = CH; W = N, R¹ = CN) de la fórmula (I) (véase p.ej. ejemplos de preparación 1, 13-15 y 18-23 en la tabla 3).

De acuerdo con la invención la activación (etapa 2) también puede efectuarse con otros haluros de ácido, por ejemplo con bromuro de fosforilo. En este caso, se forman los correspondientes bromuros de piridinio (V) sustituidos, que en la tercera etapa de reacción se pueden transformar, por ejemplo con cianamida, en los compuestos de la fórmula (I) (véase p.ej. ejemplo de preparación 2, etapa 2).

También es posible, usar en el procedimiento A para la preparación de los compuestos de la fórmula (I) como compuesto de la fórmula (II) la 2(1*H*)-piridinona (A¹, A², A³, A⁴ = CH) y como compuesto de la fórmula (III) por ejemplo ácido 6-metil-3-piridinil-borónico (R = 6-metil-piridin-3-ilo; LG = B(OH)₂). En este caso surge como compuesto de la fórmula (IV) la 1-(6-metil-3-piridinil-2(1*H*)-piridona (R = 6-metil-piridin-3-il; A¹, A², A³, A⁴ = CH) (véase p.ej. ejemplo de preparación para acoplamiento de ácido borónico: (IV-3) mediante la variante B así como (IV-12), (IV-14)-(IV-16) y (IV-22).

Los compuestos de la fórmula (II) son conocidos en parte y se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo 2(1*H*)-piridinona (A¹, A², A³, A⁴ = CH), 5-fluoro-2(1*H*)-piridinona (A¹, A³, A⁴ = CH; A² = C-F), 5-trifluorometil-2(1*H*)-piridinona (A¹, A³, A⁴ = CH; A² = C-CF₃), 4-fluoro-2(1*H*)-piridinona (A¹, A², A⁴ = CH; A³ = C-F), 4-trifluorometil-2(1*H*)-piridinona (A¹, A², A⁴ = CH; A³ = C-CF₃) [véase A-1]; 5,6-dihidro-2(1*H*)-piridona (A¹, A² = CH₂, A³, A⁴ = CH) [véase A-2]; 3,6-dihidro-2(1*H*)-piridona (A¹, A⁴ = CH₂, A², A³ = CH) [véase A-3]; 3,4-dihidro-2(1*H*)-piridona (A¹, A² = C-H, A³, A⁴ = CH₂) [véase A-4]; 2*H*-1,4-tiazin-3(4*H*)-ona (A¹, A² = CH, A³ = S, A⁴ = CH₂) [véase A-8]; 2,3-dihidro-4*H*-1,3-oxazin-4-ona (A¹ = CH₂, A² = O, A³, A⁴ = C-H) [véase A-9]; 3,4-dihidro-2(1*H*)-pirimidinona (A¹, A² = CH, A³ = CH₂, A⁴ = NH) [véase A-13]; 2(1*H*)-pirazinona (A¹, A², A⁴ = CH, A³ = N) [véase A-14]; 4(3*H*)-pirimidinona (A¹, A³, A⁴ = CH, A² = N) [véase A-15]; 3(2*H*)-piridazinona (A¹ = N, A², A³, A⁴ = CH) [véase A-16] o se pueden obtener por procedimientos de preparación en principio conocidos (para 3,4-dihidro-2*H*-1,3-tiazin-2-ona (A¹ = CH₂, A², A³ = CH; A⁴ = S) (SU1253977 A1) [véase A-6]; 1,2,4-triazin-3(2*H*)-ona (A¹, A² = CH, A³, A⁴ = N) (EP35333 A2) [véase A-17]; 1,3,5-triazin-2(1*H*)-ona (A¹, A³ = CH, A², A⁴ = N) (WO 2015/042266 A1) [véase A-18]; 1,2,4-triazin-3(2*H*)-ona (A¹, A⁴ = N, A², A³ = CH) (EP35333 A2 [véase A-19]; 1,2,4-triazin-6(1*H*)-ona (A¹, A³ = N, A², A⁴ = CH) (C. W. Lindsley, M. E. Layton, Science of Synthesis 17, 357-447, 2004) [véase A-20] y 1,2,4-triazin-5(4*H*)-ona (A¹, A⁴ = CH, A², A³ = N) (A. K. Mazitova et al., Bashkirskii Khim. Zhurnal 6(4), 4-9, 1999) [véase A-22].

Los compuestos de la fórmula (III), en los que R tiene el significado mencionado anteriormente y LG representa opcionalmente un grupo saliente LG (“Leaving Group”) nucleófilo producido *in-situ*, son conocidos en parte y se encuentran disponibles comercialmente o se pueden obtener por procedimientos de preparación en principio conocidos.

5 Por ejemplo se pueden transformar los compuestos (B-1) a (B-16) con un grupo saliente (LG = B(OH)₂) adecuado o éster de ácido (hetero)arilborónico (LG = B(OR)₂) con los correspondientes compuestos de la fórmula (II) de acuerdo con procedimientos conocidos (véase Chem. Rev. 1995, 95, 2457-2483; Tetrahedron 2002, 58, 9633-9695; Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), 2ª ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2004) en presencia de catalizadores adecuados de la serie de las sales de metales de transición en compuestos de la fórmula (I).

10 Los compuestos (B-1) a (B-16) con un grupo saliente (LG = B(OH)₂) adecuado o éster de ácido (hetero)arilborónico (LG = B(OR)₂) en parte se encuentran disponibles comercialmente, son en parte conocidos o se pueden obtener por procedimientos conocidos: p.ej. 2-fenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-oxazol [(B-1), LG = B(OCMe₂)₂, WO 2010/094755]; ácido piridin-3-il-borónico [(B-2), LG = B(OH)₂, WO 2013/186089]; ácido pirazin-3-il-borónico [(B-5), LG = B(OH)₂, comercialmente en: UORSY Building blocks Library]; ácido piridazin-4-il-borónico [(B-10), LG = B(OH)₂, comercialmente en: FCH Group Reagents for Synthesis]; ácido 1,3,5-triazin-2-il-borónico [(B-11), LG = B(OH)₂, Korean Kongkae Taeho Kongbo (2011), KR 2011/079401]; 2-cloro-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-tiazol [(B-12), LG = B(OCMe₂)₂, comercialmente en: FCH Group Reagents for Synthesis]; ácido 1-(metil-1*H*-pirazol-4-il)-borónico [(B-13), LG = B(OH)₂, WO 2009/155527]; ácido (1,2-oxazol-5-il)borónico [(B-14), LG = B(OH)₂, comercialmente en: FCH Group Reagents for Synthesis]; ácido (1,3-oxazol-5-il)borónico [(B-15), LG = B(OH)₂, comercialmente en: FCH Group Reagents for Synthesis]; ácido *rac*-tetrahidro-3-furanil-borónico [(B-16), LG = B(OH)₂, comercialmente en: ABCR].

25 Los compuestos de la fórmula (IV), en los que A¹, A², A³, A⁴ y R tienen el significado mencionado anteriormente son conocidos en parte y se encuentran disponibles comercialmente (véase por ejemplo para R = 6-bromo-piridin-3-ilo (A-1; A¹-A⁴ = H, UORSY Building Blocks Library) o se pueden obtener de acuerdo a la etapa 1 del procedimiento de preparación A a partir de los compuestos de la fórmula (II) mediante *N*-(het)arilación, véase por ejemplo para R = piridin-3-ilo (A-1; A¹-A⁴ = CH) la reacción de acoplamiento catalizada con cobre de piridin-2-(1*H*)-ona con haluros de aril(hetarilo) (K. J. Filipinski *et al.*, Tetrahedron Lett. 2006, 47, 7677-7680), según el protocolo de Buchwald (Ch. S. Li, D. D. Dixon, Tetrahedron Lett. 2004, 45, 4257-4260) o de acuerdo con las condiciones mejoradas de Ullmann-Ukita-Buchwald-Li para una reacción catalizada con cobre (véase por ejemplo Po-Shih Wang *et al.*, Tetrahedron 2005, 61, 2931-2939 y los procedimientos utilizados en los ejemplos de preparación 1, 13-15 y 18-23 en la tabla 3).

35 A continuación los compuestos de la fórmula (IV) se pueden convertir de acuerdo a la etapa 2 del procedimiento de preparación A mediante reactivos de activación adecuados, por ejemplo con haluros de ácido de ácidos inorgánicos como cloruro de sulfuro, cloruro de fosforilo, pentacloruro de fósforo, bromuro de fosforilo, pentabromuro de fósforo o con haluros de ácido de ácidos orgánicos como cloruro de oxalilo en los compuestos de la fórmula (V), en los que A¹, A², A³, A⁴ y R tienen los significados mencionados anteriormente y X⁻ representa un anión haluro correspondiente, por ejemplo cloruro o bromuro, y LG representa opcionalmente un grupo saliente LG nucleófilo producido *in-situ* (véase también ejemplos de preparación 1 (LG = Cl) y 2 (LG = Br), etapa 2 respectivamente).

40 Al reemplazar el grupo saliente LG en la etapa de reacción 3, por ejemplo por cianamida, se forman los compuestos de la fórmula (I), en los que A¹, A², A³, A⁴ y R tienen los significados mencionados anteriormente y R¹ representa ciano y W representa nitrógeno (es decir =W-R¹ representa el grupo =N-CN) (véase J. A. Vega *et al.*, Tetrahedron 1999, 55, 2317-2326 y los ejemplos de preparación 1, 13-15 y 18-23 en la tabla 3).

Procedimiento B

45 Según el procedimiento B, se pueden convertir los compuestos de la fórmula (IV), en los que A¹, A², A³, A⁴ y R tienen los significados mencionados anteriormente y que se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento A (etapa 1) mencionado anteriormente, por tiónación (etapa 2) en compuestos de la fórmula (VI). La S-metilación posterior conduce entonces a compuestos de la fórmula (VII). En este caso, el grupo S-metilo como grupo saliente nucleófilo LG en la etapa 4 se puede sustituir por ejemplo por amoniaco bajo formación de los compuestos de la fórmula (VIII), en los que R¹ es hidrógeno y W es nitrógeno (es decir =W-R¹ representa el grupo =N-H). De esta forma los compuestos de la fórmula (I), en los que =W-R¹ representa el grupo =N-CN, se pueden obtener de manera simple por introducción del sustituyente R¹ = CN con bromociano o intercambiando el grupo saliente nucleófilo LG = S-metilo (SMe) con cianamida o por ejemplo con la sal de sodio de la cianamida (véase p.ej. ejemplos de preparación 1, 24 y 25).

55 Si en el procedimiento B para la preparación de los compuestos de la fórmula (I) se utiliza como compuesto de la fórmula (II) la 2(1*H*)-piridinona (A¹, A², A³, A⁴ = CH) y como compuesto de la fórmula (III) la 5-bromo-2-metil-piridina (R = 6-metil-piridin-3-ilo; LG = Br), se forma inicialmente la 6'-metil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-ona (R = 6-metil-piridin-3-ilo; A¹, A², A³, A⁴ = CH) de la fórmula (IV). La tiónación subsiguiente (etapa 2) por medio de pentasulfuro de difósforo conduce a 6'-metil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-ona de la fórmula (VI), que se S-metiliza con yoduro de metilo en una tercera etapa de reacción bajo formación de yoduro de [1-[6-metil-piridin-3-il]-2-(metiltio)-piridinio de la fórmula (VII).

A continuación el intercambio del grupo saliente nucleóforo LG = metiltio (SMe) con cianamida conduce a [1-[6-metil-piridin-3-il]-2(1*H*)-piridiniliden]cianamida de la fórmula (I) (R = 6-metil-piridin-3-il; A¹, A², A³, A⁴ = CH; W = N, R¹ = CN) (véase por ejemplo M. C. Christensen *et al.* Synthesis 1980, 5, 405-407 y ejemplo de preparación 2).

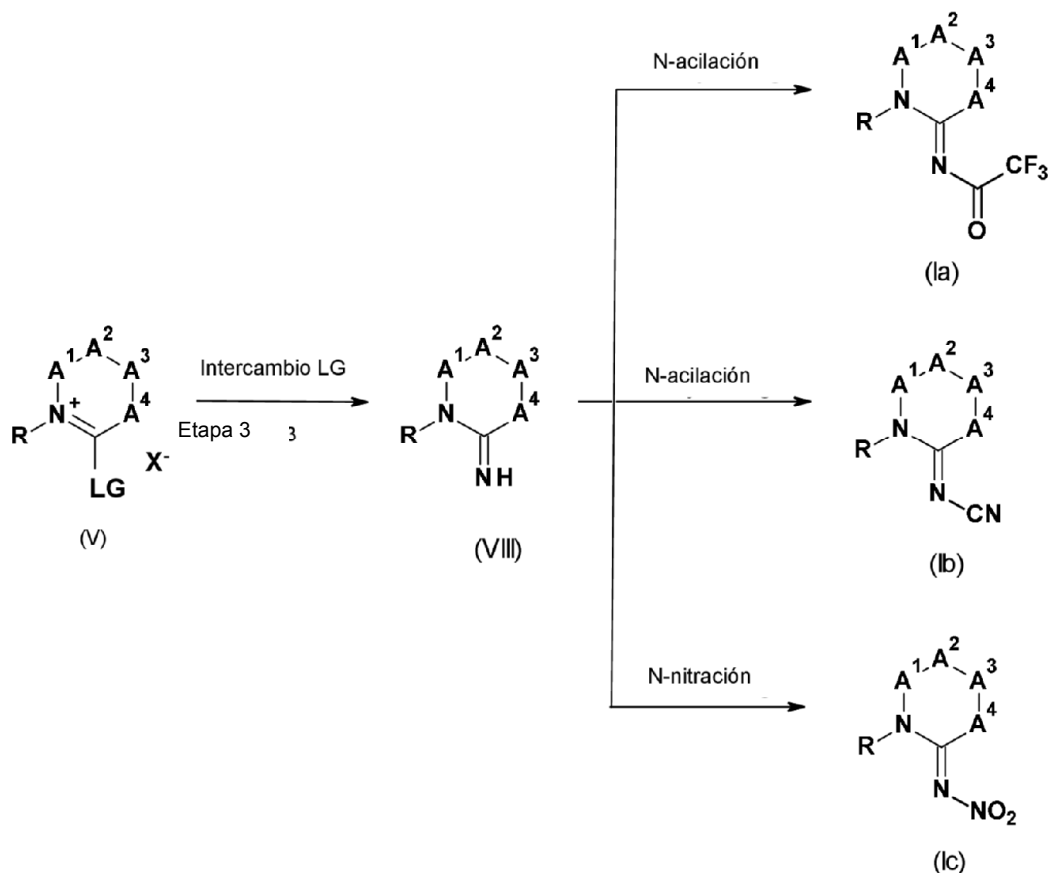
- 5 Los compuestos de la fórmula (VI) son conocidos en parte (véase por ejemplo para R = fenilo (A-1; A¹-A⁴ = CH, WO 2014/184808); R = 1-(4-yodofenilo) (A-1; A¹-A⁴ = CH, US 2007/0259924 A1)), y se encuentran disponibles comercialmente (véase por ejemplo para R = 4-nitrofenilo (A-1; A¹-A⁴ = CH, FCH Group Reagents for Synthesis)) o se pueden obtener de acuerdo a la etapa 2 del procedimiento de preparación B a partir de los compuestos de la fórmula (IV) mediante tionación del grupo carbonilo (véase por ejemplo para R = fenilo (A-1; A¹-A⁴ = CH, J. G. Sosnicki, Tetrahedron 2007, 63, 11862-11877)).
- 10 En la bibliografía se describen una variedad de diferentes agentes de tionación (reactivos de sulfuración), tal como por ejemplo sulfuro de hidrógeno (H₂S), sulfuro de hidrógeno/cloruro de hidrógeno (H₂S/HCl), persulfato de hidrógeno/cloruro de hidrógeno (H₂S₂/HCl), sulfuro de di-(dietil-aluminio) [(Et₂Al)₂S], sulfuro de etilaluminio polimérico [(EtAlS)_n], disulfuro de silicio (SiS₂), trisulfuro de diboro (B₂S₃), pentacloruro de fósforo/trisulfuro de dialuminio/sulfato de sodio (PCl₅/ Al₂S₃/Na₂SO₄), sulfuro de sodio/ácido sulfúrico (Na₂S/H₂SO₄), pentasulfuro de difósforo (P₂S₅),
- 15 pentasulfuro de difósforo/piridina (P₂S₅/Py), cloruro de dietiltiocarbamoilo, pentasulfuro de difósforo/trietilamina (P₂S₅/NEt₃), pentasulfuro de difósforo/*n*-butil-litio (P₂S₅/*n*-BuLi), pentasulfuro de difósforo/bicarbonato de sodio (P₂S₅/NaHCO₃; "Scheeren's Reagents", formación de Na²⁺[P₄S₁₀O]²⁻), pentasulfuro de difósforo/metanol (P₂S₅/MeOH), SCN-CO-OEt, PSCl_x (NMe₂)_{3-x} (X = 0-3), sulfuro de bis(triciclohexilestaño)/trihaluro de boro [(C₆H₁₁)₃Sn]₂ + BX₃ (X = Cl, F) (véase EP 0280867 A1), sulfuro de bis(1,5-ciclooctandiilborilo) [(9-BBN)₂S] como
- 20 reactivo de sulfuración o como reemplazo de pentasulfuro de fósforo, 2,4-bis-(metiltio)-1,3,2,4-ditiadifosfetano-2,4-disulfuro "Davy-Reagens Methyl" (DR-Me), 2,4-bis-(etiltio)-1,3,2,4-ditiadifosfetano-2,4-disulfuro "Davy-Reagens *p*-tolilolo o Heimgartner Reagens" (DR-T), 2,4-bis-(4-fenoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditia-difosfetano "Belleau's Reagens" (BR), 2,4-bis-(4-feniltiofenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditia-difosfetano, 2,4-bis-(4-metoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditia-difosfetano "Lawesson's Reagens" (LR) (véase WO 98/43965 A1 y la bibliografía allí citada).
- 25 Como agentes de tionación preferentes (reactivos de sulfuración) se consideran pentasulfuro de difósforo (P₂S₅), pentasulfuro de difósforo/piridina (P₂S₅/Py), 2,4-bis-(4-fenoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano "Belleau's Reagens" (BR) o 2,4-bis-(4-metoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano "Lawesson's Reagens" (LR).

Procedimiento C

- 30 Alternativamente, según el procedimiento C, se pueden convertir los compuestos de la fórmula (IX), en los que A¹, A², A³, A⁴, W y R¹ tienen los significados mencionados anteriormente, con compuestos de la fórmula (III), en los que R tiene el significado mencionado anteriormente y LG representa opcionalmente un grupo saliente LG nucleóforo producido *in-situ*, en compuestos de la fórmula (I) (véase ejemplos de preparación 5 a 7).

- Los compuestos de la fórmula (IX), en los que A¹, A², A³, A⁴, R y =W-R¹ tienen los significados mencionados anteriormente son conocidos en parte (véase por ejemplo 1,1,1-trifluoro-3-(2-piridinil)-2-propanona: A¹-A⁴ = CH y =W-R¹ representa el grupo =CH-CO-CF₃; WO 2005/030736 A1; UORSY Building Blocks Library; *N*-2-piridinil-cianamida: A¹-A⁴ = CH y =W-R¹ representa el grupo =N-CN; EP 38161 A1; 3-piridazinil-cianamida: A¹ = N, A²-A⁴ = CH y =W-R¹ representa el grupo =N-CN; UORSY Building Blocks Library; 2-pirimidinil-cianamida: A¹-A³ = CH, A⁴ = N y =W-R¹ representa el grupo =N-CN; DE 3517844 A1; 2,2,2-trifluoro-*N*-2-piridinil-acetamida: A¹-A⁴ = CH y =W-R¹ representa el grupo =N-CO-CF₃; EP 2634174 A2; 2,2,2-trifluoro-*N*-2-pirimidinil-acetamida: A¹-A³ = CH, A⁴ = N y =W-R¹ representa el grupo =N-CO-CF₃; WO 2002/004447 A1; *N*-nitro-2-piridinamina: A¹-A⁴ = CH y =W-R¹ representa el grupo =N-NO₂; Apichemical (Shanghai) Product List; *N*-nitro-2-piridinamina: A¹-A³ = CH, A⁴ = N y =W-R¹ representa el grupo =N-NO₂; Shanghai Race Chemical Product List.
- 35
- 40

- Los compuestos de la fórmula (VIII), en los que A¹, A², A³, A⁴ y R tienen los significados mencionados anteriormente, también son adecuados para la síntesis de compuestos de la fórmula (Ia) (R¹ = COCF₃), (Ib) (R¹ = CN) y (Ic) (R¹ = NO₂), en los cuales A¹, A², A³, A⁴ y R tienen los significados mencionados anteriormente (véase Esquema de reacción II).
- 45

Esquema de reacción II

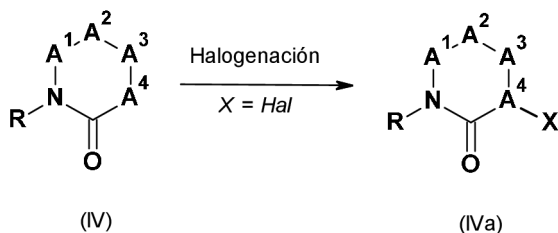
5 Por ejemplo, se pueden obtener los compuestos de la fórmula (Ia) (R¹ = COCF₃) por medio de una reacción de N-acilación con anhídrido trifluoroacético o cloruro de trifluoroacetilo en un diluyente adecuado y en presencia de un excipiente básico (véase p.ej. ejemplo de preparación 7 y 9 a 11, tabla 3).

Los compuestos de la fórmula (Ib) (R¹ = CN) se pueden obtener por medio de una reacción de N-acilación con bromociano en un diluyente adecuado y en presencia de un excipiente básico (véase ejemplo de preparación 8).

10 Además, los compuestos de la fórmula (Ic) (R¹ = NO₂) se pueden obtener por medio de una reacción de N-nitración con agente de nitración (p.ej. ácido sulfúrico conc./ ácido nítrico al 90-95 %) (véase A. Taurins, S. J. Viron, *Can. J. Chem.* 1953, 31, 1048-1053).

Los compuestos de la fórmula (IV), en los que A¹, A², A³ y R tienen los significados mencionados anteriormente y A⁴ es CH, se pueden convertir en una reacción de halogenación con agentes de halogenación adecuados, en los compuestos de la fórmula (IV), en los que A¹, A², A³ y R tienen los significados mencionados anteriormente y A⁴ es C-Hal (véase Esquema de reacción III y ejemplo de preparación IV-5).

15

Esquema de reacción III

20 Como agente de halogenación, por ejemplo, se consideran agentes de fluoración tales como trifluoruro de (dietilamino)azufre (DAST), fluorooxitrifluorometano (CF₃OF) o 1-clorometil-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanobis(tetrafluoroborato) (Selectfluor) (véase también P. T. Nyffeler et al., *Angew. Chem.* 2005, 117, 196-217), agente de cloración como N-clorosuccinimida (NCS), agente de bromación como N-

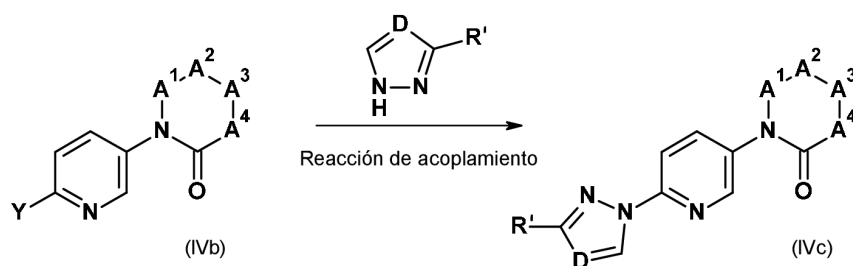
bromosuccinimida (NBS) y agente de yodación como *N*-yodosuccinimida (NIS).

Preferentemente se usan 1-clorometil-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octanobis(tetrafluoroborato) (Selectfluor) y la imida halogenada de ácido succínico como *N*-cloro-succinimida (NCS), *N*-bromo-succinimida (NBS) y *N*-yodo-succinimida (NIS).

- 5 Los compuestos de la fórmula (IVc), en los que A¹, A², A³ tienen los significados mencionados anteriormente, R representa un radical de la serie B-3, B-5 a B-7, B-9, B-12 o B-15 e Y representa un heterociclo sustituido, por ejemplo *N*-pirazolilo o *N*-1,2,4-triazolilo, se pueden obtener por una sustitución nucleófila de compuestos de la fórmula (IVb), en los que A¹, A², A³ y R tienen los significados mencionados anteriormente e Y es halógeno.

- 10 En el Esquema de reacción IV se describe la preparación de compuestos de la fórmula (IVc), en los que A¹, A², A³ tienen los significados mencionados anteriormente, R representa piridin-3-ilo (radical B-3) e Y representa un heterociclo opcionalmente sustituido, por ejemplo *N*-pirazolilo o *N*-1,2,4-triazolilo.

Esquema de reacción IV

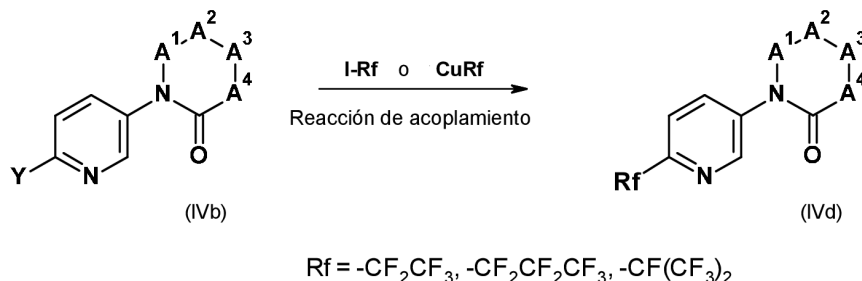


- 15 La reacción de acoplamiento de compuestos de la fórmula (IVb) con heterociclos de nitrógeno opcionalmente sustituidos con R', con formación de los compuestos de la fórmula (IVc), se realiza preferentemente en presencia de yoduro de cobre(I) y *N,N*-dimetilciclohexano-1,2-diamina en disolventes o diluyentes adecuados (véase también los ejemplos de preparación IV-29 con D = N, R' = Cl y IV-30 con D = CH, R' = CF₃).

- 20 Los compuestos de la fórmula (IVd), en los que A¹, A², A³ tienen los significados mencionados anteriormente, R representa un radical de la serie B-3, B-5 a B-7, B-9, B-12 o B-15 e Y representa un radical alquilo perfluorado, por ejemplo pentafluoroetilo, heptafluoropropilo o heptafluoro-*iso*-propilo, se pueden obtener de una reacción de acoplamiento de compuestos de la fórmula (IVb), en los que A¹, A², A³ y R tienen los significados mencionados anteriormente e Y es halógeno.

- 25 En el Esquema de reacción V se describe la preparación de compuestos de la fórmula (IVd), en los que A¹, A², A³ tienen los significados mencionados anteriormente, R representa piridin-3-ilo (radical B-3) e Y un radical alquilo perfluorado (Rf), por ejemplo pentafluoroetilo, heptafluoropropilo o heptafluoro-*iso*-propilo.

Esquema de reacción V



- 30 La reacción de acoplamiento de compuestos de la fórmula (IVb) con yoduros de alquilo perfluorados (p.ej. Rf = CF₂CF₂CF₃, CF(CF₃)₂), con formación de los compuestos de la fórmula (IVd), se realiza preferentemente en presencia de polvo de cobre en disolventes o diluyentes adecuados (véase también los ejemplos de preparación IV-31 y IV-32).

- 35 Alternativamente, la reacción de acoplamiento de compuestos de la fórmula (IVb) se puede realizar con alquil-cobre perfluorado (p.ej. pentafluoroetil-cobre, Rf = CF₂CF₃), con la formación de los compuestos de la fórmula (IVd) en presencia de disolventes o diluyentes adecuados (véase ejemplo de preparación IV-33 y A. Lishchynskyi, V. V. Grushin, J. Am. Chem. Soc. 135, 12584, 2013).

De acuerdo con los procedimientos A y B, la preparación de los compuestos de la fórmula (IV), en los que A¹ a A⁴ y R tienen los significados mencionados anteriormente, se realiza preferentemente en presencia de yoduro de cobre(I) o acetato de cobre(I), coadyuvantes de reacción y en disolventes o diluyentes adecuados.

- 5 Se usan como excipientes de reacción adecuados para la preparación de los compuestos de la fórmula (IV) coadyuvantes de reacción básicos.

A modo de ejemplo se nombran los hidróxidos, hidruros, óxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, magnesio, calcio y bario, además otros compuestos básicos, tales como bases de amidina o bases de guanidina como 7-metilo-1,5,7-triaza-biciclo(4.4.0)dec-5-eno (MTBD); diazabicyclo(4.3.0)noneno (DBN), diazabicyclo(2.2.2)octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undeceno (DBU), ciclohexiltetrabutyl-guanidina (CyTBG), ciclohexiltetrametil-guanidina (CyTMG), *N,N,N,N*-tetrametil-1,8-naftalendiamina, pentametilpiperidina, aminas terciarias como trietilamina, trimetilamina, tribencilamina, triisopropilamina, tributilamina, triciclohexilamina, triamilamina, trihexilamina, *N,N*-dimetilaniolina, *N,N*-dimetil-toluidina, *N,N*-dimetil-p-aminopiridina, *N*-metilpirrolidina, *N*-metilpiperidina, *N*-metilimidazol, *N*-metilpirazol, *N*-metil-morfolina, *N*-metilhexametilendiamina, piridina, 4-pirrolidinopiridina, 4-dimetilamino-piridina, quinolina, α -picolina, β -picolina, isoquinolina, pirimidina, acridina, *N,N,N',N'*-tetrametilendiamina, *N,N',N'*-tetraetilendiamina, quinoxalina, *N*-propil-diisopropilamina, *N*-etil-diisopropilamina ("Hünig's Base"), *N,N'*-dimetilciclohexilamina, 2,6-lutidina, 2,4-lutidina o trietildiamina.

Se usan como coadyuvantes de reacción básicos para llevar a cabo los procedimientos A y B de acuerdo con el Esquema de reacción I todos los aglutinantes de ácidos adecuados, por ejemplo carbonatos de metales alcalinos o aminas.

- 20 Se prefieren carbonato de potasio, *trans*-*N,N'*-dimetilciclohexan-1,2-diamina o piridina.

Como disolventes o diluyentes adecuados se consideran todos los disolventes orgánicos inertes, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o aromáticos (como éter de petróleo, tolueno), hidrocarburos halogenado (como clorotolueno, diclorometano, cloroformo, 1,2-dicloroetano), éteres (como éter dietílico, dioxano, tetrahydrofurano, 1,2-dimetoxietano), ésteres (como acetato de etilo o de metilo), hidrocarburos nitrogenados (como nitrometano, nitroetano, nitrobenzeno), nitrilos (como acetonitrilo, benzonitrilo), amidas (como *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N*-metil-formanilida, *N*-metilpirrolidona, triamida de ácido hexametilfosfórico) así como dimetilsulfóxido o agua o mezclas de los disolventes mencionados.

Se prefiere usar hidrocarburos halogenados, como diclorometano o 1,2-dicloroetano y amidas como disolventes tal como por ejemplo *N,N*- dimetilformamida.

- 30 De acuerdo con el procedimiento A, la preparación de los compuestos de la fórmula (V), en los que A¹ a A⁴ y R tienen los significados mencionados anteriormente, se realiza preferentemente en presencia de haluros de ácidos inorgánicos, una cantidad catalítica de un coadyuvante de reacción básico y en presencia de disolventes o diluyentes adecuados.

35 Se prefiere usar haluros de ácido fosfórico, hidrocarburos halogenados, como diclorometano o 1,2-dicloroetano y amidas como disolvente, como por ejemplo *N,N*-dimetilformamida.

De acuerdo con el procedimiento A, la preparación de los compuestos de la fórmula (I), en los que A¹ a A⁴ y R tienen los significados mencionados anteriormente y =W-R¹ representa el grupo =N-CN, se realiza preferentemente en presencia de un coadyuvante de reacción básico y en presencia de disolventes o diluyentes adecuados.

- 40 Como coadyuvantes de reacción básicos se prefieren usar carbonato de potasio y como disolvente o diluyente nitrilos, como acetonitrilo.

De acuerdo con el procedimiento B, la preparación de los compuestos de la fórmula (VI), en los que A¹ a A⁴ y R tienen los significados mencionados anteriormente, se realiza preferentemente en presencia de un agente de tionación (reactivos de sulfuración) y en presencia de un coadyuvante de reacción básico así como de disolventes o diluyentes adecuados.

- 45 Se prefiere usar como agente de tionación (reactivos de sulfuración) pentasulfuro de difósforo (P₂S₅), como coadyuvante de reacción básico bicarbonato de sodio y como disolventes o diluyentes 1,4-dioxano.

De acuerdo con el procedimiento B, la preparación de los compuestos de la fórmula (VII), en los que A¹ a A⁴ y R tienen los significados mencionados anteriormente, se realiza preferentemente en presencia de un agente de S-alquilación adecuado y en presencia de un disolvente o diluyente adecuado.

- 50 Se prefiere usar como agente de S-alquilación, yoduro de metilo y como disolvente o diluyente un nitrilo, por ejemplo acetonitrilo.

De acuerdo con el procedimiento B, la preparación de los compuestos de la fórmula (I), en los que A¹ a A⁴ y R tienen los significados mencionados anteriormente y =W-R¹ representa el grupo =N-CN, se realiza preferentemente en presencia de un coadyuvante de reacción básico y en presencia de disolventes o diluyentes adecuados.

Se prefieren usar como coadyuvantes de reacción básicos, hidrato de hidrazina y como disolventes o diluyentes nitrilos, como acetonitrilo.

5 De acuerdo con el procedimiento C, la preparación de los compuestos de la fórmula (I), en los que A¹ a A⁴ y R tienen los significados mencionados anteriormente, se realiza preferentemente en presencia de un yoduro de cobre(I), coadyuvantes de reacción y en disolventes o diluyentes adecuados.

Se prefieren usar como coadyuvantes de reacción acetato de potasio y como disolventes o diluyentes amidas, como por ejemplo *N,N*-dimetilformamida.

Isómeros

10 Los compuestos de la fórmula (I) dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes pueden estar presentes como isómeros geométricos y/o como isómeros ópticamente activos o como mezclas de isómeros correspondientes de composición variable. Por ejemplo son estereoisómeros enantiómeros, diastereómeros, atropoisómeros o isómeros geométricos. Por lo tanto, la invención incluye estereoisómeros puros así como cualquier mezcla de estos isómeros.

Procedimiento y usos

15 La invención se refiere también a los procedimientos para el control de plagas animales, en los que se deja actuar a los compuestos de la fórmula (I) sobre las plagas animales y/o su hábitat. El control de plagas animales se realiza preferentemente en la agricultura y silvicultura y en la protección de materiales. Entre ellos se excluyen preferentemente procedimientos para el tratamiento quirúrgico o terapéutico del cuerpo humano o animal y los procedimientos de diagnóstico aplicados al cuerpo humano o animal.

20 La invención se refiere además al uso de los compuestos de la fórmula (I) como pesticida, especialmente como producto fitosanitario.

En el contexto de la presente solicitud, el término pesticida también incluye siempre el término producto fitosanitario.

25 Los compuestos de la fórmula (I) en combinación con una buena tolerancia de la planta, con una toxicidad favorable a animales de sangre caliente y con una buena compatibilidad con el medio ambiente, son adecuados para proteger plantas y órganos de plantas de factores de estrés biótico y abiótico, para aumentar los rendimientos de las cosechas, para mejorar la calidad del material cosechado y para controlar plagas animales, en particular insectos, arácnidos, helmintos, nematodos y moluscos, que se encuentran en la agricultura, en la horticultura, en la ganadería, en la acuicultura, en bosques, en jardines e instalaciones de tiempo libre, en la protección de productos y materiales almacenados, así como en el sector de la higiene.

30 En el contexto de la presente solicitud de patente, el término "higiene" significa todas las medidas, procedimientos y prácticas, que tienen por objetivo prevenir enfermedades - especialmente enfermedades infecciosas - y servir a la salud de las personas, animales y/o del medio ambiente y/o conservar la limpieza. Esto incluye de acuerdo con la invención en particular todas las medidas para la limpieza, desinfección y esterilización, por ejemplo de materiales textiles o superficies duras, especialmente de vidrio, madera, hormigón, porcelana, cerámica, plástico o también de metal(es), y la limpieza de los mismos de las plagas sanitarias o sus heces. Según la invención se excluyen a este respecto a su vez procedimientos para el tratamiento quirúrgico o terapéutico del cuerpo humano o animal y los procedimientos de diagnóstico aplicados al cuerpo humano o animal.

35 El término "sector de la higiene" por lo tanto comprende todos los ámbitos, áreas técnicas y usos comerciales, en los que este tipo de medidas, procedimientos y prácticas para la higiene son de importancia, tales como la higiene en cocinas, panaderías, aeropuertos, cuartos de baño, piscinas, grandes almacenes, hoteles, hospitales, establos, etc.

40 En consecuencia, se entiende por "plagas en la higiene" una o más plagas animales, cuya presencia en el sector de la higiene es problemático, en particular por razones de salud. Es entonces el objetivo primordial evitar o minimizar las plagas en la higiene o el contacto con ellas en el sector de la higiene. Esto se puede hacer especialmente por la aplicación de un pesticida, usando el agente de forma profiláctica como también sólo en caso de infestación para controlar la plaga. También es posible utilizar agentes que evitan o reducen el contacto con la plaga. Se consideran plagas en la higiene por ejemplo los organismos enumerados a continuación.

45 El término "protección sanitaria" por lo tanto incluye todos los actos necesarios para mantener y/o mejorar dichas medidas, procedimientos y prácticas en materia de higiene.

50 Los compuestos de la fórmula (I) pueden emplearse preferentemente como pesticidas. Son activos contra especies sensibles normales y resistentes así como contra todos los estadios de desarrollo o contra estadios de desarrollo individuales. Las plagas anteriormente citadas incluyen:

plagas de la cepa de Arthropoda, en especial de la clase de los Arachnida p.ej. *Acarus* spp., p.ej. *Acarus siro*, *Aceria kuko*, *Aceria sheldoni*, *Aculops* spp., *Aculus* spp., p.ej. *Aculus fockeui*, *Aculus schlechtendali*, *Amblyomma* spp., *Amphitetranynchus viennensis*, *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., p.ej. *Brevipalpus phoenicis*, *Bryobia graminum*, *Bryobia praetiosa*, *Centruroides* spp., *Choriotptes* spp., *Dermanyssus gallinae*,

- 5 Dermatophagoides pteronyssinus, Dermatophagoides farinae, Dermacentor spp., Eotetranychus spp., p.ej. Eotetranychus hicoriae, Epitrimerus pyri, Eutetranychus spp., p.ej. Eutetranychus banksi, Eriophyes spp., p.ej. Eriophyes pyri, Glycyphagus domesticus, Halotydeus destructor, Hemitarsonemus spp., p.ej. Hemitarsonemus latus (=Polyphagotarsonemus latus), Hyalomma spp., Ixodes spp., Latrodectus spp., Loxosceles spp., Neutrombicula autumnalis, Nuphessa spp., Oligonychus spp., p.ej. Oligonychus coffeae, Oligonychus coniferarum, Oligonychus ilicis, Oligonychus indicus, Oligonychus mangiferus, Oligonychus pratensis, Oligonychus punicae, Oligonychus yothersi, Ornithodoros spp., Ornithonyssus spp., Panonychus spp., p.ej. Panonychus citri (=Metatetranychus citri), Panonychus ulmi (=Metatetranychus ulmi), Phyllocoptruta oleivora, Platytetranychus multidigituli, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Scorpio maurus, Steneotarsonemus spp., Steneotarsonemus spinki, Tarsonemus spp., p.ej. Tarsonemus confusus, Tarsonemus pallidus, Tetranychus spp., p.ej. Tetranychus canadensis, Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus turkestanii, Tetranychus urticae, Trombicula alfreddugesi, Vaejovis spp., Vasates lycopersici;
- 10 de la clase Chilopoda p.ej. Geophilus spp., Scutigera spp.;
- 15 del orden o de la clase Collembola p.ej. Onychiurus armatus; Sminthurus viridis;
- de la clase Diplopoda p.ej. Blaniulus guttulatus;
- 20 de la clase Insecta, p.ej. del orden Blattodea p.ej. Blatta orientalis, Blattella asahinai, Blattella germanica, Leucophaea maderae, Lobotera decipiens, Neostylopyga rhombifolia, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta spp., p.ej. Periplaneta americana, Periplaneta australasiae, Pycnoscelus surinamensis, Supella longipalpa;
- 25 del orden Coleoptera p.ej. Acalymma vittatum, Acanthoscelides obtectus, Adoretus spp., Aethina tumida, Agelastica alni, Agriotes spp., p.ej. Agriotes linneatus, Agriotes mancus, Alphitobius diaperinus, Amphimallon solstitialis, Anobium punctatum, Anoplophora spp., Anthonomus spp., p.ej. Anthonomus grandis, Anthrenus spp., Apion spp., Apogonia spp., Atomaria spp., p.ej. Atomaria linearis, Attagenus spp., Baris caerulescens, Bruchidius obtectus, Bruchus spp., p.ej. Bruchus pisorum, Bruchus rufimanus, Cassida spp., Cerotoma trifurcata, Ceutorrhynchus spp., p.ej. Ceutorrhynchus assimilis, Ceutorrhynchus quadridens, Ceutorrhynchus rapae, Chaetocnema spp., p.ej. Chaetocnema confinis, Chaetocnema denticulata, Chaetocnema ectypa, Cleonus mendicus, Conoderus spp., Cosmopolites spp., p.ej. Cosmopolites sordidus, Costelytra zealandica, Ctenicera spp., Curculio spp., p.ej. Curculio caryae, Curculio caryatrypes, Curculio obtusus, Curculio sayi, Cryptolestes ferrugineus, Cryptolestes pusillus, Cryptorhynchus lapathi, Cryptorhynchus mangiferae, Cylindrocopturus spp., Cylindrocopturus adpersus, Cylindrocopturus furnissi, Dermestes spp., Diabrotica spp., p.ej. Diabrotica balteata, Diabrotica barberi, Diabrotica undecimpunctata howardi, Diabrotica undecimpunctata, Diabrotica virgifera, Diabrotica virgifera zea, Dichocrocis spp., Dicladispa armigera, Diloboderus spp., Epicaerus spp., Epilachna spp., p.ej. Epilachna borealis, Epilachna varivestis, Epitrix spp., p.ej. Epitrix cucumeris, Epitrix fuscata, Epitrix hirtipennis, Epitrix subcrinita, Epitrix tuberis, Faustinus spp., Gibbium psylloides, Gnathocerus cornutus, Hellula undalis, Heteronychus arator, Heteronyx spp., Hylamorpha elegans, Hylotrupes bajulus, Hypera postica, Hypomeces squamosus, Hypothenemus spp., p.ej. Hypothenemus hampei, Hypothenemus obscurus, Hypothenemus pubescens, Lachnosterna consanguinea, Lasioderma serricorne, Latheticus oryzae, Lathridius spp., Lema spp., Leptinotarsa decemlineata, Leucoptera spp., p.ej. Leucoptera coffeella, Lissorhoptrus oryzophilus, Listronotus (=Hyperodes) spp., Lixus spp., Luperodes spp., Luperomorpha xanthodera, Lyctus spp., Megascelis spp., Melanotus spp., p.ej. Melanotus longulus oregonensis, Meligethes aeneus, Melolontha spp., p.ej. Melolontha, Migdolus spp., Monochamus spp., Naupactus xanthographus, Necrobia spp., Neogalerucella spp., Niptus hololeucus, Oryctes rhinoceros, Oryzaephilus surinamensis, Oryzaphagus oryzae, Otiorhynchus spp., p.ej. Otiorhynchus cribricollis, Otiorhynchus ligustici, Otiorhynchus ovatus, Otiorhynchus rugosostriatus, Otiorhynchus sulcatus, Oulema spp., p.ej. Oulema melanopus, Oulema oryzae, Oxycetonia jucunda, Phaedon cochleariae, Phyllophaga spp., Phyllophaga helleri, Phyllostreta spp., p.ej. Phyllostreta armoraciae, Phyllostreta pusilla, Phyllostreta ramosa, Phyllostreta striolata, Popillia japonica, Premnotypes spp., Prosthephanus truncatus, Psylliodes spp., p.ej. Psylliodes affinis, Psylliodes chrysocephala, Psylliodes punctulata, Ptinus spp., Rhizobius ventralis, Rhizopertha dominica, Rhynchophorus spp., Rhynchophorus ferrugineus, Rhynchophorus palmarum, Sinoxylon perforans, Sitophilus spp., p.ej. Sitophilus granarius, Sitophilus linearis, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Sphenophorus spp., Stegobium paniceum, Sternechus spp., p.ej. Sternechus paludatus, Symphyletes spp., Tanyemecus spp., p.ej. Tanyemecus dilaticollis, Tanyemecus indicus, Tanyemecus palliatus, Tenebrio molitor, Tenebrioides mauretanicus, Tribolium spp., p.ej. Tribolium audax, Tribolium castaneum, Tribolium confusum, Trogoderma spp., Tychius spp., Xylotrechus spp., Zabrus spp., p.ej. Zabrus tenebrioides;
- 55 del orden Dermaptera p.ej. Anisolabis maritime, Forficula auricularia, Labidura riparia;
- 60 del orden Diptera p.ej. Aedes spp., p.ej. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes sticticus, Aedes vexans, Agromyza spp., p.ej. Agromyza frontella, Agromyza parvicornis, Anastrepha spp., Anopheles spp., p.ej. Anopheles quadrimaculatus, Anopheles gambiae, Asphondylia spp., Bactrocera spp., p.ej. Bactrocera cucurbitae, Bactrocera dorsalis, Bactrocera oleae, Bibio hortulanus, Calliphora erythrocephala, Calliphora vicina, Ceratitis capitata, Chironomus spp., Chrysomya spp., Chrysops spp., Chrysozona pluvialis, Cochliomya spp., Contarinia

- spp., p.ej. *Contarinia johnsoni*, *Contarinia nasturtii*, *Contarinia pyrivora*, *Contarinia schulzi*, *Contarinia sorghicola*, *Contarinia tritici*, *Cordylobia anthropophaga*, *Cricotopus sylvestris*, *Culex* spp., p.ej. *Culex pipiens*, *Culex quinquefasciatus*, *Culicoides* spp., *Culiseta* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus oleae*, *Dasineura* spp., p.ej. *Dasineura brassicae*, *Delia* spp., p.ej. *Delia antiqua*, *Delia coarctata*, *Delia florilega*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Dermatobia hominis*, *Drosophila* spp., p.ej. *Drosophila melanogaster*, *Drosophila suzukii*, *Echinocnemus* spp., *Euleia heraclei*, *Fannia* spp., *Gasterophilus* spp., *Glossina* spp., *Haematopota* spp., *Hydrellia* spp., *Hydrellia griseola*, *Hylemya* spp., *Hippobosca* spp., *Hypoderma* spp., *Liriomyza* spp., p.ej. *Liriomyza brassicae*, *Liriomyza huidobrensis*, *Liriomyza sativae*, *Lucilia* spp., p.ej. *Lucilia cuprina*, *Lutzomyia* spp., *Mansonia* spp., *Musca* spp., p.ej. *Musca domestica*, *Musca domestica vicina*, *Oestrus* spp., *Oscinella frit*, *Paratanytarsus* spp., *Paralauterborniella subcincta*, *Pegomya* o *Pegomyia* spp., p.ej. *Pegomya betae*, *Pegomya hyoscyami*, *Pegomya rubivora*, *Phlebotomus* spp., *Phorbia* spp., *Phormia* spp., *Piophilha casei*, *Platyparea poeciloptera*, *Prodiplosis* spp., *Psila rosae*, *Rhagoletis* spp., p.ej. *Rhagoletis cingulata*, *Rhagoletis completa*, *Rhagoletis fausta*, *Rhagoletis indifferens*, *Rhagoletis mendax*, *Rhagoletis pomonella*, *Sarcophaga* spp., *Simulium* spp., p.ej. *Simulium meridionale*, *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tetanops* spp., *Tipula* spp., p.ej. *Tipula paludosa*, *Tipula simplex*, *Toxotrypana curvicauda*;
- del orden Hemiptera p.ej. *Acizzia acaciaebaileyanae*, *Acizzia dodonaeae*, *Acizzia uncatoides*, *Acrida turrata*, *Acyrtosiphon* spp., p.ej. *Acyrtosiphon pisum*, *Acrogonia* spp., *Aeneolamia* spp., *Agonoscena* spp., *Aleurocanthus* spp., *Aleyrodes proletella*, *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrix floccosus*, *Allocairidara malayensis*, *Amrasca* spp., p.ej. *Amrasca bigutulla*, *Amrasca devastans*, *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., p.ej. *Aonidiella aurantii*, *Aonidiella citrina*, *Aonidiella inornata*, *Aphanostigma piri*, *Aphis* spp., p.ej. *Aphis citricola*, *Aphis craccivora*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis glycines*, *Aphis gossypii*, *Aphis hederiae*, *Aphis illinoisensis*, *Aphis middletoni*, *Aphis nasturtii*, *Aphis nerii*, *Aphis pomi*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis viburniphila*, *Arboridia apicalis*, *Arytainilla* spp., *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., p.ej. *Aspidiotus nerii*, *Atanus* spp., *Aulacorthum solani*, *Bemisia tabaci*, *Blastopsylla occidentalis*, *Boreioglycaspis melaleucae*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycolus* spp., *Brevicoryne brassicae*, *Cacopsylla* spp., p.ej. *Cacopsylla pyricola*, *Calligypona marginata*, *Capulinia* spp., *Carnecephala fulgida*, *Ceratovacuna lanigera*, *Cercopidae*, *Ceroplastes* spp., *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis tegalensis*, *Chlorita onukii*, *Chondracris rosea*, *Chromaphis juglandicola*, *Chrysomphalus aonidum*, *Chrysomphalus ficus*, *Cicadulina mbila*, *Coccomytilus halli*, *Coccus* spp., p.ej. *Coccus hesperidum*, *Coccus longulus*, *Coccus pseudomagnoliarum*, *Coccus viridis*, *Cryptomyzus ribis*, *Cryptoneossa* spp., *Ctenarytaina* spp., *Dalbulus* spp., *Dialeurodes chittendeni*, *Dialeurodes citri*, *Diaphorina citri*, *Diaspis* spp., *Diuraphis* spp., *Doralis* spp., *Drosicha* spp., *Dysaphis* spp., p.ej. *Dysaphis apiifolia*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis tulipae*, *Dysmicoccus* spp., *Empoasca* spp., p.ej. *Empoasca abrupta*, *Empoasca fabae*, *Empoasca maligna*, *Empoasca solana*, *Empoasca stevensi*, *Eriosoma* spp., p.ej. *Eriosoma americanum*, *Eriosoma lanigerum*, *Eriosoma pyricola*, *Erythroneura* spp., *Eucalyptolyma* spp., *Euphyllura* spp., *Euscelis bilobatus*, *Ferrisia* spp., *Fiorinia* spp., *Furcaspis oceanica*, *Geococcus coffeae*, *Glycaspis* spp., *Heteropsylla cubana*, *Heteropsylla spinulosa*, *Homalodisca coagulata*, *Hyalopterus arundinis*, *Hyalopterus pruni*, *Icerya* spp., p.ej. *Icerya purchasi*, *Idiocerus* spp., *Idioscopus* spp., *Laodelphax striatellus*, *Lecanium* spp., p.ej. *Lecanium corni* (= *Parthenolecanium corni*), *Lepidosaphes* spp., p.ej. *Lepidosaphes ulmi*, *Lipaphis erysimi*, *Lopholeucaspis japonica*, *Lycorma delicatula*, *Macrosiphum* spp., p.ej. *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphum lillii*, *Macrosiphum rosae*, *Macrosteles facifrons*, *Mahanarva* spp., *Melanaphis sacchari*, *Metcalfiella* spp., *Metcalfa pruinosa*, *Metopolophium dirhodum*, *Monellia costalis*, *Monelliopsis pecanisi*, *Myzus* spp., p.ej. *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus ligustri*, *Myzus ornatus*, *Myzus persicae*, *Myzus nicotianae*, *Nasonovia ribisnigri*, *Neomaskellia* spp., *Nephotettix* spp., p.ej. *Nephotettix cincticeps*, *Nephotettix nigropictus*, *Nettigoniclla spectra*, *Nilaparvata lugens*, *Oncometopia* spp., *Orthezia praelonga*, *Oxya chinensis*, *Pachyphylla* spp., *Parabemisia myricae*, *Paratrioza* spp., p.ej. *Paratrioza cockerelli*, *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp., p.ej. *Pemphigus bursarius*, *Pemphigus populivivae*, *Peregrinus maidis*, *Perkinsiella* spp., *Phenacoccus* spp., p.ej. *Phenacoccus madeirensis*, *Phloeomyzus passerinii*, *Phorodon humuli*, *Phylloxera* spp., p.ej. *Phylloxera devastatrix*, *Phylloxera notabilis*, *Pinnaspis aspidistrae*, *Planococcus* spp., p.ej. *Planococcus citri*, *Prosopidopsylla flava*, *Protospulvinaria pyriformis*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Pseudococcus* spp., p.ej. *Pseudococcus calceolariae*, *Pseudococcus comstocki*, *Pseudococcus longispinus*, *Pseudococcus maritimus*, *Pseudococcus viburni*, *Psyllopsis* spp., *Psylla* spp., p.ej. *Psylla buxi*, *Psylla mali*, *Psylla pyri*, *Pteromalus* spp., *Pulvinaria* spp., *Pyrilla* spp., *Quadraspidotus* spp., p.ej. *Quadraspidotus juglansregiae*, *Quadraspidotus ostreaeformis*, *Quadraspidotus perniciosus*, *Quesada gigas*, *Rastrococcus* spp., *Rhopalosiphum* spp., p.ej. *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum oxyacanthae*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum rufiabdominale*, *Saissetia* spp., p.ej. *Saissetia coffeae*, *Saissetia miranda*, *Saissetia neglecta*, *Saissetia oleae*, *Scaphoideus titanus*, *Schizaphis graminum*, *Selenaspis articulatus*, *Sipha flava*, *Sitobion avenae*, *Sogata* spp., *Sogatella furcifera*, *Sogatodes* spp., *Stictocephala festina*, *Siphoninus phillyreae*, *Tenalaphara malayensis*, *Tetragonocephala* spp., *Tinocallis caryaefoliae*, *Tomaspis* spp., *Toxoptera* spp., p.ej. *Toxoptera aurantii*, *Toxoptera citricidus*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Trioza* spp., p.ej. *Trioza diospyri*, *Typhlocyba* spp., *Unaspis* spp., *Viteus vitifolii*, *Zygina* spp.;
- del suborden Heteroptera p.ej. *Aelia* spp., *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Boisea* spp., *Blissus* spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., p.ej. *Cimex adjunctus*, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Cimex pilosellus*, *Collaria* spp., *Creontiades dilutus*, *Dasynus piperis*, *Dichelops furcatus*, *Diconocoris hewetti*, *Dysdercus* spp., *Euschistus* spp., p.ej. *Euschistus heros*, *Euschistus servus*, *Euschistus tristigma*, *Euschistus variolarius*, *Eurydema* spp., *Eurygaster* spp., *Halyomorpha halys*, *Heliopeltis* spp., *Horcias nobilellus*,

- 5 Leptocorisa spp., Leptocorisa varicornis, Leptoglossus occidentalis, Leptoglossus phyllopus, Lygocoris spp., p.ej. Lygocoris pabulinus, Lygus spp., p.ej. Lygus elisus, Lygus hesperus, Lygus lineolaris, Macropes excavatus, Megacocta cribraria, Miridae, Monalonion atratum, Nezara spp., p.ej. Nezara viridula, Nysius spp., Oebalus spp., Pentomidae, Piesma quadrata, Piezodorus spp., p.ej. Piezodorus guildinii, Psallus spp., Pseudacysta perseae, Rhodnius spp., Sahlbergella singularis, Scaptomorpha castanea, Scotinophora spp., Stephanitis nashi, Tibraca spp., Triatoma spp.;
- 10 del orden Hymenoptera p.ej. Acromyrmex spp., Athalia spp., p.ej. Athalia rosae, Atta spp., Camponotus spp., Dolichovespula spp., Diprion spp., p.ej. Diprion similis, Hoplocampa spp., p.ej. Hoplocampa cookei, Hoplocampa testudinea, Lasius spp., Linepithema (Iridomyrmex) humile, Monomorium pharaonis, Paratrechina spp., Paravespula spp., Plagiolepis spp., Sirex spp., Solenopsis invicta, Tapinoma spp., Technomyrmex albipes, Urocerus spp., Vespa spp., p.ej. Vespa crabro, Wasmannia auropunctata, Xeris spp.;
- del orden Isopoda p.ej. Armadillidium vulgare, Oniscus asellus, Porcellio scaber;
- 15 del orden Isoptera p.ej. Coptotermes spp., p.ej. Coptotermes formosanus, Cornitermes cumulans, Cryptotermes spp., Incisitermes spp., Kalotermea spp., Microtermes obesi, Nasutitermes spp., Odontotermes spp., Porotermes spp., Reticulitermes spp., p.ej. Reticulitermes flavipes, Reticulitermes hesperus;
- 20 del orden Lepidoptera p.ej. Achroia grisella, Acronicta major, Adoxophyes spp., p.ej. Adoxophyes orana, Aedia leucomelas, Agrotis spp., p.ej. Agrotis segetum, Agrotis ipsilon, Alabama spp., p.ej. Alabama argillacea, Amyelois transitella, Anarsia spp., Anticarsia spp., p.ej. Anticarsia gemmatilis, Argyroploce spp., Autographa spp., Barathra brassicae, Blastodacna atra, Borbo cinnara, Bucculatrix thurberiella, Bupalus piniarius, Busseola spp., Cacoecia spp., Caloptilia theivora, Capua reticulana, Carpocapsa pomonella, Carposina niponensis, Cheimantobia brumata, Chilo spp., p.ej. Chilo plejadellus, Chilo suppressalis, Choreutis pariana, Choristoneura spp., Chrysodeixis chalcites, Clysia ambiguella, Cnaphalocerus spp., Cnaphalocrocis medinalis, Cnephasia spp., Conopomorpha spp., Conotrachelus spp., Copitarsia spp., Cydia spp., p.ej. Cydia nigricana, Cydia pomonella, Dalaca noctuides, Diaphania spp., Diparopsis spp., Diatraea saccharalis, Earias spp., Ecdytolopha aurantium, Elasmopalpus lignosellus, Eldana saccharina, Ephestia spp., p.ej. Ephestia elutella, Ephestia kuehniella, Epinotia spp., Epiphyas postvittana, Erannis spp., Erschoviella musculana, Etiella spp., Eudocima spp., Eulia spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., p.ej. Euproctis chryorrhoea, Euxoa spp., Feltia spp., Galleria mellonella, Gracillaria spp., Grapholitha spp., p.ej. Grapholitha molesta, Grapholitha prunivora, Hedylepta spp., Helicoverpa spp., p.ej. Helicoverpa armigera, Helicoverpa zea, Heliothis spp., p.ej. Heliothis virescens, Hofmannophila pseudospretella, Homoeosoma spp., Homona spp., Hyponomeuta padella, Kakivoria flavofasciata, Lampides spp., Laphygma spp., Laspeyresia molesta, Leucinodes orbonalis, Leucoptera spp., p.ej. Leucoptera coffeella, Lithocolletis spp., p.ej. Lithocolletis blancardella, Lithophane antennata, Lobesia spp., p.ej. Lobesia botrana, Loxagrotis albicosta, Lymantria spp., z.b. Lymantria dispar, Lyonetia spp., p.ej. Lyonetia clerkella, Malacosoma neustria, Maruca testulalis, Mamestra brassicae, Melanitis leda, Mocis spp., Monopis obviella, Mythimna separata, Nemapogon cloacellus, Nymphula spp., Oiketicus spp., Omphisa spp., Operophtera spp., Oria spp., Orthaga spp., Ostrinia spp., p.ej. Ostrinia nubilalis, Panolis flammea, Parnara spp., Pectinophora spp., p.ej. Pectinophora gossypiella, Perileucoptera spp., Phthorimaea spp., p.ej. Phthorimaea operculella, Phyllocnistis citrella, Phyllonorycter spp., p.ej. Phyllonorycter blancardella, Phyllonorycter crataegella, Pieris spp., p.ej. Pieris rapae, Platynota stultana, Plodia interpunctella, Plusia spp., Plutella xylostella (= Plutella maculipennis), Prays spp., Prodenia spp., Protoparce spp., Pseudaletia spp., p.ej. Pseudaletia unipuncta, Pseudoplusia includens, Pyrausta nubilalis, Rachiplusia nu, Schoenobius spp., p.ej. Schoenobius bipunctifer, Scirpophaga spp., p.ej. Scirpophaga innotata, Scotia segetum, Sesamia spp., p.ej. Sesamia inferens, Sparganothis spp., Spodoptera spp., p.ej. Spodoptera eradiana, Spodoptera exigua, Spodoptera frugiperda, Spodoptera praefica, Stathmopoda spp., Stenoma spp., Stomopteryx subsecivella, Synanthedon spp., Tecia solanivora, Thaumetopoea spp., Thermesia gemmatilis, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella, Tortrix spp., Trichophaga tapetzella, Trichoplusia spp., p.ej. Trichoplusia ni, Tryporyza incertulas, Tuta absoluta, Virachola spp.;
- 45 del orden Orthoptera o Saltatoria p.ej. Acheta domesticus, Dichroplus spp., Gryllotalpa spp., p.ej. Gryllotalpa, Hieroglyphus spp., Locusta spp., p.ej. Locusta migratoria, Melanoplus spp., p.ej. Melanoplus devastator, Paratlanticus ussuriensis, Schistocerca gregaria;
- 50 del orden Phthiraptera p.ej. Damalinia spp., Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phylloxera vastatrix, Phthirus pubis, Trichodectes spp.;
- del orden Psocoptera p.ej. Lepinotus spp., Liposcelis spp.;
- del orden Siphonaptera p.ej. Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp., p.ej. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis;
- 55 del orden Thysanoptera p.ej. Anaphothrips obscurus, Baliothrips biformis, Chaetanaphothrips leeuweni, Drepanothrips reuteri, Enneothrips flavens, Frankliniella spp., p.ej. Frankliniella fusca, Frankliniella occidentalis, Frankliniella schultzei, Frankliniella tritici, Frankliniella vaccinii, Frankliniella williamsi, Haplothrips spp., Heliethrips spp., Hercinothrips femoralis, Kakothrips spp., Rhipiphorotheus cruentatus, Scirtothrips spp., Taeniothrips

cardamomi, Thrips spp., p.ej. Thrips palmi, Thrips tabaci;

del orden Zygentoma (= Thysanura), p.ej. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus, Thermobia domestica;

de la clase Symphyla p.ej. Scutigera spp., p.ej. Scutigera immaculata;

5 Plagas de la cepa Mollusca, en especial de la clase de los Bivalvia, p.ej. Dreissena spp.;

así como de la clase Gastropoda p.ej. Arion spp., p.ej. Arion ater rufus, Biomphalaria spp., Bulinus spp., Deroceras spp., p.ej. Deroceras laeve, Galba spp., Lymnaea spp., Oncomelania spp., Pomacea spp., Succinea spp.;

10 Parásitos humanos y de animales de las cepas Platyhelminthes y Nematoda, p.ej. Aelurostrongylus spp., Amidostomum spp., Ancylostoma spp., p.ej. Ancylostoma duodenale, Ancylostoma ceylanicum, Ancylostoma braziliense, Angiostrongylus spp., Anisakis spp., Anoplocephala spp., Ascaris spp., Ascaridia spp., Baylisascaris spp., Brugia spp., p.ej. Brugia malayi, Brugia timori, Bunostomum spp., Capillaria spp., Chabertia spp., Clonorchis spp., Cooperia spp., Crenosoma spp., Cyathostoma spp., Dicrocoelium spp., Dictyocaulus spp., p.ej. Dictyocaulus filaria, Diphylobothrium spp., p.ej. Diphylobothrium latum, Dipylidium spp., Dirofilaria spp.,
15 Dracunculus spp., p.ej. Dracunculus medinensis, Echinococcus spp., p.ej. Echinococcus granulosus, Echinococcus multilocularis, Echinostoma spp., Enterobius spp., p.ej. Enterobius vermicularis, Eucoleus spp., Fasciola spp., Fascioloides spp., Fasciolopsis spp., Filaroides spp., Gongylonema spp., Gyrodactylus spp., Habronema spp., Haemonchus spp., Heligmosomoides spp., Heterakis spp., Hymenolepis spp., p.ej. Hymenolepis nana, Hyostrongylus spp., Litomosoides spp., Loa spp., p.ej. Loa, Metastrongylus spp., Meteorchis spp., Mesocestoides spp., Moniezia spp., Muellerius spp., Necator spp., Nematodirus spp., Nippostrongylus spp.,
20 Oesophagostomum spp., Ollulanus spp., Onchocerca spp., p.ej. Onchocerca volvulus, Opisthorchis spp., Oslerus spp., Ostertagia spp., Oxyuris spp., Paracapillaria spp., Parafilaria spp., Paragonimus spp., Paramphistomum spp., Paranoplocephala spp., Parascaris spp., Passalurus spp., Protostrongylus spp., Schistosoma spp., Setaria spp., Spirocerca spp., Stephanofilaria spp., Stephanurus spp., Strongyloides spp., p.ej. Strongyloides fuelleborni, Strongyloides stercoralis, Strongylus spp., Syngamus spp., Taenia spp., p.ej. Taenia saginata, Taenia solium,
25 Teladorsagia spp., Thelazia spp., Toxascaris spp., Toxocara spp., Trichinella spp., p.ej. Trichinella spiralis, Trichinella nativa, Trichinella britovi, Trichinella nelsoni, Trichinella pseudospiralis, Trichobilharzia spp., Trichostrongylus spp., Trichuris spp., p.ej. Trichuris trichuria, Uncinaria spp., Wuchereria spp., p.ej. Wuchereria bancrofti;

30 Plagas de plantas de la cepa de Nematoda, es decir nemátodos parasitarios de plantas, especialmente Aglenchus spp., p.ej. Aglenchus agricola, Anguina spp., p.ej. Anguina tritici, Aphelenchoides spp., p.ej. Aphelenchoides arachidis, Aphelenchoides fragariae, Belonolaimus spp., p.ej. Belonolaimus gracilis, Belonolaimus longicaudatus, Belonolaimus nortoni, Bursaphelenchus spp., p.ej. Bursaphelenchus cocophilus, Bursaphelenchus eremus, Bursaphelenchus xylophilus, Cacopaurus spp., p.ej. Cacopaurus pestis, Criconemella spp., p.ej. Criconemella curvata, Criconemella onoensis, Criconemella ornata, Criconemella rusium, Criconemella xenoplax (= Mesocriconema xenoplax), Criconemoides spp., p.ej. Criconemoides ferniae, Criconemoides onoense, Criconemoides ornatum, Ditylenchus spp., p.ej. Ditylenchus dipsaci, Dolichodorus spp., Globodera spp., p.ej. Globodera pallida, Globodera rostochiensis, Helicotylenchus spp., p.ej. Helicotylenchus dihystra, Hemicriconemoides spp., Hemicycliophora spp., Heterodera spp., p.ej. Heterodera avenae, Heterodera glycines, Heterodera schachtii, Hirschmaniella spp., Hoplolaimus spp., Longidorus spp., p.ej. Longidorus africanus, Meloidogyne spp., p.ej. Meloidogyne chitwoodi, Meloidogyne fallax, Meloidogyne hapla, Meloidogyne incognita, Meloinema spp., Nacobbus spp., Neotylenchus spp., Paralongidorus spp., Paraphelenchus spp., Paratrichodorus spp., p.ej. Paratrichodorus minor, Paratylenchus spp., Pratylenchus spp., p.ej. Pratylenchus penetrans, Pseudohalenchus spp., Psilenchus spp., Punctodera spp., Quinisulcius spp., Radopholus spp., p.ej. Radopholus citrophilus, Radopholus similis, Rotylenchulus spp., Rotylenchus spp., Scutellonema spp., Subanguina spp., Trichodorus spp., p.ej. Trichodorus obtusus, Trichodorus primitivus, Tylenchorhynchus spp., p.ej. Tylenchorhynchus annulatus, Tylenchulus spp., p.ej. Tylenchulus semipenetrans, Xiphinema spp., p.ej. Xiphinema index.

Además se puede combatir del subreino protozoo el orden Coccidia, p.ej. Eimeria spp..

50 Los compuestos de la fórmula (I) en ciertas concentraciones o dosis de aplicación, también se pueden usar como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes que mejoran las propiedades de la planta, o como microbicidas o gametocidas, p.ej. como los fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (incluyendo agentes contra los viroides) o como agentes contra MLO (organismos como el micoplasma) y RLO (organismos como la rickettsia). También se pueden emplear dado el caso también como intermedios o precursores para la síntesis de
55 otros principios activos.

Formulaciones

La presente invención se refiere además a formulaciones y sus formas de aplicación como pesticidas como p.ej. licores para empapamiento, inmersión y en aerosol comprendiendo al menos un compuesto de la fórmula (I). En

- caso dado, las formas de aplicación contienen otros pesticidas y/o adyuvantes que mejoran el efecto como fomentadores de penetración, p.ej. aceites vegetales como p.ej. aceite de colza, aceite de girasol, aceites minerales como p.ej. aceites de parafina, ésteres de alquilo de ácidos grasos vegetales como p.ej. éster metílico de aceite de colza o de soja o alcoxilatos de alcano y/o agentes de difusión como p.ej. alquilsiloxanos y/o sales, p.ej. sales orgánicas o inorgánicas de amonio o fosfonio como p.ej. sulfato de amonio o hidrógeno fosfato diamónico y/o agentes fomentadores de retención, como p.ej. dioctilsulfosuccinato o polímeros de hidroxipropilguar y/o humectantes, como p.ej. glicerina y/o fertilizantes, como p.ej. los que contienen amonio, potasio o fósforo.
- Formulaciones habituales son p.ej. líquidos solubles en agua (SL), concentrados en emulsión (EC), emulsiones en agua (EW), concentrados en suspensión (SC, SE, FS, OD), gránulos dispersables en agua (WG), gránulos (GR) y concentrados en cápsula (CS); estos y otros tipos de formulaciones posibles se han descrito p.ej. por Crop Life International y en Pesticide Specifications, Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides, FAO Plant Production and Protection Papers – 173, prepared by the FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Specifications, 2004, ISBN: 9251048576. En caso dado, las formulaciones contienen además de uno o varios compuestos de la fórmula (I) otros principios activos agroquímicos.
- Preferentemente se trata de formulaciones o formas de aplicación que contienen excipientes como p.ej. diluyentes, disolventes, fomentadores de espontaneidad, agentes portadores, emulsionantes, dispersantes, anticongelantes, biocidas, espesantes y/u otros excipientes como p.ej. adyuvantes. En este contexto, un adyuvante es un componente que mejora la actividad biológica de la formulación, sin que el componente en sí tenga efecto biológico. Ejemplos de adyuvantes son agentes que promueven la retención, el comportamiento de difusión, la adhesión a la superficie de la hoja o la penetración.
- Estas formulaciones se producen de un modo conocido, p.ej. por medio de la mezcla de los compuestos de la fórmula (I) con excipientes como p.ej. diluyentes, disolventes y/o agentes portadores sólidos y/u otros excipientes como p.ej. tensioactivos. Las formulaciones se preparan ya sea en plantas adecuadas o bien antes o durante la aplicación.
- Como excipientes pueden usarse aquellas sustancias que son adecuadas para impartir a la formulación de los compuestos de la fórmula (I) o a las formas de aplicación derivadas de ella (como p.ej. pesticidas útiles como licores en aerosol o recubrimiento de semillas) propiedades particulares tales como ciertas propiedades físicas, técnicas y/o biológicas.
- Diluyentes adecuados son, p.ej., agua, líquidos químicos orgánicos polares y no polares, por ejemplo, de la clase de los hidrocarburos aromáticos y no aromáticos (tales como parafina, alquibencenos, alquilnaftalenos, clorobencenos), los alcoholes y polioles (que dado el caso se pueden sustituir, eterificar y/o esterificar), las cetonas (tales como la acetona, ciclohexanona), ésteres (incluyendo grasas y aceites) y (poli)éteres, las aminas no sustituidas y sustituidas, amidas, lactamas (tales como N–alquilpirrolidonas) y lactonas, las sulfonas y sulfóxidos (tales como dimetilsulfóxido).
- Si se usa agua como diluyente, también es posible emplear, p.ej., disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Esencialmente, los disolventes líquidos adecuados son: compuestos aromáticos tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafina, por ejemplo, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol y también sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes polares fuertes tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido y también agua.
- Básicamente se pueden usar todos los disolventes adecuados. Disolventes adecuados son p.ej. hidrocarburos aromáticos como p.ej. xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados tales como clorobenceno, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafina, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como p.ej. metanol, etanol, iso-propanol, butanol o glicol y también sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes polares fuertes tales como dimetilsulfóxido y también agua.
- Básicamente se pueden usar todos los portadores adecuados. Los portadores adecuados son en particular: p.ej. las sales de amonio y harinas de roca naturales tales como caolines, arcillas, talco, tiza, cuarzo, attapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y harinas de roca sintéticas, tales como ácido silícico altamente disperso, alúmina y silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras y /o fertilizantes sólidos. También se pueden usar mezclas de tales portadores. Como portadores para gránulos se tienen en cuenta: p.ej. rocas naturales trituradas y fraccionadas tales como calcita, mármol, pómez, sepiolita, dolomita, y también gránulos sintéticos de harinas orgánicas e inorgánicas, y gránulos de materiales orgánicos tales como el aserrín, papel, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco.
- También se pueden usar diluyentes o solventes licuados, en forma de gas. En particular son adecuados tales diluyentes o portadores que a temperatura y presión normal tienen forma de gas, p.ej. gas propelente en aerosol, tal como hidrocarburos halogenados, así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono.
- Ejemplos de emulsionantes y/o agentes formadores de espuma, dispersantes o humectantes con propiedades

- iónicas y no-iónicas o mezclas de estas sustancias tensioactivas son sales de poli(ácido acrílico), sales de ácido lignosulfónico, sales de ácido fenolsulfónico o ácido naftalenosulfónico, policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o con ácidos grasos o con aminas grasas, con fenoles sustituidos (preferentemente alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres sulfosuccínicos, derivados de taurina (preferentemente alquiltauratos), ésteres fosfóricos de alcoholes polietoxilados o fenoles, ésteres de ácidos grasos de polioles y derivados de los compuestos que contienen sulfatos, sulfonatos y fosfatos, p.ej. éter de alquilarilpoliglicol, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, hidrolizados de proteínas, licores de sulfito de lignina y metilcelulosa. La presencia de una sustancia tensioactiva es ventajosa cuando uno de los compuestos de la fórmula (I) y/o uno de los portadores inertes no es soluble en agua y cuando la aplicación se realiza en agua.
- 5
- 10 Se pueden usar colorantes como excipientes adicionales en las formulaciones y en las formas de aplicación de ellas derivadas tales como pigmentos inorgánicos, p.ej. óxido de hierro, óxido de titanio y Azul Prusiano, y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, colorantes azoicos y colorantes de ftalocianina metálica, y nutrientes y micronutrientes tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.
- También pueden estar presentes estabilizadores tal como estabilizadores a baja temperatura, conservantes, antioxidantes, agentes fotoprotectores u otros agentes que mejoran la estabilidad química y/o física. También pueden estar presentes agentes espumantes o antiespumantes.
- 15
- Se pueden usar además en las formulaciones y en las formas de aplicación de ellas derivadas como excipientes adicionales también fijadores tales como carboximetilcelulosa, polímeros sintéticos y naturales en forma de polvo, gránulos o látex, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico) y poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales tales como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos. Otros excipientes pueden ser aceites minerales y vegetales.
- 20
- También pueden estar presentes otros excipientes adicionales en las formulaciones y en las formas de aplicación de ellas derivadas. Tales aditivos son, p.ej. sustancias aromáticas, coloides protectores, aglutinantes, adhesivos, espesantes, agentes tixotrópicos, fomentadores de penetración y de retención, estabilizadores, agentes aislantes, agentes complejantes, humectantes, dispersantes. En general, los compuestos de la fórmula (I) pueden combinarse con cualquier aditivo sólido o líquido, que se utiliza habitualmente para los propósitos de formulación.
- 25
- Como fomentadores de retención se consideran todas aquellas sustancias que reducen la tensión superficial dinámica como p.ej. dioctilsulfosuccinato o los que aumentan la viscoelasticidad como p.ej. polímeros de hidroxipropilguar.
- 30
- Como fomentadores de penetración en el presente contexto se consideran todas aquellas sustancias que se usan habitualmente para mejorar la penetración de los principios activos agroquímicos en las plantas. Los fomentadores de penetración en este contexto se definen de modo que penetran a partir del licor de aplicación (generalmente acuoso) y/o por pulverización en la cutícula de la planta y por lo tanto pueden aumentar la movilidad del material (movilidad) de los principios activos en la cutícula. El procedimiento descrito en la bibliografía (Baur et al., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) puede ser utilizado para determinar esta propiedad. A modo de ejemplo se mencionan alcoxilatos de alcohol como p.ej. etoxilato de aceite de coco (10) o etoxilato de isotridecilo (12), ésteres de ácidos grasos como p.ej. éster metílico de aceite de colza o de soja, alcoxilatos de aminas grasas como p.ej. etoxilato de amina de sebo (15) o sales de amonio y/o fosfonio como p.ej. sulfato de amonio o hidrógeno fosfato diamónico.
- 35
- 40 Las formulaciones preferentemente comprenden entre el 0,00000001 y el 98 % en peso del compuesto de la fórmula (I), de manera especialmente preferente entre el 0,01 y el 95 % en peso del compuesto de la fórmula (I), de forma muy especialmente preferente entre el 0,5 y el 90 % en peso del compuesto de la fórmula (I), basado en el peso de la formulación.
- 45
- El contenido del compuesto de la fórmula (I) en las formas de aplicación (particularmente pesticidas) preparadas a partir de las formulaciones puede variar dentro de amplios intervalos. La concentración del compuesto de la fórmula (I) en las formas de aplicación habitualmente puede estar entre el 0,00000001 y el 95 % en peso del compuesto de la fórmula (I), preferentemente entre el 0,00001 y el 1 % en peso, basado en el peso de la forma de aplicación. La aplicación se realiza de una manera habitual adaptada a las formas de aplicación.

Mezclas

- 50 Los compuestos de la fórmula (I) se pueden usar en mezclas con uno o varios fungicidas, bactericidas, acaricidas, molusquicidas, nematocidas, insecticidas, compuestos microbiológicos, sustancias beneficiosas, herbicidas, fertilizantes, repelentes de aves, fitotónicos, agentes esterilizantes, protectores, semioquímicos y/o sustancias reguladoras del crecimiento adecuados, para p.ej. ampliar el espectro de actividad, para prolongar la duración de la acción, para aumentar la velocidad de la acción, impedir la repelencia o prevenir el desarrollo de la resistencia.
- 55 Además, tales combinaciones de sustancias activas pueden mejorar el crecimiento de las plantas y/o la tolerancia a factores abióticos como p.ej. temperaturas altas o bajas, la sequía o al incremento de agua o de salinidad del suelo. También se puede mejorar el comportamiento de la floración y de la fruta, optimizar la germinación y el enraizamiento, facilitar la cosecha y aumentar los rendimientos de cultivos, afectar a la madurez, mejorar la calidad

y/o el valor nutricional de los productos cosechados, extender la vida útil y/o la procesabilidad de los productos cosechados.

Además los compuestos de la fórmula (I) pueden estar presentes en mezclas con otros principios activos o semioquímicos, tales como feromonas y/o repelentes de aves y/o activadores de plantas y/o sustancias reguladoras del crecimiento y/o fertilizantes. Del mismo modo los compuestos de la fórmula (I) pueden utilizarse en mezclas con agentes para mejorar las propiedades de las plantas como p.ej. crecimiento, rendimiento y calidad del cultivo.

En una forma de realización particular de acuerdo con la invención, los compuestos de la fórmula (I) están presentes en formulaciones y en las formas de aplicación derivadas de éstas en mezclas con otros compuestos, preferentemente en aquellos descritos a continuación.

Si uno de los compuestos mencionados a continuación aparece en una de las distintas formas tautoméricas, entonces también están comprendidas estas formas aunque no se nombren explícitamente en cada caso.

Insecticidas / Acaricidas / Nematicidas

Los principios activos aquí nombrados por su "common name" son conocidos y están descritos p.ej. en el manual de pesticidas („The Pesticide Manual" 16^a ed., British Crop Protection Council 2012) o pueden buscarse en internet (p.ej. <http://www.alanwood.net/pesticides>).

(1) Inhibidores de la acetilcolinesterasa (AChE), como p.ej. carbamatos, p.ej. alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarilo, carbofuran, carbosulfan, etiofencarb, fenobucarb, formetanato, furatiocarb, isoprocarb, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, triazamato, trimetacarb, XMC y xillicarb; u organofosfatos, p.ej. acefato, azametifos, azinfos-etilo, azinfos-metilo, cadusafos, cloretoxifos, clorfenvinfos, clormefos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, coumafos, cianofos, demeton-S-metilo, diazinona, diclorvos/DDVP, dicrotofos, dimetoato, dimetilvinfos, disulfoton, EPN, etion, etoprofos, famfur, fenamifos, fenitrotion, fention, fostiazato, heptenofos, imiciafos, isofenfos, O-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo, isoxation, malation, mecarbam, metamidofos, metidation, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemeton-metilo, paratión, paration-metilo, fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidon, foxim, pirimifos-metilo, profenofos, propetamfos, protiofos, piraclofos, piridafention, quinalfos, sulfotep, tebupirimfos, temefos, terbufos, tetraclorvinfos, tiometon, triazofos, triclorfon y vamidotion.

(2) Antagonistas del canal de cloruro controlado por GABA, como p.ej. ciclodienos organoclorados, p.ej. clordane y endosulfan o fenilpirazoles (fiproles), p.ej. etiproles y fipronilo.

(3) Moduladores del canal de sodio/bloqueadores del canal de sodio dependientes del voltaje, tales como, p.ej. piretroides, p.ej. acrinatrina, aletrina, d-cis-trans aletrina, d-trans aletrina, bifentrina, bioaletrina, isómero S-ciclopentenilo de bioaletrina, bioresmetrina, cicloprotrina, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, gamma-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, theta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, cifenotrina [isómero (1R)-trans], deltametrina, empenrina [isómero (EZ)-(1R)], esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, tau-fluvalinato, halfenprox, imiprotrina, cadertrina, momfluorotrina, permetrina, fenotrina [isómero (1R)-trans], praletrina, piretrina (piretrum), resmetrina, silafluofen, teflutrina, tetrametrina, tetrametrina [isómero (1R)], tralometrina, transflutrina o DDT o metoxiclor.

(4) Agonistas nicotinérgicos del receptor de acetilcolina (nAChR), como p.ej. neonicotinoides, p.ej. acetamiprid, clotianidina, dinotefuran, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid y tiametoxam o nicotina o sulfoxaflor o flupiradifurona.

(5) Activadores nicotinérgicos alostéricos del receptor de acetilcolina (nAChR), como p.ej. espinosimas, p.ej. espinetoram y espinosad.

(6) Activadores del canal de cloruro, tales como p.ej. avermectina/milbemicina, p.ej. abamectina, benzoato de emamectina, lepimectina y milbemectina.

(7) Imitadores de la hormona juvenil, como p.ej. análogos de hormonas juveniles, p.ej. hidropreno, quinopreno y metopreno o fenoxicarb o piriproxifeno.

(8) Principios activos con mecanismos de acción desconocidos o no específicos, como p.ej. haluros de alquilo, p.ej. bromuro de metilo y otros haluros de alquilo; o cloropicrina o fluoruro de sulfurilo o bórax o tártaro emético.

(9) Inhibidores selectivos de la nutrición, p.ej. pimetrozina o flonicamid.

(10) Inhibidores del crecimiento de ácaros, p.ej. clofentezina, hexitiazox y diflovidazina o etoxazol.

(11) Destruidores microbianos de la membrana digestiva de insectos, tales como, por ejemplo, *Bacillus thuringiensis* subespecie *israelensis*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus thuringiensis* subespecie *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* subespecie *kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* subespecie *tenebrionis* y proteínas de plantas BT, p.ej. CryIAb, CryIAC, Cry1Fa, Cry2Ab, mCry3A, Cry3Ab, Cry3Bb, Cry34/35Ab1.

- (12) Inhibidores de la fosforilación oxidativa, destructores de ATP, tales como p.ej. diafentiuron o compuestos de organoestaño, p.ej. azociclotina, cihexatina y óxido de fenbutatina o propargita o tetradifon.
- (13) Desacopladores de la fosforilación oxidativa mediante interrupción del gradiente del protón H, tales como p.ej. clorfenapir, DNOC y sulfluramida.
- 5 (14) Antagonistas nicotínicos del receptor de acetilcolina, como p.ej. bensultap, cartap clorhidrato, tiocilam y tiosultap-sodio.
- (15) Inhibidores de la biosíntesis de quitina, tipo 0, tales como, p.ej. bistrifluron, clorfluazuron, diflubenzuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron, teflubenzuron y triflumuron.
- (16) Inhibidores de la biosíntesis de quitina, tipo 1, tales como, p.ej. buprofezina.
- 10 (17) Principios activos que alteran la muda (particularmente en dípteros) tales como, por ejemplo, ciromazina
- (18) Agonistas receptores de la ecdisona, como p.ej. cromafenocida, halofenocida, metoxifenocida y tebufenocida.
- (19) Agonistas octopaminérgicos, tales como, p.ej. amitraz.
- 15 (20) Inhibidores del transporte de electrones del complejo III, tales como p.ej. hidrametilnona, acequinocilo, fluacipirim.
- (21) Inhibidores del transporte de electrones del complejo I, como p.ej. METI-acaricidas, p.ej. fenazaquina, fenpiroximato, pirimidifeno, piridaben, tebufenpirad y tolfenpirad o rotenona (Derris).
- (22) Bloqueadores del canal de sodio dependientes de la tensión, p.ej. indoxacarb o metaflumizona.
- 20 (23) Inhibidores de la acetil-CoA-carboxilasa, tales como p.ej. derivados de ácido tetrónico y del ácido tetrámico, p.ej. espiroclifeno, espiromesifeno y espirotetramato.
- (24) Inhibidores del transporte de electrones del complejo IV, tales como p.ej. fosfinas, p.ej. fosfuro de aluminio, fosfuro de calcio, fosfina y fosfuro de cinc o cianuro.
- (25) Inhibidores del transporte de electrones del complejo II, tales como p.ej. cianopirafeno y ciflumetofeno.
- 25 (28) Efectores del receptor de rianodina, tales como, p.ej. diamidas, p.ej. clorantraniliprol, ciantraniliprol y flubendiamida.
- Otros principios activos con mecanismos de acción desconocidos o dudosos como p.ej. afidopiropen, afoxolaner, azadiractina, benclotiaz, benzoximato, bifenazato, broflanilide, bromopropilato, quinometionato, criolita, ciclaniliprol, cicloxaprid, cihalodiamida dicloromezotiaz, dicofol, diflovidazina, flometoquina, fluazaindolizina, fluensulfona, flufenerim, flufenoxistrobina, flufiprol, fluhexafon, fluopiram, fluralaner, fluxametamida, fufenozida, guadipir, heptaflutrina, imidaclotiz, iprodiona, lotilaner, meperflutrina, paichongding, piflubumida, piridalilo, pirifluquinazon, piriminostrobina, Sarolaner, tetrametilflutrina, tetraniliprole, tetraclorantraniliprol, tioxafafen, tiofluoximato, triflumezopirim y yodometano; además preparados a base de *Bacillus firmus* (I-1582, BioNeem, Votivo), así como los siguientes compuestos activos conocidos: 1-{2-fluoro-4-metil-5-[(2,2,2-trifluoretil)sulfinilo]fenil}-3-(trifluormetil)-1H-1,2,4-triazol-5-amina (conocido por el documento WO2006/043635), {1'-[(2E)-3-(4-clorofenil)prop-2-en-1-il]-5-fluoro-espiro[indol-3,4'-piperidin]-1(2H)-il}{2-cloropiridina-4-il}metanona (conocido por el documento WO2003/106457), 2-cloro-N-[2-{1'-[(2E)-3-(4-clorofenil)prop-2-en-1-il]piperidin-4-il}-4-(trifluormetil)fenil]isonicotinamida (conocido por el documento WO2006/003494), 3-(2,5-dimetilofenil)-4-hidroxi-8-metoxi-1,8-diazaespiro[4.5]dec-3-en-2-ona (conocido por el documento WO2009/049851), carbonato de 3-(2,5-dimetilofenil)-8-metoxi-2-oxo-1,8-diazaespiro[4.5]dec-3-en-4-il-etilo (conocido por el documento WO2009/049851), 4-(but-2-in-1-iloxi)-6-(3,5-dimetilpiperidin-1-il)-5-fluoropirimidina (conocido por el documento WO2004/099160), 4-(but-2-in-1-iloxi)-6-(3-clorofenil)pirimidina (conocido por el documento WO2003/076415), PF1364 (n.º de reg. CAS 1204776-60-2), 2-[2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridina-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)-5-cloro-3-metilbenzoil]-2-metilhidracincarboxilato de metilo (conocido por el documento WO2005/085216), 2-[2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonilo}amino)-5-cian-3-metilbenzoil]-2-etilhidracincarboxilato de metilo (conocido por el documento WO2005/085216), 2-[2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)-5-cian-3-metilbenzoil]-2-metilhidracincarboxilato de metilo (conocido por el documento WO2005/085216), 2-[3,5-dibromo-2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)benzoil]-2-etilhidracincarboxilato de metilo (conocido por el documento WO2005/085216), N-[2-(5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-il)-4-cloro-6-metilofenil]-3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-carboxamida (conocido por el documento CN102057925), 4-[5-(3,5-diclorofenil)-5-(trifluormetil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-2-metil-N-(1-oxidotietan-3-il)benzamida (conocido por el documento WO2009/080250), N-[(2E)-1-[(6-cloropiridin-3-il)metil]piridin-2(1H)-iliden]-2,2,2-trifluoroacetamida (conocido por el documento WO2012/029672), 1-[(2-cloro-1,3-tiazol-5-il)metil]-4-oxo-3-fenil-4H-pirido[1,2-a]pirimidin-1-io-2-olato (conocido por el documento WO2009/099929), 1-[(6-cloropiridin-3-il)metil]-4-oxo-3-fenil-4H-pirido[1,2-a]pirimidin-1-io-2-olato (conocido por el documento WO2009/099929), 4-(3-{2,6-dicloro-4-[(3,3-dicloroprop-2-en-1-il)oxi]fenoxi}propoxi)-2-metoxi-6-(trifluormetil)pirimidina (conocido por el documento

CN101337940), N-[2-(terc-butylcarbamoil)-4-cloro-6-metilfenil]-1-(3-cloropiridin-2-il)-3-(fluorometoxi)-1H-pirazol-5-carboxamida (conocido por el documento WO2008/134969, [2-(2,4-diclorofenil)-3-oxo-4-oxaesp[ro]4.5]dec-1-en-1-il]-carbonato de butilo (conocido por el documento CN 102060818), 3E)-3-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridiliden]-1,1,1-trifluoro-propano-2-ona (conocido por el documento WO2013/144213, N-(metilsulfonil)-6-[2-(piridin-3-il)-1,3-tiazol-5-il]piridin-2-carboxamida (conocido por el documento WO2012/000896), N-[3-(bencilcarbamoil)-4-clorofenil]-1-metil-3-(pentafluoroetil)-4-(trifluorometil)-1H-pirazol-5-carboxamida (conocido por el documento WO2010/051926), 5-bromo-4-cloro-N-[4-cloro-2-metil-6-(metilcarbamoil)fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)pirazol-3-carboxamida (conocido por el documento CN103232431).

Fungicidas

- 10 Los principios activos aquí especificados por su "nombre común" son conocidos, están descritos p.ej. en el manual de pesticidas "Pesticide Manual" o en Internet (p.ej.: <http://www.alanwood.net/pesticides>).

15 Todos los componentes de combinación fungicidas de las clases (1) a (15) opcionalmente pueden formar sales con las bases o los ácidos correspondientes, siempre y cuando haya grupos funcionales adecuados. Además se incluye en los componentes de combinación fungicidas mencionados de las clases (1) a (15) también formas tautoméricas, en tanto que la tautomería sea posible.

- 1) Inhibidores de la biosíntesis de ergosterol, p.ej. (1.01) aldimorf, (1.02) azaconazol, (1.03) bitertanol, (1.04) bromuconazol, (1.05) ciproconazol, (1.06) diclobutrazol, (1.07) difenoconazol, (1.08) diniconazol, (1.09) diniconazol-M, (1.10) dodemorf, (1.11) acetato de dodemorf, (1.12) epoxiconazol, (1.13) etaconazol, (1.14) fenarimol, (1.15) fenbuconazol, (1.16) fenhexamida, (1.17) fenpropidina, (1.18) fenpropimorf, (1.19) fluquinconazol, (1.20) flurprimidol, (1.21) flusilazol, (1.22) flutriafol, (1.23) furconazol, (1.24) furconazol-cis, (1.25) hexaconazol, (1.26) imazalil, (1.27) sulfato de imazalil, (1.28) imibenconazol, (1.29) ipconazol, (1.30) metconazol, (1.31) miclobutanil, (1.32) naftifin, (1.33) nuarimol, (1.34) oxpoconazol, (1.35) paclobutrazol, (1.36) pefurazoat, (1.37) penconazol, (1.38) piperalina, (1.39) procloraz, (1.40) propiconazol, (1.41) protioconazol, (1.42) piributicarb, (1.43) pirifenox, (1.44) quinconazol, (1.45) simeconazol, (1.46) espiroxamina, (1.47) tebuconazol, (1.48) terbinafin, (1.49) tetraconazol, (1.50) triadimefon, (1.51) triadimenol, (1.52) tridemorf, (1.53) triflumizol, (1.54) triforina, (1.55) triticonazol, (1.56) uniconazol, (1.57) uniconazol-p, (1.58) viniconazol, (1.59) voriconazol, (1.60) 1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)cicloheptanol, (1.61) 1-(2,2-dimetilo-2,3-dihidro-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo, (1.62) N'-{5-(difluorometil)-2-metil-4-[3-(trimetilsililo)propoxi]fenil}-n-etil-n-metilimidofornamida, (1.63) n-etil-n-metil-N'-[2-metil-5-(trifluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil]imidofornamida, (1.64) O-[1-(4-metoxifenoxi)-3,3-dimetilbutano-2-il]-1H-imidazol-1-carbotioato, (1.65) pirisoxazol, (1.66) 2-[[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.67) 1-[[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol-5-iltiocianato, (1.68) 5-(alilsulfanil)-1-[[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol, (1.69) 2-[1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetiloheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.70) 2-[[rel(2R,3S)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.71) 2-[[rel(2R,3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.72) 1-[[rel(2R,3S)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol-5-iltiocianato, (1.73) 1-[[rel(2R,3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol-5-iltiocianato, (1.74) 5-(alilsulfanil)-1-[[rel(2R,3S)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol, (1.75) 5-(alilsulfanil)-1-[[rel(2R,3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol, (1.76) 2-[(2S,4S,5S)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.77) 2-[(2R,4S,5S)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.78) 2-[(2R,4R,5R)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.79) 2-[(2S,4R,5R)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.80) 2-[(2S,4S,5R)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.81) 2-[(2R,4S,5R)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.82) 2-[(2R,4R,5S)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.83) 2-[(2S,4R,5S)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.84) 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)propano-2-ol, (1.85) 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol, (1.86) 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)pentan-2-ol, (1.87) 2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol, (1.88) 2-[2-cloro-4-(2,4-diclorofenoxi)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)propan-2-ol, (1.89) (2R)-2-(1-clorociclopropil)-4-[(1R)-2,2-diclorociclopropil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol, (1.90) (2R)-2-(1-clorociclopropil)-4-[(1S)-2,2-diclorociclopropil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol, (1.91) (2S)-2-(1-clorociclopropil)-4-[(1S)-2,2-diclorociclopropil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol, (1.92) (2S)-2-(1-clorociclopropil)-4-[(1R)-2,2-diclorociclopropil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol, (1.93) (1S,2R,5R)-5-(4-clorobencil)-2-(clorometil)-2-metil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)ciclopentanol, (1.94) (1R,2S,5S)-5-(4-clorobencil)-2-(clorometil)-2-metil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)ciclopentanol, (1.95) 5-(4-clorobencil)-2-(clorometil)-2-metil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)ciclopentanol.

- 2) Inhibidores de la cadena respiratoria del complejo I o II, p.ej. (2.01) bixafen, (2.02) boscalid, (2.03) carboxin, (2.04) diflometorim, (2.05) fenfuram, (2.06) fluopiram, (2.07) flutolanil, (2.08) fluxapiraxad, (2.09) furametpir, (2.10) furmeciclox, (2.11) isopirazam (mezcla de racemato syn-epimérico 1RS,4SR,9RS y racemato anti-epimérico 1RS,4SR,9SR), (2.12) isopirazam (racemato anti-epimérico 1RS,4SR,9SR), (2.13) isopirazam (enantiómero anti-

epimérico 1R,4S,9S), (2.14) isopirazam (enantiómero anti-epimérico 1S,4R,9R), (2.15) isopirazam (racemato syn-epimérico 1RS,4SR,9RS), (2.16) isopirazam (enantiómero syn-epimérico 1R,4S,9R), (2.17) isopirazam (enantiómero syn-epimérico 1S,4R,9S), (2.18) mepronil, (2.19) oxicarboxina, (2.20) penflufen, (2.21) pentiopirad, (2.22) sedaxan, (2.23) tifluzamida, (2.24) 1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoretoxi)fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.25) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.26) 3-(difluorometil)-N-[4-fluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)fenil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.27) N-[1-(2,4-diclorofenil)-1-metoxipropano-2-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.28) 5,8-difluoro-N-[2-(2-fluoro-4-[[4-(trifluorometil)piridin-2-il]oxi]fenil)etil]quinazolin-4-amina, (2.29) benzovindiflupir, (2.30) N-[(1S,4R)-9-(diclorometil)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.31) N-[(1R,4S)-9-(diclorometilo)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.32) 3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.33) 1,3,5-trimetil-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.34) 1-metil-3-(trifluorometil)-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.35) 1-metil-3-(trifluorometil)-N-[(3R)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.36) 1-metil-3-(trifluorometil)-N-[(3S)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.37) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[(3S)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.38) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[(3R)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.39) 1,3,5-trimetil-N-[(3R)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.40) 1,3,5-trimetil-N-[(3S)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.41) benodanil, (2.42) 2-cloro-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)piridin-3-carboxamida, (2.43) isofetamid, (2.44) 1-metil-3-(trifluorometil)-N-[2-(trifluorometil)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.45) N-(4'-clorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.46) N-(2',4'-diclorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.47) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[4'-(trifluorometil)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.48) N-(2',5'-difluorobifenil-2-il)-1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.49) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[4'-(prop-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.50) 5-fluoro-1,3-dimetil-N-[4'-(prop-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.51) 2-cloro-N-[4'-(prop-1-in-1-il)bifenil-2-il]nicotinamida, (2.52) 3-(difluorometil)-N-[4'-(3,3-dimetilbutano-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.53) N-[4'-(3,3-dimetilbutan-1-in-1-il)bifenil-2-il]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.54) 3-(difluorometil)-N-(4'-etinilbifenil-2-il)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.55) N-(4'-etinilbifenil-2-il)-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.56) 2-cloro-N-(4'-etilbifenil-2-il)nicotinamida, (2.57) 2-cloro-N-[4'-(3,3-dimetilbutan-1-in-1-il)bifenil-2-il]nicotinamida, (2.58) 4-(difluorometil)-2-metil-N-[4'-(trifluorometil)bifenil-2-il]-1,3-tiazol-5-carboxamida, (2.59) 5-fluoro-N-[4'-(3-hidroxil-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.60) 2-cloro-N-[4'-(3-hidroxil-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]nicotinamida, (2.61) 3-(difluorometil)-N-[4'-(3-metoxil-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.62) 5-fluoro-N-[4'-(3-metoxil-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.63) 2-cloro-N-[4'-(3-metoxil-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]nicotinamida, (2.64) 1,3-dimetil-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.65) 1,3-dimetil-N-[(3R)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.66) 1,3-dimetil-N-[(3S)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.67) 3-(difluorometil)-N-metoxil-1-metil-N-[1-(2,4,6-triclorofenil)propano-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.68) 3-(difluorometil)-N-(7-fluoro-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.69) 3-(difluorometil)-N-[(3R)-7-fluoro-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.70) 3-(difluorometil)-N-[(3S)-7-fluoro-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida.

3) Inhibidores de la cadena respiratoria del complejo III, p.ej. (3.01) ametoctradin, (3.02) amisulbromo, (3.03) azoxistrobina, (3.04) ciazofamida, (3.05) coumetoxistrobina, (3.06) coumoxistrobina, (3.07) dimoxistrobina, (3.08) enoxastrobina, (3.09) famoxadon, (3.10) fenamidon, (3.11) flufenoxistrobina, (3.12) fluoxastrobina, (3.13) cresoxim-metilo, (3.14) metominostrobina, (3.15) orisastrobina, (3.16) picoxistrobina, (3.17) piraclostrobina, (3.18) pirametostrobina, (3.19) piraoxistrobina, (3.20) piribencarb, (3.21) triclopircarb, (3.22) trifloxistrobina, (3.23) (2E)-2-(2-[[6-(3-cloro-2-metilfenoxil)-5-fluoropirimidina-4-il]oxi]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida, (3.24) (2E)-2-(metoxiimino)-N-metil-2-(2-[[{(1E)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden}amino]oxi]metil]fenil)acetamida, (3.25) (2E)-2-(metoxiimino)-N-metil-2-{2-[(E)-{1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi}imino)metil]fenil}acetamida, (3.26) (2E)-2-{2-[[{(1E)-1-(3-[[E)-1-fluoro-2-fenilvinil]oxi]fenil)etiliden]amino]oxi]metil]fenil}-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida, (3.27) fenaminostrobina, (3.28) 5-metoxil-2-metil-4-(2-[[{(1E)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden]amino]oxi]metil]fenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona, (3.29) (2E)-2-{2-[[{ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metilo]sulfanil]metil]fenil}-3-metoxiacrilato de metilo, (3.30) N-(3-etil-3,5,5-trimetilciclohexil)-3-formamido-2-hidroxibenzamida, (3.31) 2-{2-[(2,5-dimetilfenoxil)metil]fenil}-2-metoxil-N-metilacetamida, (3.32) 2-{2-[(2,5-dimetilfenoxil)metil]fenil}-2-metoxil-N-metilacetamida, (3.33) (2E,3Z)-5-[[1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-il]oxi]-2-(metoxiimino)-N,3-dimetilpent-3-enamida.

4) Inhibidores de la mitosis y la división celular, p.ej. (4.01) benomilo, (4.02) carbendazim, (4.03) clorfenazol, (4.04) dietofencarb, (4.05) etaboxam, (4.06) fluopicolid, (4.07) fuberidazol, (4.08) pencicuron, (4.09) tiabendazol, (4.10) tiofanato-metilo, (4.11) tiofanato, (4.12) zoxamida, (4.13) 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, (4.14) 3-cloro-5-(6-cloropiridin-3-il)-6-metil-4-(2,4,6-trifluorofenil)piridazina.

5) Compuestos capaces de atacar en varios puntos ("Multisite Action"), p.ej. (5.01) mezcla de Bordeaux, (5.02) captafol, (5.03) captan, (5.04) clorotalonio, (5.05) hidróxido de cobre, (5.06) naftenato de cobre, (5.07) óxido de

- 5 cobre, (5.08) oxiclورو de cobre, (5.09) sulfato de cobre (2+), (5.10) diclofluanida, (5.11) ditanona, (5.12) dodina, (5.13) base libre de dodina, (5.14) ferbam, (5.15) fluorofolpet, (5.16) folpet, (5.17) guazatina, (5.18) acetato de guazatina, (5.19) iminoctadina, (5.20) albesilato de iminoctadina, (5.21) triacetato de iminoctadina, (5.22) mancobre, (5.23) mancozeb, (5.24) maneb, (5.25) metiram, (5.26) metiram-cinc, (5.27) oxina-cobre, (5.28) propamidina, (5.29) propineb, (5.30) azufre y preparaciones de azufre incluyendo polisulfuro de calcio, (5.31) tiram, (5.32) toliifluanida, (5.33) zineb, (5.34) ziram, (5.35) anilazina.
- 6) Compuestos capaces de inducir una defensa en el huésped, como p.ej. (6.01) acibenzolar-S-metilo, (6.02) isotianilo, (6.03) probenazol, (6.04) tiadinilo, (6.05) laminarina.
- 10 7) Inhibidores de la biosíntesis de aminoácidos y/o proteínas, p.ej. (7.01) andoprim, (7.02) blasticidina-S, (7.03) ciprodinilo, (7.04) kasugamicina, (7.05) hidrato de clorhidrato de kasugamicina, (7.06) mepanipirim, (7.07) pirimetanilo, (7.08) 3-(5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-3,4-dihidroisoquinolin-1-il)quinolina, (7.09) oxitetraciclina, (7.10) estreptomina.
- 8) Inhibidores de la producción de ATP, p.ej. (8.01) acetato de fentina, (8.02) cloruro de fentina, (8.03) hidróxido de fentina, (8.04) siltiofam.
- 15 9) Inhibidores de la síntesis de paredes celulares p.ej. (9.01) bentiavalicarb, (9.02) dimetomorf, (9.03) flumorf, (9.04) iprovalicarb, (9.05) mandipropamida, (9.06) polioxinas, (9.07) polioxorim, (9.08) validamicina A, (9.09) valifenalato, (9.10) polioxina B, (9.11) (2E)-3-(4-terc-butilfenil)-3-(2-cloropiridin-4-il)-1-(morfolin-4-il)prop-2-en-1-ona, (9.12) (2Z)-3-(4-terc-butilfenil)-3-(2-cloropiridin-4-il)-1-(morfolin-4-il)prop-2-en-1-ona.
- 20 10) Inhibidores de la síntesis de lípidos y de membranas, p.ej. (10.01) bifenilo, (10.02) cloroneb, (10.03) diclorán, (10.04) edifenfos, (10.05) etridiazol, (10.06) yodocarb, (10.07) iprobenfos, (10.08) isotriolano, (10.09) propamocarb, (10.10) clorhidrato de propamocarb, (10.11) protiocarb, (10.12) pirazofos, (10.13) quintoceno, (10.14) tecnaceno, (10.15) tolclofos-metilo.
- 25 11) Inhibidores de la biosíntesis de melanina, p.ej. (11.01) carpropamida, (11.02) diclocimet, (11.03) fenoxanilo, (11.04) ftalida, (11.05) piroquilon, (11.06) triciclazol, (11.07) {3-metil-1-[(4-metilbenzoi)amino]butan-2-il}carbamato de 2,2,2-trifluoroetil.
- 30 12) Inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos, p.ej. (12.01) benalaxilo, (12.02) benalaxilo-M (kiralaxilo), (12.03) bupirimato, (12.04) clozilacon, (12.05) dimetirimol, (12.06) etirimol, (12.07) furalaxilo, (12.08) himexazol, (12.09) metalaxilo, (12.10) metalaxilo-M (mefenoxam), (12.11) ofurace, (12.12) oxadixilo, (12.13) ácido oxolinico, (12.14) octilina.
- 13) Inhibidores de la transducción de la señal p.ej. (13.01) clozolinato, (13.02) fenciclonilo, (13.03) fludioxonilo, (13.04) iprodione, (13.05) procimidona, (13.06) quinoxifeno, (13.07) vinclozolina, (13.08) proquinazid.
- 14) Compuestos capaces de actuar como un surfactante como p.ej. (14.01) binapacril, (14.02) dinocap, (14.03) ferimzon, (14.04) fluazinam, (14.05) meptildinocap.
- 35 15) Otros compuestos, p.ej. (15.001) bentiazol, (15.002) betoxazina, (15.003) capsimicina, (15.004) Carvona, (15.005) quinometionat, (15.006) piriofenon (chlazafenon), (15.007) cufraneb, (15.008) ciflufenamid, (15.009) cimoxanilo, (15.010) ciprosulfamida, (15.011) dazomet, (15.012) debacarb, (15.013) diclorofeno, (15.014) diclomezina, (15.015) difenzoquat, (15.016) difenzoquatmetilsulfato, (15.017) difenilamina, (15.018) ecomato, (15.019) fenpirazamina, (15.020) flumetover, (15.021) fluoroimida, (15.022) flusulfamida, (15.023) flutianilo, (15.024) fosetil-aluminio, (15.025) fosetil-calcio, (15.026) fosetil-sodio, (15.027) hexaclorobenceno, (15.028) irumamicina, (15.029) metasulfocarb, (15.030) metilisotiocianato, (15.031) metrafenona, (15.032) mildiomicina, (15.033) natamicina, (15.034) dimetiltiocarbamato de níquel, (15.035) nitrotal-isopropilo, (15.036) oxamocarb, (15.037) oxifentiina, (15.038) pentaclorofenol y sales, (15.039) fenotrina, (15.040) ácido fosfórico y sus sales, (15.041) fosetilato de propamocarb, (15.042) propanosina-sodio, (15.043) pirimorf, (15.044) pirrolnitrina, (15.045) tebufloquina, (15.046) tecloftalam, (15.047) tolnifanid, (15.048) triazoxida, (15.049) triclamida, (15.050) zarilamida, (15.051) 2-metilpropanoato de (3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[[{3-[(isobutiriloxi)metoxi]-4-metoxipiridin-2-il}carbonil)amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-ilo, (15.052) 1-(4-{4-[(5R)-5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, (15.053) 1-(4-{4-[(5S)-5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, (15.054) oxatiapirolina, (15.055) 1H-imidazol-1-carboxilato de 1-(4-metoxifenoxi)-3,3-dimetilbutan-2-ilo, (15.056) 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, (15.057) 2,3-dibutil-6-clorotieno[2,3-d]pirimidin-4(3H)-ona, (15.058) 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona, (15.059) 2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-(4-{4-[(5R)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona, (15.060) 2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-(4-{4-[(5S)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona, (15.061) 2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-{4-[4-(5-fenil-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il)-1,3-tiazol-2-il]piperidin-1-il}etanona, (15.062) 2-butoxi-6-yodo-3-propilo-4H-cromen-4-ona, (15.063) 2-cloro-5-[2-cloro-1-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-4-metil-1H-imidazol-5-il]piridina, (15.064) 2-fenilfenol y sales, (15.065) 3-(4,4,5-trifluoro-3,3-dimetil-3,4-dihidroisoquinolin-1-il)quinolina, (15.066) nitrilo de ácido 3,4,5-tricloropiridin-2,6-dicarboxílico, (15.067) 3-cloro-5-(4-clorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-6-metilopiridazina, (15.068) 4-(4-clorofenil)-5-

(2,6-difluorofenil)-3,6-dimetilpiridazina, (15.069) 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, (15.070) 5-cloro-N'-fenil-N'-(prop-2-in-1-il)tiofen-2-sulfonohidrazida, (15.071) 5-fluoro-2-[(4-fluorobencil)oxi]pirimidin-4-amina, (15.072) 5-fluoro-2-[(4-metilbencil)oxi]pirimidin-4-amina, (15.073) 5-metil-6-octil[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, (15.074) (2Z)-3-amino-2-ciano-3-fenilacrilato de etilo, (15.075) N'-(4-[[3-(4-clorobencil)-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi])-2,5-dimetilfenil-N-etil-N-metilimidofornamida, (15.076) N-(4-clorobencil)-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-il)oxi]fenil]propanoamida, (15.077) N-[(4-clorofenil)(ciano)metil]-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-il)oxi]fenil]propanoamida, (15.078) N-[(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil]-2,4-dicloronicotinamida, (15.079) N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2-fluoro-4-yodonicotinamida, (15.081) N-[(E)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]-2-fenilacetamida, (15.082) N-[(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]-2-fenilacetamida, (15.083) N'-[4-[(3-terc-butil-4-ciano-1,2-tiazol-5-il)oxi]-2-cloro-5-metilfenil]-N-etil-N-metilimidofornamida, (15.084) N-metil-2-(1-[[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil]piperidin-4-il)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)-1,3-tiazol-4-carboxamida, (15.085) N-metil-2-(1-[[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil]piperidin-4-il)-N-[(1R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il]-1,3-tiazol-4-carboxamida, (15.086) N-metil-2-(1-[[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil]piperidin-4-il)-N-[(1S)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il]-1,3-tiazol-4-carboxamida, (15.087) {6-[[[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)(fenil)metilen]amino]oxi]metil]piridin-2-il}carbamidato de pentilo, (15.088) ácido fenazin-1-carboxílico, (15.089) quinolin-8-ol, (15.090) sulfato de quinolin-8-ol (2:1), (15.091) {6-[[[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)(fenil)metilen]amino]oxi]metil]piridin-2-il}carbamidato de terc-butilo, (15.092) (5-bromo-2-metoxi-4-metilpiridin-3-il)(2,3,4-trimetoxi-6-metilfenil)metanona, (15.093) N-[2-(4-[[3-(4-clorofenil)prop-2-in-1-il]oxi]-3-metoxifenil]etil]-N2-(metilsulfonil)valinamida, (15.094) ácido 4-oxo-4-[(2-feniletil)amino]butírico, (15.095) {6-[[[(Z)-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)(fenil)metilen]amino]oxi]metil]piridin-2-il}carbamidato de but-3-in-1-ilo, (15.096) 4-amino-5-fluoropirimidin-2-ol (forma tautomérica: 4-amino-5-fluoropirimidin-2(1H)-ona), (15.097) 3,4,5-trihidroxibenzoato de propilo, (15.098) [3-(4-cloro-2-fluorofenil)-5-(2,4-difluorofenil)-1,2-oxazol-4-il](piridin-3-il)metanol, (15.099) (S)-[3-(4-cloro-2-fluorofenil)-5-(2,4-difluorofenil)-1,2-oxazol-4-il](piridin-3-il)metanol, (15.100) (R)-[3-(4-cloro-2-fluorofenil)-5-(2,4-difluorofenil)-1,2-oxazol-4-il](piridin-3-il)metanol, (15.101) 2-fluoro-6-(trifluorometil)-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)benzamida, (15.102) 2-(6-bencilpiridin-2-il)quinazolina, (15.103) 2-[6-(3-fluoro-4-metoxifenil)-5-metilpiridin-2-il]quinazolina, (15.104) 3-(4,4-difluoro-3,3-dimetil-3,4-dihidroisoquinolin-1-il)quinolina, (15.105) ácido abscísico, (15.106) N'-[5-bromo-6-(2,3-dihidro-1H-inden-2-il)oxi]-2-metilpiridin-3-il]-N-etil-N-metilimidofornamida, (15.107) N'-[5-bromo-6-[1-(3,5-difluorofenil)etoxi]-2-metilpiridin-3-il]-N-etil-N-metilimidofornamida, (15.108) N'-[5-bromo-6-[(1R)-1-(3,5-difluorofenil)etoxi]-2-metilpiridin-3-il]-N-etil-N-metilimidofornamida, (15.109) N'-[5-bromo-6-[(1S)-1-(3,5-difluorofenil)etoxi]-2-metilpiridin-3-il]-N-etil-N-metilimidofornamida, (15.110) N'-[5-bromo-6-[(cis-4-isopropilciclohexil)oxi]-2-metilpiridin-3-il]-N-etil-N-metilimidofornamida, (15.111) N'-[5-bromo-6-[(trans-4-isopropilciclohexil)oxi]-2-metilpiridin-3-il]-N-etil-N-metilimidofornamida, (15.112) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(2-isopropilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.113) N-ciclopropil-N-(2-ciclopropilbencil)-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.114) N-(2-terc-butilbencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.115) N-(5-cloro-2-etilbencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.116) N-(5-cloro-2-isopropilbencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.117) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-N-(2-etil-5-fluorobencil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.118) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(5-fluoro-2-isopropilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.119) N-ciclopropil-N-(2-ciclopropil-5-fluorobencil)-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.120) N-(2-ciclopropil-5-fluorobencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.121) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(2-fluoro-6-isopropilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.122) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-N-(2-etil-5-metilbencil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.123) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(2-isopropil-5-metilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.124) N-ciclopropil-N-(2-ciclopropil-5-metilbencil)-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.125) N-(2-terc-butil-5-metilbencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.126) N-[5-cloro-2-(trifluorometil)bencil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.127) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-N-[5-metil-2-(trifluorometil)bencil]-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.128) N-[2-cloro-6-(trifluorometil)bencil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.129) N-[3-cloro-2-fluoro-6-(trifluorometil)bencil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.130) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-N-(2-etil-4,5-dimetilbencil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.131) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(2-isopropilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.132) N'-(2,5-dimetil-4-fenoxifenil)-N-etil-N-metilimidofornamida, (15.133) N'-[4-[(4,5-dicloro-1,3-tiazol-2-il)oxi]-2,5-dimetilfenil]-N-etil-N-metilimidofornamida, (15.134) N-(4-cloro-2,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.135) 9-fluoro-2,2-dimetil-5-(quinolin-3-il)-2,3-dihidro-1,4-benzoxazepina, (15.136) 2-[2-fluoro-6-[(8-fluoro-2-metilquinolin-3-il)oxi]fenil]propano-2-ol, (15.137) 2-[2-[(7,8-difluoro-2-metilquinolin-3-il)oxi]-6-fluorofenil]propano-2-ol, (15.138) 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-N-(2-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.139) 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-N-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.140) 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-N-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.141) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.142) N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.143) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-bromofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.144) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-bromo-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.145) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-clorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.146) N-(2-bromofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.147) 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-N-(2-clorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.148) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.149) 4-(2-bromo-4-

- fluorofenil)-N-(2-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.150) N'-(4-{3-[(difluorometil)sulfanil]fenoxi}-2,5-dimetilfenil)-N-etil-N-metilimidoforamida, (15.151) N'-(2,5-dimetil-4-{3-[(1,1,2,2-tetrafluoroetil)sulfanil]fenoxi}fenil)-N-etil-N-metilimidoforamida, (15.152) N'-(2,5-dimetil-4-{3-[(2,2,2-trifluoroetil)sulfanil]fenoxi}fenil)-N-etil-N-metilimidoforamida, (15.153) N'-(2,5-dimetil-4-{3-[(2,2,3,3-tetrafluoropropil)sulfanil]fenoxi}fenil)-N-etil-N-metilimidoforamida, (15.154) N'-(2,5-dimetil-4-{3-[(pentafluoroetil)sulfanil]fenoxi}fenil)-N-etil-N-metilimidoforamida, (15.155) N'-(4-{3-(difluorometoxi)fenil}sulfanil)-2,5-dimetilfenil)-N-etil-N-metilimidoforamida, (15.156) N'-(2,5-dimetil-4-{3-[(1,1,2,2-tetrafluoroetil)fenil]sulfanil}fenil)-N-etil-N-metilimidoforamida, (15.157) N'-(2,5-dimetil-4-{3-[(2,2,2-trifluoroetil)fenil]sulfanil}fenil)-N-etil-N-metilimidoforamida, (15.158) N'-(2,5-dimetil-4-{3-[(2,2,3,3-tetrafluoropropoxi)fenil]sulfanil}fenil)-N-etil-N-metilimidoforamida, (15.159) N'-(2,5-dimetil-4-{3-[(pentafluoroetil)fenil]sulfanil}fenil)-N-etil-N-metilimidoforamida, (15.160) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[2-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.161) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[2-fluoro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.162) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[2-cloro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.163) 2-{3-[2-(1-[[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil]piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il}fenilmetanosulfonato, (15.164) 2-{3-[2-(1-[[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil]piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il}-3-clorofenilmetanosulfonato, (15.165) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{(5S)-5-[2-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.166) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{(5R)-5-[2-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.167) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{(5S)-5-[2-fluoro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.168) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{(5R)-5-[2-fluoro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.169) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{(5S)-5-[2-cloro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.170) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{(5R)-5-[2-cloro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.171) 2-{(5S)-3-[2-(1-[[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil]piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il}fenilmetanosulfonato, (15.172) 2-{(5R)-3-[2-(1-[[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil]piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il}fenilmetanosulfonato, (15.173) 2-{(5S)-3-[2-(1-[[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil]piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il}-3-clorofenilmetanosulfonato, (15.174) 2-{(5R)-3-[2-(1-[[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil]piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il}-3-clorofenilmetanosulfonato.

Pesticidas biológicos como componentes de mezcla

Los compuestos de la fórmula (I) se pueden combinar con pesticidas biológicos.

- 35 Los pesticidas biológicos comprenden en particular bacterias, hongos, levaduras, extractos de plantas, y los productos producidos por microorganismos, inclusive proteínas y metabolitos secundarios.

Los pesticidas biológicos comprenden bacterias como bacterias formadoras de esporas, bacterias colonizadoras de la raíz y bacterias que actúan como insecticidas biológicos, fungicidas o nematocidas.

Ejemplos de bacterias que se utilizan como pesticidas biológicos o que pueden utilizarse son:

- 40 *Bacillus amyloliquefaciens*, cepa FZB42 (DSM 231179), o *Bacillus cereus*, en particular *B. cereus* cepa CNCM I-1562 o *Bacillus firmus*, cepa I-1582 (Accession number CNCM I-1582) o *Bacillus pumilus*, en particular cepa GB34 (Accession No. ATCC 700814) y cepa QST2808 (Accession No. NRRL B-30087), o *Bacillus subtilis*, en particular cepa GB03 (Accession No. ATCC SD-1397), o *Bacillus subtilis* cepa QST713 (Accession No. NRRL B-21661) o *Bacillus subtilis* cepa OST 30002 (Accession No. NRRL B-50421) *Bacillus thuringiensis*, en particular *B. thuringiensis* subespecie *israelensis* (serotype H-14), cepa AM65-52 (Accession No. ATCC 1276), o *B. thuringiensis* subsp. *aizawai*, en particular cepa ABTS-1857 (SD-1372), o *B. thuringiensis* subsp. *kurstaki* cepa HD-1, o *B. thuringiensis* subsp. *tenebrionis* cepa NB 176 (SD-5428), *Pasteuria penetrans*, *Pasteuria* spp. (*Rotylenchulus reniformis* nematode)-PR3 (Accession Number ATCC SD-5834), *Streptomyces microflavus* cepa AQ6121 (= QRD 31.013, NRRL B-50550), *Streptomyces galbus* cepa AQ 6047 (Accession Number NRRL 30232).

- 50 Ejemplos de hongos y levaduras que se utilizan como pesticidas biológicos o que pueden utilizarse son:

- 55 *Beauveria bassiana*, en particular cepa ATCC 74040, *Coniothyrium minitans*, en particular cepa CON/M/91-8 (Accession No. DSM-9660), *Lecanicillium* spp., en particular cepa HRO LEC 12, *Lecanicillium lecanii*, (antiguamente conocido como *Verticillium lecanii*), en particular cepa KV01, *Metarhizium anisopliae*, en particular cepa F52 (DSM3884/ ATCC 90448), *Metschnikowia fructicola*, en particular cepa NRRL Y-30752, *Paecilomyces fumosoroseus* (ahora: *Isaria fumosorosea*), en particular cepa IFPC 200613, o cepa Apopka 97 (Accession No. ATCC 20874), *Paecilomyces lilacinus*, en particular *P. lilacinus* cepa 251 (AGAL 89/030550), *Talaromyces flavus*, en particular cepa V117b, *Trichoma atroviride*, en particular cepa SC1 (Accession Number CBS 122089), *Trichoma harzianum*, en particular *T. harzianum* rifai T39. (Accession Number CNCM I-952).

Ejemplos de virus que se utilizan como pesticidas biológicos o que pueden utilizarse son:

- 60 *Adoxophyes orana* (polilla de la cáscara de manzana) *Granulosevirus* (GV), *Cydia pomonella* (polilla de la manzana)

Granulosevirus (GV), virus de la polihedrosis nuclear (VPN) de *Helicoverpa armigera* (gusano rosado), VPN, de *Spodoptera exigua* (gardama), VPNm de *Spodoptera frugiperda* (gusano cogollero), VPN de *Spodoptera littoralis* (rosquilla negra).

5 También comprende bacterias y hongos que se agregan como „inoculantes” a plantas o a partes de las plantas o a órganos de las plantas y que por sus características especiales fomentan el crecimiento y el estado fitosanitario de las plantas. Como ejemplos se mencionan:

Agrobacterium spp., Azorhizobium caulinodans, Azospirillum spp., Azotobacter spp., Bradyrhizobium spp., Burkholderia spp., especialmente Burkholderia cepacia (antiguamente conocido como Pseudomonas cepacia), Gigaspora spp., o Gigaspora monosporum, Glomus spp., Laccaria spp., Lactobacillus buchneri, Paraglomus spp., 10 Pisolithus tinctorus, Pseudomonas spp., Rhizobium spp., especialmente Rhizobium trifolii, Rhizopogon spp., Scleroderma spp., Suillus spp., Streptomyces spp.

Ejemplos de extractos de plantas y productos producidos por microorganismos, inclusive proteínas y metabolitos secundarios que se utilizan como pesticidas biológicos o que pueden utilizarse son:

15 Allium sativum, Artemisia absinthium, azadiractina, Biokeeper WP, Cassia nigricans, Celastrus angulatus, Chenopodium anthelminticum, quitina, Armour-Zen, Dryopteris filix-mas, Equisetum arvense, Fortune Aza, Fungastop, Heads Up (extracto de saponina de Chenopodium quinoa), piretrum/piretrina, Quassia amara, Quercus, Quillaja, Regalia, “Requiem™ Insecticide”, rotenona, riania/rianodina, Symphytum officinale, Tanacetum vulgare, timol, Triact 70, TriCon, Tropaeolum majus, Urtica dioica, veratrina, Viscum album, extracto de Brassicaceae, especialmente polvo de colza o mostaza.

20 Protectores como componentes de combinación

Los compuestos de la fórmula (I) se pueden combinar con protectores como p.ej. benoxacor, cloquintocet (-mexilo), ciometrinil, cipro sulfamida, diclormid, fenclorazol (-etilo), fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen (-etilo), mefenpir (-dietilo), anhídrido naftálico, oxabetrinil, 2-metoxi-N-({4-[(metilcarbamoil)amino]fenil}sulfonil)benzamida (CAS 129531-12-0), 4-(dicloroacetil)-1-oxa-4-azaespiro[4.5]decano (CAS 71526-07-3), 2,2,5-trimetil-3-(dicloroacetil)- 1,3-oxazolidina (CAS 52836-31-4).

Plantas y partes de plantas

De acuerdo con la invención pueden tratarse todas las plantas y partes de plantas. Por plantas se entienden a este respecto todas las plantas y poblaciones de plantas como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluyendo plantas de cultivo que se producen naturalmente), p.ej. cereales (trigo, arroz, triticale, cebada, 30 centeno, avena), maíz, soja, patatas, remolacha azucarera, caña de azúcar, tomates, pimientos y chile, pepinos, melones, zanahorias, sandías, cebollas, lechugas, espinacas, puerros, judías, Brassica oleracea (p.ej. coles) y otras verduras, algodón, tabaco, colza, así como frutales (con las frutas manzanas, peras, cítricos y uvas). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se obtienen por procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o por sus combinaciones, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo las variedades de plantas que pueden protegerse o que no pueden protegerse por el 35 derecho de protección de la obtención de vegetales. Debe entenderse por plantas todos los estadios de desarrollo de las plantas, por ejemplo semillas, esquejes así como plantas jóvenes (inmaduras) a plantas maduras. Por partes de plantas se entenderán todas las partes y órganos de las plantas aéreos y subterráneos, tales como brote, hoja, flor y raíz, nombrándose a modo de ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y 40 semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también la cosecha (plantas cosechadas o partes de plantas) así como el material de propagación vegetativo y generativo, p.ej. esquejes, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

El tratamiento de las plantas y partes de plantas según la invención con los compuestos de la fórmula (I) se realiza directamente o mediante actuación sobre el entorno, hábitat o lugar de almacenamiento según los procedimientos 45 de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización, vaporización, nebulización, espolvoreado, extensión, inyección y en el caso de material de propagación, especialmente en el caso de semillas, además mediante recubrimiento con una o varias capas.

Como ya se ha mencionado anteriormente, de acuerdo con la invención se pueden tratar todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferente se tratan tipos y variedades de plantas silvestres u obtenidas por 50 procedimientos de cultivo biológico convencionales, tal como cruce o fusión de protoplastos así como sus partes. En otra forma de realización preferente se tratan plantas y variedades de plantas transgénicas que se obtuvieron mediante procedimientos de ingeniería genética dado el caso en combinación con procedimientos convencionales (Genetically Modified Organisms (organismos modificados genéticamente)) y sus partes. El término “partes” o la expresión “partes de plantas” o se explicó anteriormente. De manera especialmente preferente, según la invención se tratan plantas de las variedades de plantas utilizadas o habituales en el comercio respectivamente. Por 55 variedades de plantas se entienden plantas con nuevas propiedades (“características”), que se han cultivado tanto mediante cultivo convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Pueden ser variedades, raza, biotipos y genotipos.

Plantas transgénicas, tratamiento de semillas y eventos de integración

A las plantas o bien variedades de plantas transgénicas (obtenidas mediante ingeniería genética) preferentes que van a tratarse según la invención pertenecen todas las plantas que mediante la modificación mediante ingeniería genética obtuvieron material genético que confiere a estas plantas propiedades (“características”) valiosas especialmente ventajosas. Ejemplos de tales propiedades son un mejor crecimiento de las plantas, tolerancia elevada frente a altas o bajas temperaturas, tolerancia elevada contra la sequía o contra el contenido en sal del agua o del terreno, rendimiento de floración elevado, cosecha más fácil, aceleración de la maduración, mayor rendimiento de la cosecha, mayor calidad y/o mayor valor alimenticio de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha. Ejemplos adicionales y destacados especialmente de tales propiedades son una elevada defensa de las plantas contra plagas animales y microbianas, tal como frente a insectos, arácnidos, nematodos, ácaros, caracoles p.ej. mediante toxinas que se generan en las plantas, especialmente aquellas que se generan mediante el material genético de *Bacillus Thuringiensis* (p.ej. por los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF así como sus combinaciones), además una elevada defensa de las plantas contra hongos, bacterias y virus fitopatógenos causado p.ej. mediante resistencia sistémica adquirida (SAR), sistemina, fitoalexina, elicitors así como genes de resistencia y proteínas y toxinas expresadas de manera correspondiente, así como una tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, p.ej. imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (p.ej. gen “PAT”). Los genes que confieren las propiedades (“características”) deseadas respectivamente pueden aparecer también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de plantas transgénicas se mencionan las plantas de cultivo importantes, como cereales (trigo, arroz, triticale, cebada, centeno, avena), maíz, soja, patatas, remolacha azucarera, caña de azúcar, tomates, guisantes y otras verduras, algodón, tabaco, colza, así como frutales (con las frutas manzanas, peras, cítricos y uvas) destacándose especialmente maíz, soja, trigo, arroz, patatas, algodón, caña de azúcar, tabaco y colza. Como propiedades (“características”) se destacan especialmente la defensa elevada de las plantas contra insectos, arácnidos, nematodos y caracoles.

25 Protección fitosanitaria – Tipos de tratamiento

El tratamiento de las plantas y partes de plantas con los compuestos de la fórmula (I) se lleva a cabo directamente o mediante la acción en su medio ambiente, hábitat o espacio de almacenamiento por los procedimientos de tratamiento habituales p.ej. inmersión, atomización, pulverización, rociado, vaporizado, espolvoreado, nebulización, esparcido, espumado, recubrimiento, extensión, inyección, vertido (drench), riego por goteo y en el material de propagación, en particular en semillas, además por suspensión en seco, suspensión húmeda, suspensión líquida, incrustación, envolturas de una o varias capas, etc. Además, es posible aplicar los compuestos de la fórmula (I) según el procedimiento Ultra-Low-Volume o inyectar la forma de aplicación o el propio compuesto de la fórmula (I) en el suelo.

Una forma preferente de aplicación directa en las plantas es la aplicación sobre las hojas, es decir se aplican los compuestos de la fórmula (I) sobre las hojas, debiendo ajustarse la frecuencia del tratamiento y la dosis de aplicación al riesgo de infestación por la plaga pertinente.

Cuando se trata de compuestos activos por vía sistemática, los compuestos de la fórmula (I) alcanzan las plantas también por las raíces. El tratamiento de las plantas se lleva a cabo entonces por la acción de los compuestos de fórmula (I) en el hábitat de la planta. Puede hacerse p.ej. por vertido, mezclando en el suelo o por medio del caldo nutritivo, es decir el lugar de la planta (por ejemplo, suelo o sistemas hidropónicos) se impregna con una forma líquida de los compuestos de fórmula (I), o por aplicación en el suelo, es decir, los compuestos de fórmula (I) se introducen en forma sólida (por ejemplo, en forma de gránulos) en la ubicación de las plantas. En cultivos de arrozales el compuesto de fórmula (I) se puede dosificar aplicando el compuesto en forma sólida (por ejemplo, en forma de gránulos) en un campo de arroz inundado.

45 Tratamiento de Semillas

El control de plagas animales tratando las semillas de las plantas se conoce desde hace tiempo y es objeto de continuas mejoras. Sin embargo, se plantean una serie de problemas en el tratamiento de semillas que no siempre se pueden solucionar de manera satisfactoria. Por lo tanto, es deseable desarrollar procedimientos para proteger la semilla y la planta en germinación de manera que no sea necesario o al menos se pueda reducir considerablemente la aplicación adicional de pesticidas en el almacenamiento, después de la siembra o después del surgimiento de la planta. Además, es deseable optimizar la cantidad del principio activo utilizado en el sentido de que las semillas y la planta en germinación sean protegidas de la mejor manera contra el ataque de plagas animales, pero sin dañar la planta misma por el compuesto activo empleado. En particular, los procedimientos para el tratamiento de la semilla también deben incluir las propiedades insecticidas o nematocidas intrínsecas de las plantas resistentes a plagas o plantas transgénicas tolerantes para lograr una protección óptima de la semilla y de la planta en germinación con un mínimo de pesticidas.

La presente invención, por lo tanto, en particular, también se refiere a un procedimiento para proteger la semilla y las plantas en germinación del ataque de plagas, en el que se trata las semillas con uno de los compuestos de la fórmula (I). El procedimiento según la invención para la protección de la semilla y de las plantas en germinación del

ataque de plagas, comprende además un procedimiento, en el que las semillas se tratan al mismo tiempo en una sola operación o secuencialmente con un compuesto de la fórmula (I) y un componente de mezcla. Ésta comprende además también un procedimiento en el que las semillas se tratan en diferentes momentos con un compuesto de la fórmula (I) y un componente de mezcla.

- 5 La invención también se refiere al uso de los compuestos de fórmula (I) para el tratamiento de semillas para proteger la semilla y la planta resultante, de plagas de animales.

Además, la invención refiere a semillas que han sido tratadas con un compuesto de la fórmula (I) para la protección contra plagas animales y aún contienen este compuesto. La invención también se refiere a semillas que han sido tratadas al mismo tiempo con un compuesto de la fórmula (I) y componente de mezcla. La invención también se refiere a semillas que han sido tratadas en diferentes momentos con un compuesto de la fórmula (I) y componente de mezcla y contiene aún este compuesto. En el caso de las semillas que se han tratado en diferentes momentos con un compuesto de fórmula (I) y componente de mezcla, las sustancias individuales pueden estar contenidas en las diferentes capas en la semilla. En este caso, las capas que contienen un compuesto de fórmula (I) y componente de mezcla, eventualmente pueden estar separadas por una capa intermedia. La invención también se refiere a semillas, en las que un compuesto de la fórmula (I) y componente de mezcla se aplican como parte de un recubrimiento o como capa adicional o capas adicionales a un recubrimiento.

Además, la invención se refiere a semillas que después del tratamiento con un compuesto de la fórmula (I) se somete a un procedimiento de recubrimiento de película para evitar la abrasión del polvo en la semilla y por tanto contendría este compuesto.

- 20 Una de las ventajas que se producen cuando uno de los compuestos de la fórmula (I) actúa en forma sistemática es que el tratamiento de las semillas no solo protege contra plagas animales a las semillas en sí, sino también las plantas resultantes de ellas tras la emergencia. De esta manera se puede prescindir del tratamiento inmediato del cultivo en el momento de la siembra o poco después.

Otra ventaja es que mediante el tratamiento de las semillas con un compuesto de la fórmula (I) se puede fomentar la germinación y la emergencia de las semillas tratadas.

También debe verse como ventaja que los compuestos de la fórmula (I) también se pueden usar en particular en semillas transgénicas.

Los compuestos de la fórmula (I) además se pueden usar en combinación con medios de la tecnología de señal, por lo que se produce una mejor colonización con simbiosis como p.ej. Rhizobium, micorrizas y/o bacterias u hongos endófitos, y/o se produce una mejor fijación optimizada de nitrógeno.

Los compuestos de la fórmula (I) son adecuados para semillas de cualquier variedad de plantas que se usan en la agricultura, en el invernadero, en los bosques o en el sector hortofrutícola. Se trata particularmente de semillas de cereales (p.ej. trigo, cebada, centeno, mijo y avena), maíz, algodón, soja, arroz, patata, girasol, café, tabaco, canola, colza, remolacha (p.ej. remolacha azucarera y forrajera), cacahuete, verduras (p.ej. tomate, pepino, judías, plantas de col, cebollas y lechuga), frutales, césped y plantas ornamentales. De particular importancia es el tratamiento de semillas de cereales (como trigo, cebada, centeno y avena), maíz, soja, algodón, canola, colza, verdura y arroz.

Como se ha mencionado ya anteriormente, también es de particular importancia el tratamiento de semillas transgénicas con un compuesto de la fórmula (I). Se trata de las semillas de plantas que generalmente contienen al menos un gen heterólogo que controla la expresión de un polipéptido con propiedades insecticidas o nematocidas en particular. Los genes heterólogos en las semillas transgénicas pueden derivar de microorganismos como Bacillus, Rhizobium, Pseudomonas, Serratia, Trichoderma, Clavibacter, Glomus o Gliocladium. La presente invención es adecuada especialmente para el tratamiento de semillas transgénicas que contienen al menos un gen heterólogo que deriva de Bacillus sp. De forma especialmente preferente se trata de un gen heterólogo derivado de Bacillus thuringiensis.

En el contexto de la presente invención, el compuesto de fórmula (I) se aplica sobre la semilla. Preferentemente, la semilla se trata en un estado tan estable, que no se producen daños durante el tratamiento. Por lo general el tratamiento de las semillas se puede realizar en cualquier momento entre la cosecha y la siembra. Por lo general se usan semillas que fueron separadas de la planta y liberados de la mazorca, cáscaras, tallos, recubrimientos, lana o pulpa. Así p.ej. se utilizan semillas que se han cosechado, limpiado y secado hasta lograr un contenido de humedad apto para que sean almacenadas. Alternativamente también se pueden utilizar semillas que después de secadas se trataron con agua p.ej. con agua y luego se secaron de nuevo, p.ej. Priming. En el caso de semillas de arroz también es posible utilizar semillas que han sido pre-hinchadas hasta cierta etapa (pigeon breast Stadium (etapa de pecho de paloma)) p.ej. en agua, lo que lleva a una germinación mejorada y una emergencia más uniforme.

En general se debe tener cuidado durante el tratamiento de las semillas que la cantidad del compuesto de la fórmula (I) y/u otros aditivos que se elige aplicar a las semillas, sea tal que la germinación de las semillas no se vea afectada o la planta resultante no sea dañada. Esto debe considerarse especialmente cuando los principios activos pueden mostrar efectos fitotóxicos en determinadas cantidades de aplicación.

Los compuestos de la fórmula (I) se aplican generalmente en la forma de una formulación adecuada sobre la semilla. El técnico conoce las formulaciones y los procedimientos adecuados para el tratamiento de semillas.

5 Los compuestos de la fórmula (I) se pueden transformar en las formulaciones de recubrimiento habituales, como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvo, espumas, lodos u otras masas de envoltura para semillas, así como formulaciones de ultra bajo volumen (ULV).

Esas formulaciones se producen de manera conocida mezclando compuestos de la fórmula (I) con aditivos convencionales como p.ej. diluyentes convencionales, así como disolventes o diluyentes, colorantes, humectantes, dispersantes, emulsionantes, antiespumantes, conservantes, espesantes secundarios, adhesivos, giberelinas y también agua.

10 Se pueden considerar todos los colorantes usuales para tales fines como colorantes que pueden estar presentes en las formulaciones de recubrimiento que pueden usarse según la invención. A este respecto se pueden utilizar pigmentos poco solubles en agua como colorantes solubles en agua. Como ejemplos se mencionan los colorantes conocidos con los nombres Rhodamin B, C.I. Pigment Red 112 y C.I. Solvent Red 1.

15 Dentro de los humectantes que pueden incluirse en las formulaciones de recubrimiento que pueden usarse según la invención, se consideran todas las sustancias habituales para la formulación de los principios activos agroquímicos que fomentan la humectación. De preferencia se utilizan sulfonatos de alquilnaftalenos, como diisopropil- o diisobutil-naftaleno-sulfonatos.

20 Dentro de los dispersantes y/o emulsionantes que pueden incluirse en las formulaciones de recubrimiento que pueden usarse según la invención, se consideran todos los dispersantes no iónicos, aniónicos y catiónicos habituales para la formulación de principios activos agroquímicos. De preferencia se utilizan dispersantes no iónicos o aniónicos o mezclas de dispersantes no iónicos o aniónicos. Como dispersantes no iónicos se deben nombrar en particular polímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, alquifenolpoliglicoléter así como triestirilfenolpoliglicoléter y sus derivados fosfatados o sulfatados. Dispersantes aniónicos adecuados son en particular ligninsulfonatos, sales de poli(ácido acrílico) y condensados de formaldehído-arilsulfonato.

25 Dentro de los antiespumantes que pueden incluirse en las formulaciones de recubrimiento que pueden usarse según la invención están todas las sustancias inhibidoras de espuma habituales en las formulaciones de los principios activos agroquímicos. Se usan preferentemente sustancias inhibidoras de espuma de silicona y estearato de magnesio.

30 En las formulaciones de recubrimiento que pueden usarse según la invención se pueden usar como conservantes todas las sustancias que pueden usarse para fines de este tipo en agentes agroquímicos. Como ejemplo se nombran diclorofeno y hemiformal de alcohol bencílico.

35 Como espesantes secundarios que pueden estar incluidos en las formulaciones de recubrimiento que pueden usarse según la invención, se consideran todas las sustancias que pueden usarse para tales fines en agentes agroquímicos. Preferentemente se consideran derivados de celulosa, derivados de ácido acrílico, xantana, arcillas modificadas y sílice altamente disperso.

Como adhesivos que pueden estar incluidos en las formulaciones de recubrimiento que pueden usarse según la invención, se consideran todos los aglutinantes habituales que se usan en todos los recubrimientos. Se nombran preferentemente polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico) y tilosa.

40 Como giberelinas que pueden estar incluidos en las formulaciones de recubrimientos que pueden usarse según la invención, se consideran preferentemente giberelinas A1, A3 (= ácido giberélico), A4 y A7, se usa especialmente preferente el ácido giberélico. Las giberelinas son conocidas (véase R. Wegler "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel", tomo 2, Springer Verlag, 1970, pág. 401-412.

45 Las formulaciones de recubrimientos que pueden usarse según la invención se pueden utilizar directamente o después de la dilución previa con agua para el tratamiento de semillas de diversos tipos. Así los concentrados o las preparaciones resultantes de la dilución con agua se pueden emplear para el recubrimiento de semillas de cereales como trigo, cebada, centeno, avena y triticale, así como semillas de maíz, arroz, colza, guisantes, judías, algodón, girasol, soja y remolachas o también de semillas de vegetales de la más variada naturaleza. Las formulaciones de recubrimientos que pueden usarse según la invención o sus formas de aplicación diluídas también pueden usarse para recubrir semillas de plantas transgénicas.

50 Para el tratamiento de las semillas con las formulaciones de recubrimiento que pueden usarse según la invención o las formas de aplicación elaboradas a partir de ellas, se consideran todos los mezcladores que se utilizan habitualmente para el recubrimiento. En particular en el recubrimiento se procede de tal manera que se vierten las semillas en un mezclador en funcionamiento discontinuo o continuo, se agrega la cantidad deseada de la formulación de recubrimiento como tal o diluida previamente en agua y se mezcla hasta que la formulación se haya distribuido uniformemente sobre las semillas. Opcionalmente sigue una operación de secado.

55

La cantidad de aplicación de las formulaciones de recubrimiento que pueden usarse según la invención, puede variar dentro de un rango relativamente amplio. Depende del respectivo contenido de los compuestos de fórmula (I) en las formulaciones y de la semilla. Las cantidades de aplicación en el compuesto de la fórmula (I) generalmente están entre 0,001 y 50 g por kilogramo de semillas, preferentemente entre 0,01 y 15 g por kilogramo de semillas.

5 Salud animal

En el campo de la salud animal, es decir en el campo de la medicina veterinaria, los compuestos de la fórmula (I) son efectivos contra parásitos, en particular ectoparásitos o endoparásitos. El término endoparásitos comprende en particular helmintos y protozoos como coccidia. Los ectoparásitos son típica y preferentemente artrópodos, en particular insectos y ácaros.

10 En el campo de la medicina veterinaria, los compuestos de la fórmula (I) que tienen una toxicidad favorable a los animales de sangre caliente, son apropiados para el control de parásitos que aparecen en la reproducción de animales y en la cría de animales útiles, animales reproductores, animales de zoológico, animales de laboratorio, animales de experimentación y animales domésticos. Son eficaces contra todas las etapas del desarrollo o contra etapas individuales del desarrollo de los parásitos.

15 Los animales de útiles incluyen p.ej. mamíferos como ovejas, cabras, caballos, burros, camellos, búfalos, conejos, renos, ciervos en barbecho y en particular ganado vacuno y cerdos; aves como pavos, patos, gansos y en particular pollos; peces y crustáceos, por ejemplo, en la acuicultura y también en insectos como abejas.

Los animales domésticos incluyen p.ej. mamíferos como hámster, cuyes, ratas, ratones, chinchillas, hurones y en particular perros, gatos, pájaros enjaulados, reptiles, anfibios y peces de acuario.

20 De acuerdo con una forma de realización preferente, los compuestos de fórmula (I) se administran a mamíferos.

De acuerdo con otra forma de realización preferente, los compuestos de fórmula (I) se administran a pájaros, precisamente pájaros enjaulados y en particular aves.

25 Mediante el uso de los compuestos de la fórmula (I) para el control de los parásitos se disminuyen y previenen enfermedades, muertes y reducción de rendimiento (en carne, leche, lana, pieles, huevos, miel y similares), de modo que se posibilita una cría de animales más económica y sencilla y puede conseguirse un mejor bienestar de los animales.

30 En relación con el campo de la salud animal, el término "control" o "controlar", significa que mediante los compuestos de la fórmula (I) se puede reducir eficazmente la aparición de los respectivos parásitos en un animal infectado en una medida inocua con esos parásitos. En concreto, "controlar" en este contexto significa que el compuesto de la fórmula (I) puede matar los parásitos correspondientes, impedir su crecimiento o su proliferación.

Entre los artrópodos se encuentran:

35 del orden Anoplurida, por ejemplo *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp.; del orden Mallophagida y los subórdenes Amblycerina e Ischnocerina, por ejemplo *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.; del orden Diptera y los subórdenes Nematocera y Brachycera, por ejemplo *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Odagmia* spp., *Wilhelmia* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Wohlfahrtia* spp.,

40 *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp., *Rhinoestrus* spp., *Tipula* spp.; del orden Siphonaptera, por ejemplo *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Tunga* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.;

del orden Heteroptera, por ejemplo, *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp.; así como pestes y plagas del orden Blattaria.

45 Además, se encuentran entre los artrópodos:

De la subclase Akari (Acarina) y del orden Metastigmata, por ejemplo, de la familia Argasidae, como *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., de la familia Ixodidae, como *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Rhipicephalus* (*Boophilus*) spp., *Dermaacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp. (originalmente la especie de la garrapata hospedera); del orden Mesostigmata, como *Dermanyssus* spp., *Ornithonyssus* spp., *Pneumonyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp., *Acarapis* spp.; del orden Actinieda (Prostigmata), por ejemplo *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Neotrombicula* spp., *Listrophorus* spp.; y del orden Acaridida (Astigmata), por ejemplo *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Choriptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp., *Laminosioptes* spp..

55

Entre los parásitos protozoarios se encuentran:

- 5 Mastigophora (Flagellata), como por ejemplo Trypanosomatidae, por ejemplo Trypanosoma b. brucei, T.b. gambiense, T.b. rhodesiense, T. congolense, T. cruzi, T. evansi, T. equinum, T. lewisi, T. percae, T. simiae, T. vivax, Leishmania brasiliensis, L. donovani, L. tropica, como por ejemplo Trichomonadidae, por ejemplo Giardia lamblia, G. canis;
- Sarcostomastigophora (Rhizopoda), como Entamoebidae, por ejemplo Entamoeba histolytica, Hartmanellidae, por ejemplo Acanthamoeba sp., Harmanella sp.;
- 10 Apicomplexa (Sporozoa), como Eimeridae, por ejemplo Eimeria acervulina, E. adenoides, E. alabamensis, E. anatis, E. anserina, E. arloingi, E. ashata, E. auburnensis, E. bovis, E. brunetti, E. canis, E. chinchillae, E. clupearum, E. columbae, E. contorta, E. crandalis, E. deblickei, E. dispersa, E. ellipsoidales, E. falciformis, E. faurei, E. flavescens, E. gallopavonis, E. hagani, E. intestinalis, E. iroquoina, E. irresidua, E. labbeana, E. leucarti, E. magna, E. maxima, E. media, E. meleagridis, E. meleagrimitis, E. mitis, E. necatrix, E. ninakohlyakimovae, E. ovis, E. parva, E. pavonis, E. perforans, E. phasani, E. piriformis, E. praecox, E. residua, E. scabra, E. spec., E. stiedai, E. suis, E. tenella, E. truncata, E. truttae, E. zuernii, Globidium spec., Isospora belli, I. canis, I. felis, I. ohioensis, I. rivolta, I. spec., I. suis, Cystispora spec., Cryptosporidium spec., especialmente C. parvum; como Toxoplasmodidae, por ejemplo Toxoplasma gondii, Hammondia heydornii, Neospora caninum, Besnoitia besnoitii; como Sarcocystidae, por ejemplo Sarcocystis bovicanis, S. bovihominis, S. ovicanis, S. ovifelis, S. neurona, S. spec., S. sui hominis, como Leucosporidia, por ejemplo Leucosporidium simondi, como Plasmodiidae, por ejemplo Plasmodium berghei, P. falciparum, P. malariae, P. ovale, P. vivax, P. spec., como Piroplasma, por ejemplo Babesia argentina, B. bovis, B. canis, B. spec., Theileria parva, Theileria spec., como Adeleina, por ejemplo Hepatozoon canis, H. spec.
- 15
- 20
- Dentro de los endoparásitos patógenos donde se incluyen los helmintos, se encuentran los gusanos planos (p.ej. Monogenea, Cestodes y Trematodes), nematodos, Acanthocephala y Pentastoma. Estos incluyen:
- 25 Monogenea: p.ej.: Gyrodactylus spp., Dactylogyrus spp., Polystoma spp.;
- Cestodes: del orden Pseudophyllidea por ejemplo: Diphyllbothrium spp., Spirometra spp., Schistocephalus spp., Ligula spp., Bothridium spp., Diplogonoporus spp.;
- 30 del orden Cyclophyllida por ejemplo: Mesocestoides spp., Anoplocephala spp., Paranoplocephala spp., Moniezia spp., Thysanosoma spp., Thysaniezia spp., Avitellina spp., Stilesia spp., Cittotaenia spp., Andrya spp., Bertiella spp., Taenia spp., Echinococcus spp., Hydatigera spp., Davainea spp., Raillietina spp., Hymenolepis spp., Echinolepis spp., Echinocotyle spp., Diorchis spp., Dipylidium spp., Joyeuxiella spp., Diplopylidium spp.;
- 35 Trematodes: de la clase Digenea por ejemplo: Diplostomum spp., Posthodiplostomum spp., Schistosoma spp., Trichobilharzia spp., Ornithobilharzia spp., Austrobilharzia spp., Gigantobilharzia spp., Leucochloridium spp., Brachylaima spp., Echinostoma spp., Echinoparyphium spp., Echinochasmus spp., Hypoderaeum spp., Fasciola spp., Fascioloides spp., Fasciolopsis spp., Cyclocoelum spp., Typhlocoelum spp., Paramphistomum spp., Calicophoron spp., Cotylophoron spp., Gigantocotyle spp., Fiscoederius spp., Gastrothylacus spp., Notocotylus spp., Catatropis spp., Plagiorchis spp., Prosthogonimus spp., Dicrocoelium spp., Eurytrema spp., Troglotrema spp., Paragonimus spp., Collyriclum spp., Nanophyetus spp., Opisthorchis spp., Clonorchis spp., Metorchis spp., Heterophyes spp., Metagonimus spp.;
- 40 Nematodos: Trichinellida por ejemplo: Trichuris spp., Capillaria spp., Paracapillaria spp., Eucoleus spp., Trichomosoides spp., Trichinella spp.;
- del orden Tylenchida por ejemplo: Micronema spp., Strongyloides spp.;
- 45 del orden Rhabditida por ejemplo: Strongylus spp., Triodontophorus spp., Oesophagodontus spp., Trichonema spp., Gyalocephalus spp., Cyliodromus spp., Poterostomum spp., Cyclocercus spp., Cyclostephanus spp., Oesophagostomum spp., Chabertia spp., Stephanurus spp., Ancylostoma spp., Uncinaria spp., Necator spp., Bunostomum spp., Globocephalus spp., Syngamus spp., Cyathostoma spp., Metastrongylus spp., Dictyocaulus spp., Muellerius spp., Protostrongylus spp., Neostrongylus spp., Cystocaulus spp., Pneumostrongylus spp., Spicocaulus spp., Elaphostrongylus spp., Parelaphostrongylus spp., Crenosoma spp., Paracrenosoma spp., Oslerus spp., Angiostrongylus spp., Aelurostrongylus spp., Filaroides spp., Parafilaroides spp., Trichostrongylus spp., Haemonchus spp., Ostertagia spp., Teladorsagia spp., Marshallagia spp., Cooperia spp., Nippostrongylus spp., Heligmosomoides spp., Nematodirus spp., Hyostrongylus spp., Obeliscoides spp., Amidostomum spp., Ollulanus spp.;
- 50 del orden Spirurida por ejemplo: Oxyuris spp., Enterobius spp., Passalurus spp., Syphacia spp., Aspicularis spp., Heterakis spp.; Ascaris spp., Toxascaris spp., Toxocara spp., Baylisascaris spp., Parascaris spp., Anisakis spp., Ascaridia spp.; Gnathostoma spp., Physaloptera spp., Thelazia spp., Gongylonema spp., Habronema spp., Parabronema spp., Draschia spp., Dracunculus spp.; Stephanofilaria spp., Parafilaria spp., Setaria spp., Loa spp., Dirofilaria spp., Litomosoides spp., Brugia spp., Wuchereria spp., Onchocerca spp., Spirocerca spp.;
- 55

Acanthocephala: del orden Oligacanthorhynchida por ejemplo: *Macracanthorhynchus* spp., *Prosthenorchis* spp.; del orden Polymorphida por ejemplo: *Filicollis* spp.; del orden Moniliformida por ejemplo: *Moniliformis* spp.;

del orden Echinorhynchida por ejemplo *Acanthocephalus* spp., *Echinorhynchus* spp., *Leptorhynchoides* spp.;

Pentastoma: del orden Porocephalida por ejemplo *Linguatula* spp.

- 5 En el campo de la medicina veterinaria y en la cría animal, la administración de los compuestos de la fórmula (I) se realiza de acuerdo con los procedimientos conocidos en la técnica como por vía enteral, parenteral, dérmica o nasal en forma de preparaciones adecuadas. La administración puede realizarse terapéutica o profilácticamente.

Por lo tanto, una forma de realización de la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) como medicamento.

- 10 Otro aspecto se refiere al uso de un compuesto de la fórmula (I) como anti-endoparasitario, en particular como helminticida o como un agente contra protozoos. Los compuestos de la fórmula (I) son adecuados para su uso como anti-endoparasitario, en particular como helminticida o como un agente contra protozoos, p.ej. en la reproducción y en la cría de animales de ganadería, en corrales y en el sector de la higiene.

- 15 Otro aspecto a su vez se refiere al uso de un compuesto de la fórmula (I) como anti-ectoparasitario, en particular un artropodocida como un insecticida o un acaricida. Otro aspecto se refiere al uso de un compuesto de la fórmula (I) como anti-ectoparasitario, en particular un artropodocida como un insecticida o un acaricida, p.ej. en la reproducción y en la cría de animales de ganadería, en corrales y en el sector de la higiene.

Componentes de mezcla antihelmínticos

A modo de ejemplo se nombran los siguientes componentes de mezcla antihelmínticos:

- 20 Principios activos antihelmínticos, inclusive principios activos trematocidas y cestocidas:

de la clase de las lactonas macrocíclicas, p.ej.: abamectina, doramectina, emamectina, eprinomectina, ivermectina, milbemicina, moxidectina, nemadectina, selamectina;

- 25 de la clase de los bencimidazoles y probencimidazoles, p.ej.: albendazol, sulfóxido de albendazol, cambendazol, ciclobendazol, febantel, fenbendazol, flubendazol, mebendazol, netobimin, oxfendazol, oxibendazol, parbendazol, tiabendazol, tiofanato, triclabendazol;

de la clase de los ciclooctadepsipeptidos, p.ej.: Emodepsid, PF1022;

de la clase de los derivados de aminoacetonitrilo, p.ej.: monepantel;

de la clase de las tetrahidropirimidinas, p.ej.: morantel, pirantel, oxantel;

de la clase de los imidazotiazoles, p.ej.: butamisol, levamisol, tetramisol;

- 30 de la clase de las salicilanilidas, p.ej.: bromooxanida, brotiana, clioxanida, closantel, niclosamida, oxiclozanida, rafoxanida, tribromsalan;

de la clase de las paraherquamidas, p.ej.: derquantel, paraherquamid;

de la clase de las aminofenilamidinas, p.ej.: amidantel, amidantel desacilado (dAMD), tribendimidina;

de la clase de los organofosforados, p.ej.: coumaphos, crufomat, diclorvos, haloxon, naftalofos, triclorfon;

- 35 de la clase de los fenoles sustituidos, p.ej.: bitionaol, disofenol, hexaclorofen, niclofolan, meniclofolan, nitroxinilo;

de la clase de las piperazinonas, p.ej.: praziquantel, epsiprantel;

de otras clases diversas, p.ej.: amoscanat, befenio, bunamidin, clonazepam, clorsulon, diamfenetid, diclorofeno, dietilcarbamazina, emetina, hetolina, hicantona, lucantona, miracil, mirasan, niclosamida, niridazol, nitroxinilo, nitroscanat, oltipraz, omfalotina, oxamniquin, paromomicina, piperazina, resorantel.

- 40 Control de vectores

Los compuestos de la fórmula (I) también pueden emplearse en el control de vectores. Un vector en el sentido de la presente invención es un artrópodo, en particular un insecto o arácnido que está en condiciones de transmitir agentes patógenos como p.ej. virus, lombrices, organismos unicelulares y bacterias desde un depósito (planta, animal, ser humano, etc.) a un huésped. Los agentes patógenos pueden transmitirse al huésped ya sea mecánicamente (p.ej. tracoma por la mosca no-picadora) o por inyección (p.ej. parásito de la Malaria por mosquitos).

- 45 Ejemplos de vectores y de las enfermedades o agentes patógenos respectivamente por ellos transmitidos son:

1) mosquitos

- Anopheles: malaria, filariasis;
- Culex: encefalitis japonesa, filariasis, otras enfermedades virales, transmisión de lombrices;
- Aedes: fiebre amarilla, fiebre del Dengue, filariasis, otras enfermedades virales;

5 - Simuliidae: transmisión de lombrices en particular *Onchocerca volvulus*;

2) piojos: infecciones de la piel, fiebre tifoidea (tifus epidémico);

3) pulgas: peste, fiebre tifoidea endémica;

4) moscas: enfermedad del sueño (*Tripanosomiasis*); cólera, otras enfermedades bacteriales;

10 5) ácaros: acariosis, fiebre tifoidea, *Rickettsiosis* exantemática, *Tularamia*, encefalitis de Saint-Louis, meningitis vírica (FSME), fiebre hemorrágica de Crimea-Congo, enfermedad de Lyme;

6) garrapatas: enfermedades de Lyme como *Borrelia duttoni*, meningoencefalitis transmitida por garrapatas, fiebre Q (*Coxiella burnetii*), *Babesia* (*Babesia canis canis*).

15 Ejemplos de vectores en el sentido de la presente invención son insectos como áfidos, moscas, cicádidos o tisanópteros que pueden transmitir virus de plantas a las plantas. Otros vectores que transmiten virus de plantas son ácaros rojos, coleópteros y nematodos.

Otros ejemplos de vectores en el sentido de la presente invención son insectos y arácnidos como mosquitos, en particular del género *Aedes*, *Anopheles*, p.ej. *A. gambiae*, *A. arabiensis*, *A. funestus*, *A. dirus* (Malaria) y *Culex*, piojos, pulgas, moscas, ácaros y garrapatas que pueden transmitir agentes patógenos a animales y/o seres humanos.

20 También es posible un control de vectores cuando los compuestos de la fórmula (I) son rompe-resistencias.

Los compuestos de la fórmula (I) son apropiados para su uso en la prevención de enfermedades o agentes patógenos respectivamente, que fueron transmitidos por vectores. Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención es el uso de compuestos de la fórmula (I) para el control de vectores, p.ej. en la agricultura, en la horticultura, en bosques, en jardines e instalaciones de ocio, así como en la protección de productos almacenados y materiales.

25 Protección de materiales técnicos

Los compuestos de la fórmula (I) son apropiados para la protección de materiales técnicos contra el ataque o la destrucción por insectos, p.ej. del orden Coleóptera, Himenóptera, Isóptera, Lepidóptera, Psocóptera y *Zygentoma*.

30 Por materiales técnicos se entiende en este contexto materiales inanimados como preferentemente plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, productos para el procesamiento de madera y pinturas. El uso de la invención para la protección de madera es especialmente preferente.

En otra forma de realización, los compuestos de la fórmula (I) se usan junto con al menos otro insecticida y/o al menos un fungicida.

35 En otra forma de realización, los compuestos de la fórmula (I) se presentan como un pesticida listo para su uso (ready-to-use), es decir, se puede aplicar sin más cambios en el material en cuestión. Como insecticidas o fungicidas adicionales, entran en consideración los arriba mencionados en particular.

Sorprendentemente, también se encontró, que los compuestos de la fórmula (I) se pueden usar también en la protección contra la incrustación en objetos, en particular de cascos de barco, filtros, redes, obras, muelles y equipos de señalización que están en contacto con agua de mar o agua salobre. Asimismo, los compuestos de la fórmula (I) se pueden usar por sí solos o en combinaciones con otros principios activos como agentes anti incrustantes.

40 Control de plagas de animales en el sector de la higiene

Los compuestos de la fórmula (I) son adecuados para el control de plagas animales en el sector de la higiene. En especial, la invención se puede usar en la protección del hogar, de la higiene y de los productos almacenados, especialmente para el control de insectos, arácnidos y ácaros que aparecen en ambientes cerrados como p.ej. viviendas, edificios industriales, oficinas, cabinas de vehículos. Para controlar plagas de animales, los compuestos de la fórmula (I) se utilizan solos o en combinación con otros principios activos y/o excipientes. Se utilizan preferentemente en productos insecticidas para el hogar. Los compuestos de fórmula (I) son activos contra especies sensibles y resistentes, así como contra todos los estadios de desarrollo.

Estas plagas incluyen, por ejemplo, plagas de la clase Arachnida, de los órdenes Scorpiones, Araneae y Opiliones,

de las clases Chilopoda y Diplopoda, de la clase Insecta el orden Blattodea, de los órdenes Coleoptera, Dermaptera, Diptera, Heteroptera, Hymenoptera, Isoptera, Lepidoptera, Phthiraptera, Psocoptera, Saltatoria o Orthoptera, Siphonaptera y Zygentoma y de la clase Malacostraca el orden Isopoda.

- 5 La aplicación se realiza por ejemplo en aerosoles, productos de pulverización sin presión, p.ej. pulverizadores de bomba y pulverizadores, máquinas de niebla, nebulizadores, espumas, geles, productos evaporadores con plaquetas para los evaporadores de celulosa o plástico, evaporadores de líquidos, evaporadores de gel y membranas, evaporadores de hélice, evaporadores sin energía o pasivos, papel antipolillas, bolsitas antipolillas y geles antipolillas, en forma de gránulos o polvos, en cebo para espolvorear o estaciones de cebo.

Explicación de los procedimientos y productos intermedios

- 10 Los siguientes ejemplos de preparación y de uso ilustran la invención sin limitarla. Los productos se caracterizaron por espectroscopía de RMN-¹H y/o CL/EM (Liquid Chromatography Mass Spectrometry).

La determinación de los valores logP se realizó de acuerdo con las directrices de la OECD 117 (EC Directive 92/69/EEC) por HPLC (High Performance Liquid Chromatography) en columnas (C18) de fase inversa (RP), con los siguientes procedimientos:

- 15 [a] La determinación con CL-EM en el rango ácido se realiza a pH 2,7 con el 0,1 % de ácido fórmico acuoso y acetonitrilo (contiene el 0,1 % de ácido fórmico) como eluyente; gradiente lineal del 10 % de acetonitrilo al 95 % de acetonitrilo.

- 20 [b] La determinación con CL-EM en el rango neutro se realiza a pH 7,8 con 0,001 de una solución molar acuosa de bicarbonato de amonio y acetonitrilo como eluyente; gradiente lineal del 10 % de acetonitrilo al 95 % de acetonitrilo.

La calibración se lleva a cabo usando alcan-2-onas no ramificadas (con 3 a 16 átomos de carbono) cuyos valores logP son conocidos (la determinación de los valores logP en base a los tiempos de retención por interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

- 25 Los espectros de RMN se determinaron con un espectrómetro Bruker Avance 400, equipado con un cabezal de sonda de flujo (60 µl volumen). En casos individuales, los espectros de RMN se midieron con un espectrómetro Bruker Avance II 600.

Datos de RMN-¹H de ejemplos seleccionados de acuerdo con los procedimientos de lista de picos de RMN-¹H:

- 30 Los datos de RMN-¹H de los ejemplos seleccionados se enumeran en forma de listas de pico de RMN-¹H. Para cada pico de señal, se indica primero el valor δ en ppm y luego la intensidad de la señal entre paréntesis curvos. El par de números del valor δ/intensidad de señal para diferentes picos de señal se mencionan con una separación entre sí por punto y coma.

Por lo tanto, la lista de picos para un ejemplo adopta la siguiente forma:

δ₁ (intensidad 1); δ₂ (intensidad 2);.....; δ_i (intensidad i);.....; δ_n (intensidad n)

- 35 La intensidad de las señales agudas se correlaciona con la altura de las señales en un ejemplo impreso de un espectro RMN en cm y muestra las relaciones reales de intensidades de señal. En el caso de señales amplias, se pueden mostrar varios picos o el centro de la señal y su intensidad relativa en comparación con la señal más intensa en el espectro.

- 40 Para la calibración del desplazamiento químico de espectros de RMN-¹H usamos tetrametilsilano y/o el desplazamiento químico del disolvente, en especial en el caso de espectros que se miden en DMSO. Por lo tanto, en las listas de picos de RMN puede aparecer el pico tetrametilsilano, pero no necesariamente.

Las listas de los picos de RMN-¹H son similares a los listados de RMN-¹H convencionales y por lo tanto en general contienen todos los picos enumerados en una interpretación convencional de RMN.

Además, al igual que los listados convencionales de RMN-¹H, estos pueden mostrar señales de disolventes, señales de estereoisómeros de los compuestos objetivo, que son igualmente objeto de la invención, y/o picos de impurezas.

- 45 Al especificar señales de enlace en la zona de Delta de disolventes y/o agua, nuestras listas de picos de RMN-¹H muestran los picos de disolventes habituales, p.ej. picos de DMSO en DMSO-D₆ y el pico de agua, los que en promedio habitualmente muestran una intensidad alta.

Los picos de estereoisómeros de los compuestos diana y/o picos de impurezas tienen normalmente una menor intensidad en promedio que los picos de los compuestos diana (por ejemplo, con una pureza de >90 %).

- 50 Dichos estereoisómeros y/o impurezas pueden ser típicos para el proceso de preparación particular. Por lo tanto, sus picos pueden ayudar a identificar la reproducción de nuestro procedimiento de preparación con referencia a "huellas de subproductos".

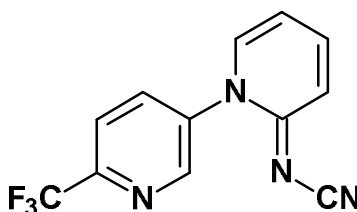
Un experto que calcula los picos de los compuestos diana con procedimientos conocidos (MestreC, simulación ACD o usando valores esperados evaluados empíricamente) puede, si se le solicita, aislar los picos de los compuestos diana, usando opcionalmente filtros de intensidad adicionales. Este aislamiento sería similar a la recolección de picos en cuestión en una interpretación de RMN-¹H convencional.

- 5 Más detalles relativos a las listas de picos de RMN-¹H se pueden tomar de Research Disclosure Database Number 564025.

Ejemplos de preparación

I. Síntesis general de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con el procedimiento A:

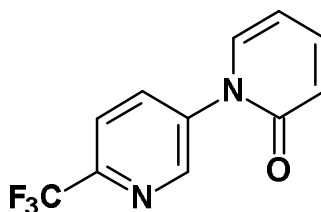
Ejemplo 1: [1-[6-trifluorometilpiridin-3-il]-2-(1*H*)-piridiniliden]cianamida



10

Etapa 1: Síntesis de compuestos de la fórmula (IV)

6'-Trifluorometil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-ona (IV-1)



15

A una solución de 1,0 g (4,42 mmol) de 5-bromo-2-trifluorometilpiridina en 6 ml de *N,N*-dimetilformamida se agregaron bajo atmósfera gaseosa protectora (argón) 378,7 mg (3,98 mmol) de 2(1*H*)-piridinona, 550,3 mg (3,98 mmol) de carbonato de potasio y 42,1 mg (0,22 mmol) de yoduro de cobre(I). A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 120 °C durante 20 horas. Para el tratamiento, la preparación se agitó después del enfriamiento en 60 ml de agua y se extrajo tres veces con acetato de etilo. La fase orgánica se separó, se secó y se concentró a vacío. El residuo restante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice. Esto dio 420 mg (100 % pureza, 35,6 % de rendimiento) de 6'-trifluorometil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-ona.

20

Valor LogP (HCOOH) = 1,26

25

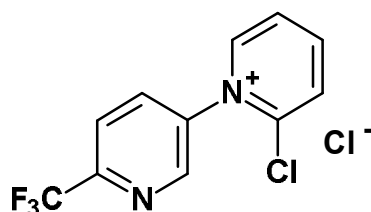
RMN-¹H (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 8,897(11,9); 8,891(12,3); 8,316(0,4); 8,272(6,0); 8,267(6,0); 8,251(7,8); 8,246(7,9); 8,117(16,0); 8,096(12,3); 7,814(7,8); 7,811(8,5); 7,797(8,3); 7,794(8,5); 7,601(5,1); 7,596(5,1); 7,585(5,6); 7,579(8,0); 7,573(5,6); 7,562(5,7); 7,557(5,3); 6,568(10,6); 6,545(10,1); 6,433(6,0); 6,430(5,9); 6,416(11,2); 6,414(10,8); 6,400(5,8); 6,397(5,5); 3,327(32,7); 2,675(0,6); 2,671(0,8); 2,667(0,6); 2,524(1,8); 2,506(96,2); 2,502(125,8); 2,497(94,3); 2,333(0,6); 2,329(0,8); 2,324(0,6); 1,398(1,1); 0,008(0,9); 0,000(26,8); -0,008(1,3).

RMN-¹³C (600 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 106,6; 120,8; 138,6; 141,7 (=CH-); 121,6 (CF₃, hetarilo); 121,4; 137,0; 139,9; 145,5; 148,6 (4x =CH-, hetarilo); 161,2 (C=O) ppm.

30

Etapa 2: Síntesis de compuestos de la fórmula (V)

Cloruro de 2-cloro-1-(6-trifluorometilpiridin-3-il)-piridinio (V-1)



A 1,0 g (4,16 mmol) de 6'-trifluorometil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-ona, disuelto en 40 ml de diclorometano, se añadieron sucesivamente 1,9 ml (20,8 mmol) de fosforilo y una gota de *N,N*-dimetilformamida. A continuación, la mezcla de reacción se agitó durante 6 horas a temperatura de reflujo. Después, la preparación se concentró en vacío hasta sequedad y el cloruro de 2-cloro-1-(6-trifluorometilpiridin-3-il)-piridinio (V-1) aislado se hizo reaccionar directamente de acuerdo con la etapa 3.

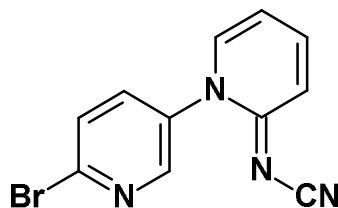
Etapa 3: [1-[6-trifluorometilpiridin-3-il]-2(1*H*)-piridiniliden]cianamida

Se mezclaron 1,2 g (4,16 mmol) de 2-cloro-1-(6-trifluorometilpiridin-3-il)-piridinio (V-1) en 80 ml de acetonitrilo, se agregaron 192,4 mg (4,57 mmol) de cianamida así como 661,1 mg (4,78 mmol) de carbonato de potasio y se agitó a temperatura ambiente durante aprox. 18 horas. Para su tratamiento, las sales precipitadas se filtraron. A continuación, toda la preparación se concentró a vacío y el producto bruto restante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: gradiente ciclohexano – acetona). Esto dio 310 mg (99,04 % de pureza, 28,2 % de rendimiento) de [1-[6-trifluorometilpiridin-3-il]-2(1*H*)-piridiniliden]cianamida.

Alternativamente y de manera similar al Ejemplo 24 que se menciona más adelante, se utilizaron 32,7 g (82,1 mmol) de yoduro de [1-[6-trifluorometilpiridin-3-il]-2-(metiltio)-piridinio (preparado a partir de 6'-trifluorometil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-tiona (VI-2) según el Ejemplo 24, etapa de síntesis 3), 10,5 g (164,2 mmol) de hidrogenocianamida de sodio y 919 ml de acetonitrilo. Se obtuvieron 13,6 g (100 % de pureza, 62,9 % de rendimiento) de [1-[6-trifluorometilpiridin-3-il]-2(1*H*)-piridiniliden]cianamida.

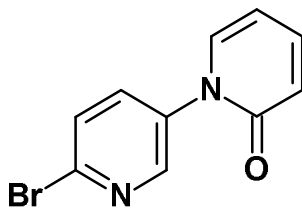
RMN-¹H (600,1 MHz, d₆-DMSO): δ = 8,958(12,7); 8,954(12,8); 8,361(6,5); 8,357(6,5); 8,347(7,7); 8,343(7,8); 8,187(16,0); 8,173(13,7); 8,052(8,6); 8,051(9,2); 8,041(9,2); 8,040(9,1); 7,912(5,8); 7,910(5,8); 7,901(6,3); 7,898(9,6); 7,894(6,3); 7,886(6,4); 7,883(6,1); 7,289(11,5); 7,274(10,9); 6,864(6,3); 6,862(6,4); 6,852(12,2); 6,850(12,0); 6,841(6,3); 6,839(6,1); 5,752(0,5); 3,406(0,4); 3,396(0,4); 3,383(1,1); 3,363(866,4); 3,341(0,5); 3,334(0,4); 2,617(0,4); 2,526(0,7); 2,523(0,8); 2,519(0,8); 2,511(19,8); 2,508(42,7); 2,505(58,9); 2,502(42,5); 2,499(19,7); 2,389(0,4); 2,037(0,5); 2,036(0,5); 1,466(0,4); 1,356(0,4); 1,322(1,0); 1,236(0,5); 1,133(0,9); 0,000(5,1)
RMN-¹³C (600 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 117,1 (C_N); 121,5 (hetaril-CF₃); 111,3; 118,1; 121,9; 137,7; 148,9; 140,0; 142,9 (7x =CH-, hetarilo); 140,0; 146,6 (2x hetaril-C); 162,2 (C=N-) ppm.

Ejemplo 2: [1-[6-bromo-piridin-3-il]-2(1*H*)-piridiniliden]cianamida



Etapa 1: Síntesis de compuestos de la fórmula (IV)

6'-Bromo-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-ona (IV-2)



Se agitaron 1,2 g (12,3 mmol) de 2(1*H*)-piridinona en una mezcla de 180 ml de diclorometano y 30 ml de *N,N*-dimetilformamida y sucesivamente se agregaron 4,5 g (24,7 mmol) de acetato de cobre(I), 2,0 ml de piridina y 5,0 g (24,7 mmol) de ácido 6-bromo-3-piridinil-borónico. Luego se agregó tamiz molecular 4A y se agitó vigorosamente durante tres días en un recipiente abierto. Luego, la mezcla de reacción se mezcló con una solución de hidróxido de amonio precipitando un residuo grasiento. La solución sobranante se decantó, se lavó el resto de aceite y se concentró a vacío. El residuo restante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: gradiente ciclohexano – acetona). Se obtuvieron 2,5 g (98,5 % de pureza, 39,5 % de rendimiento) de 6'-bromo-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-ona.

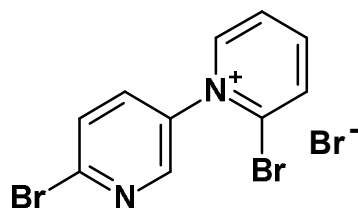
Valor LogP (HCOOH) = 0,95

RMN-¹H (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 8,507(12,1); 8,502(12,0); 8,501(11,9); 7,926(7,2); 7,919(7,0); 7,905(11,0); 7,898(11,0); 7,831(15,4); 7,829(16,0); 7,809(10,0); 7,808(10,3); 7,737(6,7); 7,733(7,2); 7,732(6,7); 7,719(7,1); 7,716(7,2); 7,715(6,7); 7,569(4,5); 7,564(4,5); 7,553(4,9); 7,547(6,9); 7,541(4,9); 7,530(5,0); 7,525(4,6); 6,529(9,1); 6,506(8,6); 6,389(5,1); 6,386(5,3); 6,372(9,3); 6,369(9,5); 6,355(5,0); 6,352(5,0); 3,308(45,2); 2,674(0,5); 2,670(0,7);

2,665(0,5); 2,505(83,4); 2,501(109,7); 2,496(81,8); 2,332(0,5); 2,327(0,7); 2,323(0,5); 1,398(0,5); 0,008(0,8); 0,000(23,6); -0,008(1,0).

Etapa 2: Síntesis de compuestos de la fórmula (V)

Bromuro de 2-bromo-1-(6-bromo-piridin-3-il)-piridinio (V-2)



5

A 1,0 g (3,98 mmol) de 6'-bromo-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-ona, disuelto en 30 ml de dicloroetano, se añadieron 5,9 g (19,9 mmol) de bromuro de fosforilo. A continuación, la mezcla de reacción se agitó durante aprox. 18 horas a temperatura de reflujo. Después, la preparación se concentró en vacío hasta sequedad y el bromuro de 2-bromo-1-(6-bromo-piridin-3-il)-piridinio (V-2) se hizo reaccionar directamente de acuerdo con la etapa 3.

10 **Etapa 3: [1-[6-bromo-piridin-3-il]-2(1*H*)-piridiniliden]cianamida**

Se agitaron 1,6 g (4,00 mmol) de bromuro de 2-bromo-1-(6-bromo-piridin-3-il)-piridinio (V-2) se agitaron en 30 ml de acetonitrilo, se agregaron 184,9 mg (4,40 mmol) de cianamida así como 635,7 mg (4,60 mmol) de carbonato de potasio y se agitó a temperatura ambiente durante aprox. 18 horas. Para su tratamiento, las sales precipitadas se filtraron. A continuación, toda la preparación se concentró a vacío y el producto bruto restante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: gradiente ciclohexano – acetona). Se obtuvieron 47 mg (95,4 % de pureza, 4,0 % de rendimiento) de [1-[6-bromo-piridin-3-il]-2(1*H*)-piridiniliden]cianamida.

15

Valor LogP (HCOOH) = 1,07

RMN-¹H (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 8,589(0,6); 8,583(0,7); 8,568(11,2); 8,562(11,7); 8,310(0,5); 8,121(0,4); 8,114(0,4); 8,099(0,4); 8,092(0,4); 8,011(6,7); 8,004(7,6); 7,999(7,6); 7,996(8,1); 7,990(10,6); 7,983(16,0); 7,898(14,4); 7,887(4,7); 7,883(4,6); 7,877(10,3); 7,870(5,3); 7,866(7,5); 7,861(4,9); 7,848(4,7); 7,844(4,4); 7,769(0,6); 7,748(0,5); 7,259(9,2); 7,237(8,5); 6,828(4,8); 6,825(4,9); 6,811(9,2); 6,808(9,2); 6,794(4,7); 6,791(4,5); 3,321(52,9); 2,674(0,9); 2,670(1,3); 2,666(1,0); 2,523(3,1); 2,505(148,4); 2,501(196,8); 2,496(148,0); 2,332(0,9); 2,328(1,3); 2,323(1,0); 2,085(6,2); 1,398(1,2); 0,008(0,9); 0,000(26,7).

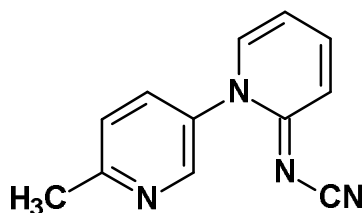
20

De acuerdo con el procedimiento A también se sintetizaron los ejemplos 13 a 15 y 18 a 23 en las tablas 3 y 4.

25 **II. Síntesis general de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con el procedimiento B:**

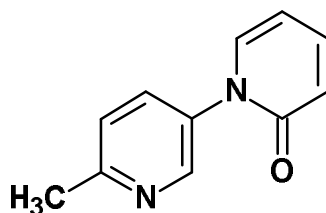
Los ejemplos que no se encuentran en las reivindicaciones pueden considerarse como ejemplos de referencia.

Ejemplo 3: [1-[6-metil-piridin-3-il]-2(1*H*)-piridiniliden]cianamida



Etapa 1: Síntesis de compuestos de la fórmula (IV)

30 **6'-Metil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-ona (IV-3)**



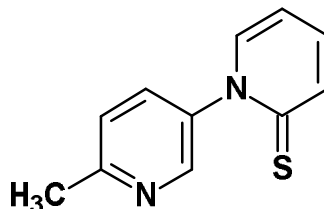
Variante A:

A una solución de 2,0 g (12,0 mmol) de 5-bromo-2-metil-piridina en 12 ml de tolueno se agregaron bajo atmósfera gaseosa protectora (argón) 1,1 g (12,0 mmol) de 2(1*H*)-piridinona, 3,3 g (24,0 mmol) de carbonato de potasio, 457,0 mg (2,4 mmol) de yoduro de cobre(I) y 341,4 mg (2,4 mmol) de *N,N*'-dimetilciclohexano-1,2-diamina. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 110 °C durante 12 horas. Para el tratamiento, la preparación se diluyó después del enfriamiento con diclorometano y el sólido se separó. El sólido se volvió a lavar con diclorometano. A continuación, el filtrado se lavó con agua, se secó y se concentró a vacío. El residuo restante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: gradiente ciclohexano – acetona). Se obtuvieron 390 mg (100 % de pureza, 17,4 % de rendimiento) de 6'-metil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-ona.

RMN-¹H (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 8,477(12,9); 8,472(13,0); 8,317(0,4); 7,789(10,6); 7,783(10,4); 7,768(11,7); 7,762(11,4); 7,693(9,4); 7,692(9,6); 7,689(10,7); 7,676(9,7); 7,675(10,0); 7,671(10,6); 7,553(6,6); 7,548(6,4); 7,537(7,2); 7,531(10,3); 7,525(6,8); 7,514(7,1); 7,508(6,5); 7,416(16,0); 7,395(14,2); 6,508(13,5); 6,486(12,7); 6,361(7,7); 6,358(7,5); 6,344(14,3); 6,341(13,6); 6,327(7,3); 6,324(6,8); 3,332(182,6); 2,692(0,7); 2,676(1,0); 2,671(1,3); 2,667(1,0); 2,535(109,8); 2,507(146,5); 2,502(188,3); 2,498(139,5); 2,374(0,6); 2,329(1,7); 2,205(1,2); 2,086(0,6); 1,397(2,2); 0,146(0,5); 0,008(4,7); 0,000(111,6); -0,008(5,3); -0,150(0,5).

Variante B:

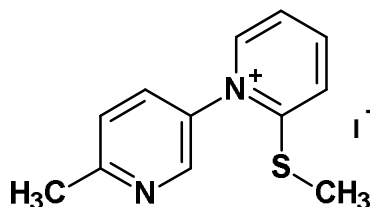
Se agitaron 1,5 g (12,1 mmol) de 2(1*H*)-piridinona en una mezcla de 100 ml de diclorometano y 10 ml de *N,N*-dimetilformamida y sucesivamente se agregaron 4,4 g (23,3 mmol) de acetato de cobre(I), 2,0 ml de piridina y 2,0 g (14,6 mmol) de ácido 6-metil-3-piridinil-borónico. Luego se agregó tamiz molecular 4A y la preparación se agitó vigorosamente durante varios días. Luego la mezcla de reacción se trató con una solución de hidróxido de amonio precipitando un residuo grasiento. La solución sobrante se decantó y se lavó el resto de aceite. Luego se concentró en un evaporador rotatorio bajo vacío y el residuo restante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: gradiente ciclohexano – acetona). Se obtuvieron 74 mg (100 % de pureza, 2,7 % de rendimiento) de 6'-metil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-ona.

Etapa 2: Síntesis de compuestos de la fórmula (VI)**6'-Metil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-tiona (VI-1)**

Se agitaron 700,0 mg (3,75 mmol) de 6'-metil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-ona (IV-3) y 3,15 g (37,5 mmol) de bicarbonato de sodio en 20 ml de 1,4-dioxano. Después de la adición de 4,17 g (18,7 mmol) de pentasulfuro de difósforo, la preparación se agitó a 80 °C durante aprox. 18 horas. Para su tratamiento, el disolvente se retiró al vacío y el residuo remanente se sacudió con diclorometano y agua. La fase orgánica se separó, se secó y se concentró a vacío. El residuo restante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: gradiente ciclohexano – acetona). Se obtuvieron 225 mg (99 % de pureza, 29,3 % de rendimiento) de 6'-metil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-tiona. Valor LogP (HCOOH) = 0,51

RMN-¹H (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 8,431(14,4); 8,425(14,8); 8,316(0,5); 8,038(9,2); 8,036(9,5); 8,021(9,6); 8,019(9,5); 7,779(9,8); 7,772(9,6); 7,758(11,0); 7,752(10,8); 7,567(8,0); 7,546(12,2); 7,475(7,3); 7,471(7,6); 7,458(8,2); 7,454(11,5); 7,449(6,0); 7,441(16,0); 7,437(8,0); 7,432(6,0); 7,420(13,7); 6,899(6,5); 6,896(6,7); 6,882(12,0); 6,879(12,0); 6,866(6,1); 6,862(6,0); 6,539(0,3); 3,740(0,4); 3,725(0,3); 3,378(0,5); 3,364(0,5); 3,332(126,2); 3,309(1,1); 2,706(0,5); 2,676(0,6); 2,671(0,8); 2,667(0,6); 2,549(94,8); 2,525(2,6); 2,511(43,5); 2,507(86,6); 2,502(113,0); 2,498(83,5); 2,494(42,5); 2,388(0,6); 2,333(0,6); 2,329(0,7); 2,325(0,6); 2,086(2,1); 1,397(0,9); 1,235(0,4); 0,000(4,6).

Los compuestos (VI-2) a (VI-4) y (VI-6) a (VI-10) mencionados en la tabla 2, se obtuvieron de manera análoga.

Etapa 3: Síntesis de compuestos de la fórmula (VII)**Yoduro de [1-[6-metil-piridin-3-il]-2-(metiltio)-piridinio (VII-1)]**

5 Se dispusieron 190,0 mg (0,93 mmol) de 6'-metil-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-tiona (VI-1) (síntesis según la etapa 2) en 30 ml de acetonitrilo, se agregaron 1,3 g (9,4 mmol) de yoduro de metilo y se agitó a temperatura ambiente durante aprox. 18 horas. El control por medio de CL-EM mostró que la reacción se había completado. A continuación, la preparación se concentró a vacío y el producto bruto residual (VII-1) se hizo reaccionar sin más purificación en la siguiente etapa de reacción.

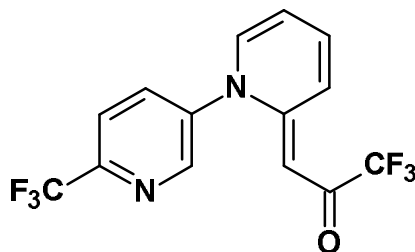
Etapa 4: [1-[6-metil-piridin-3-il]-2(1*H*)-piridiniliden]cianamida

10 A 309,7 mg (0,90 mmol) de yoduro de [1-[6-metil-piridin-3-il]-2-(metiltio)-piridinio (VII-1), (síntesis según la etapa 3), disuelto en 20 ml de acetonitrilo, se añadieron 630,6 mg (15,0 mmol) de cianamida y 201,8 mg (6,3 mmol) de hidrato de hidrazina. A continuación, la mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. El control por medio de cromatografía en capa fina (eluyente: ciclohexano : acetona) mostró, que la reacción se había completado. Para el tratamiento, la preparación se concentró a vacío y el residuo restante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente gradiente: gradiente de ciclohexano : acetona). Se obtuvieron varias fracciones, de las cuales la fracción con el componente diana se volvió a purificar por HPLC preparativa (gradiente acetona-agua). Se obtuvieron 11 mg (100 % de pureza, 5,8 % de rendimiento) de [1-[6-metil-piridin-3-il]-2(1*H*)-piridiniliden]cianamida.

Valor LogP (HCOOH) = 0,46

20 RMN-¹H (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 8,526(15,0); 8,520(15,4); 8,313(0,5); 7,968(9,4); 7,965(10,3); 7,951(10,0); 7,949(10,4); 7,877(6,4); 7,873(6,5); 7,867(10,7); 7,860(15,9); 7,855(11,8); 7,850(8,5); 7,847(12,3); 7,840(12,9); 7,833(7,0); 7,466(16,0); 7,446(14,5); 7,253(12,6); 7,230(11,6); 6,807(6,8); 6,804(6,9); 6,790(13,0); 6,787(12,8); 6,773(6,7); 6,770(6,4); 5,753(2,6); 3,513(0,4); 3,347(19,7); 2,715(0,5); 2,675(0,7); 2,670(1,0); 2,666(0,7); 2,592(0,4); 2,559(95,1); 2,524(2,4); 2,510(55,3); 2,506(109,6); 2,501(145,4); 2,497(109,4); 2,493(56,2); 2,455(0,4); 2,449(0,4); 2,398(0,7); 2,333(0,7); 2,328(1,0); 2,324(0,7); 2,010(0,6); 1,991(0,6); 1,290(0,4); 1,236(2,7); 0,855(0,8); 0,837(0,4); 0,008(2,5); 0,000(58,8); -0,008(2,6); -0,028(0,4); -0,062(4,9); -0,150(0,3).

De acuerdo con el procedimiento B también se sintetizaron los ejemplos 16 y 17 en las tablas 3 y 4.

III. Síntesis general de los compuestos de la fórmula (I) de acuerdo con el procedimiento C:**Ejemplo 4: (3*E*)-3-[1-(6-trifluorometil-3-piridinil)-2(1*H*)-piridiniliden]-1,1,1-trifluoro-2-propanona**

30 Se mezclaron 677,9 mg (3,0 mmol) de 5-bromo-2-trifluorometilpiridina bajo atmósfera gaseosa protectora (argón) en 5 ml de *N,N*-dimetilformamida desgasificada con 1,1,1-trifluoro-3-(2-piridinilo)-2-propanona (véase el documento WO 2005/030736 A1; UORSY Building Blocks Library), 414,6 mg (3,0 mmol) de acetato de potasio y 28,5 mg (0,15 mmol) de yoduro de cobre(I) y se agitó a 120 °C durante 20 horas. A continuación, la preparación se agitó con una solución de cloruro de sodio saturada y acetato de etilo. La fase orgánica se separó, se secó y se concentró a vacío. El residuo restante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente gradiente: gradiente de ciclohexano : acetona). Se obtuvieron 20 mg (100 % de pureza, 1,9 % de rendimiento) de (3*E*)-3-[1-(6-trifluorometil-3-piridinil)-2(1*H*)-piridiniliden]-1,1,1-trifluoro-2-propanona.

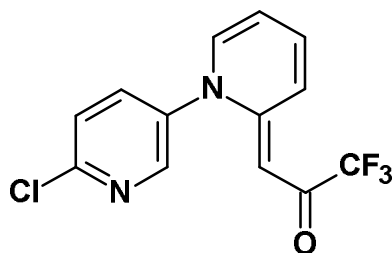
Valor LogP (HCOOH) = 2,20

40 RMN-¹H (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 9,069(8,5); 9,063(8,7); 8,983(6,4); 8,961(6,7); 8,514(4,2); 8,508(4,2);

8,493(5,1); 8,488(5,1); 8,312(10,1); 8,291(8,3); 8,129(6,2); 8,113(6,3); 7,942(3,2); 7,922(4,8); 7,902(3,3); 7,030(3,6); 7,027(3,6); 7,013(6,8); 7,010(6,7); 6,996(3,5); 6,993(3,4); 5,758(0,4); 4,583(16,0); 3,351(6,6); 3,062(0,7); 2,880(0,7); 2,673(0,8); 2,567(0,5); 2,554(0,5); 2,526(2,1); 2,508(91,2); 2,504(117,2); 2,499(86,1); 2,335(0,5); 2,330(0,7); 2,228(0,3); 1,236(2,1); 1,140(1,1); 0,008(2,1); 0,000(50,0); -0,008(2,2).

5 RMN-¹³C (600 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 83,1 (=CH-); 119,4 (CF₃, hetarilo); 122,2 (CF₃); 114,7; 123,4; 138,0; 140,6; 141,2; 149,3 (6x =CH-, hetarilo); 138,1; 141,7; 157,5 (3x hetaril-C); 171,7 (C=O) ppm.

Ejemplo 5: (3E)-3-[1-(6-cloro-3-piridinil)-2(1H)-piridiniliden]-1,1,1-trifluoro-2-propanona



La preparación se llevó a cabo de manera análoga:

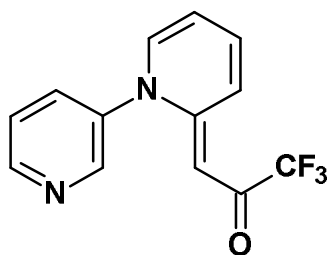
10 288,6 mg (1,5 mmol) de 2-cloro-5-bromopiridina, 283,7 mg (1,5 mmol) de 1,1,1-trifluoro-3-(2-piridinil)-2-propanona (véase el documento WO 2005030736 A1), 207,3 mg (1,5 mmol) de acetato de potasio, 14,2 mg (0,07 mmol) de yoduro de cobre(I) y 3 ml de *N,N*-dimetilformamida desgasificada.

Se obtuvieron 12 mg (100 % de pureza, 2,6 % de rendimiento) de (3E)-3-[1-(6-cloro-3-piridinil)-2(1H)-piridiniliden]-1,1,1-trifluoro-2-propanona.

15 RMN-¹H (600,1 MHz, CD₃CN): δ = 9,035(4,4); 9,020(4,5); 8,478(6,8); 8,473(6,9); 7,914(4,6); 7,910(4,5); 7,900(5,2); 7,896(5,0); 7,752(2,4); 7,738(3,6); 7,727(2,0); 7,725(2,3); 7,683(8,0); 7,669(7,0); 7,621(4,4); 7,620(4,1); 7,609(4,4); 6,835(2,7); 6,833(2,6); 6,824(5,2); 6,822(4,9); 6,813(2,6); 6,810(2,4); 4,772(11,1); 3,131(0,4); 2,612(1,7); 2,579(3,7); 2,546(0,6); 2,250(0,4); 2,237(0,3); 2,193(0,5); 2,178(0,5); 2,164(0,5); 2,149(0,4); 2,138(0,4); 2,119(6,8); 2,106(0,5); 2,050(0,4); 1,964(0,7); 1,955(2,0); 1,951(2,8); 1,948(22,8); 1,943(41,6); 1,939(60,7); 1,935(41,2); 1,931(20,9); 1,881(0,3); 1,824(0,4); 1,386(1,0); 1,341(0,7); 1,285(1,4); 1,270(3,4); 1,189(5,6); 1,180(16,0); 0,893(0,3); 0,882(0,7); 0,870(0,4); 0,005(0,8); 0,000(26,3); -0,006(1,1).

20 RMN-¹³C (600 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 82,9 (=CH-); 119,4 (CF₃, hetarilo); 114,6; 123,4; 126,9; 138,9; 140,9; 141,9; 148,7 (7x =CH-, hetarilo); 138,7; 153,2; 157,6 (3x hetaril-C); 171,5 (C=O) ppm.

Ejemplo 6: (3E)-3-[1-(piridinil)-2(1H)-piridiniliden]-1,1,1-trifluoro-2-propanona



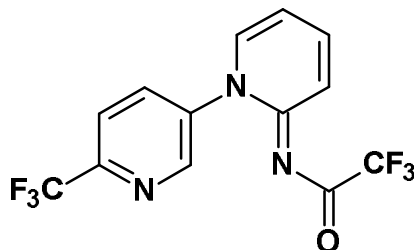
25 Una mezcla de 359,16 mg (1,5 mmol) de 2-cloro-5-yodopiridina, 283,7 mg (1,5 mmol) de 1,1,1-trifluoro-3-(2-piridinil)-2-propanona (véase el documento WO 2005/030736 A1), 621,9 mg (4,5 mmol) de carbonato de potasio, 57,1 mg (0,30 mmol) de yoduro de cobre(I), 74,6 mg (0,45 mmol) de yoduro de potasio y 85,3 mg (0,6 mmol) de *N,N*-dimetilciclohexano-1,2-diamina se calentó bajo atmósfera gaseosa protectora (argón) en 3 ml de *N,N*-dimetilformamida desgasificada en un horno microondas a 200 °C durante aprox. 10 minutos. Para el tratamiento, la mezcla de reacción se agitó sucesivamente con una solución de cloruro sódico saturada y acetato de etilo. La fase orgánica se separó y se concentró a vacío. El residuo restante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: gradiente de ciclohexano - acetona). Se obtuvieron 14 mg (3,5 % de rendimiento) de (3E)-3-[1-(piridinil)-2(1H)-piridiniliden]-1,1,1-trifluoro-2-propanona, que aún contiene trazas del compuesto del ejemplo 5 (sg. Espectro de RMN).

35 RMN-¹H (400,0 MHz, CD₃CN): δ = 9,051(2,4); 9,028(2,5); 8,708(2,0); 8,706(2,1); 8,696(2,1); 8,694(2,1); 8,479(0,3); 8,472(0,3); 8,120(1,1); 8,115(1,1); 8,100(2,2); 8,096(2,2); 8,081(1,4); 8,076(1,3); 7,772(1,2); 7,744(3,2); 7,727(3,2); 7,686(0,4); 7,664(0,4); 7,648(1,7); 7,636(1,8); 7,629(1,7); 7,617(1,5); 7,581(3,0); 7,561(2,8); 6,855(1,3); 6,838(2,6); 6,821(1,4); 4,775(5,9); 3,360(1,3); 3,131(1,7); 2,612(1,8); 2,579(4,2); 2,155(19,2); 2,120(7,0); 2,107(0,7); 1,964(0,8); 1,952(10,4); 1,946(18,5); 1,940(24,5); 1,934(17,5); 1,927(9,3); 1,330(0,4); 1,285(0,5); 1,270(1,0); 1,190(6,1); 1,180(16,0); 0,146(0,4); 0,000(73,7); -0,150(0,4).

40

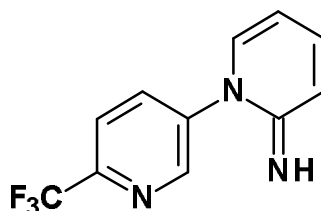
RMN-¹³C (600 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 82,3 (=CH-); 119,5 (CF₃, hetarilo); 114,5; 122,6; 123,4; 126,7; 139,8; 141,1; 141,2; 151,5 (8x =CH-, hetarilo); 154,3; 156,5 (3x hetaril-C); 171,2 (C=O) ppm.

Ejemplo 7: [1-[6-trifluorometil-piridin-3-il]-2(1H)-piridiniliden]trifluorometilacetamida



5 **Etapa 1: Síntesis de compuestos de la fórmula (VII)**

6'-Trifluorometil-[1(2H),3'-bipiridina]-2-imina (VIII-1)



10 Se mezclaron 500,0 mg (1,7 mmol) de cloruro de 2-cloro-1-(6-trifluorometil-piridin-3-il)-piridinio (V-1) (véase procedimiento A, etapa 2) se mezclaron bajo enfriamiento con hielo en 20 ml de amoníaco 7 N en metanol y se agitaron a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación, la preparación se concentró en un evaporador rotatorio a vacío y el residuo remanente (VII-1) directamente se hizo reaccionar adicionalmente.

Etapa 2: [1-[6-trifluorometil-piridin-3-il]-2(1H)-piridiniliden]trifluorometilacetamida

15 Se agitaron 217,0 mg (1,6 mmol) de trifluorometil-[1(2H),3'-bipiridin]-2-imina (VIII-1) en 400 ml de diclorometano y bajo enfriamiento se agregaron sucesivamente 809,5 mg (8,0 mmol) de *N,N*-dimetilamino-piridina (DMAP) y 336,0 mg (1,6 mmol) de anhídrido trifluoroacético. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante aprox. 18 horas. Para el tratamiento, la preparación se diluyó con acetato de etilo y se lavó varias veces con agua. La fase orgánica se separó, se secó y se concentró a vacío. El residuo restante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice. Se obtuvieron 51 mg (95,6 % de pureza, 9,1 % de rendimiento) de 1-[6-trifluorometil-piridin-3-il]-2-(1H)-piridiniliden]trifluorometilacetamida y 148 mg (97,9 % de pureza, 23,6 % de rendimiento) de *N*-[1-[6-trifluorometil-piridin-3-il]-2(1H)-piridiniliden]-(6-trifluoro-metil-piridin-3-il)-amina.

20 Valor LogP (HCOOH) = 2,19

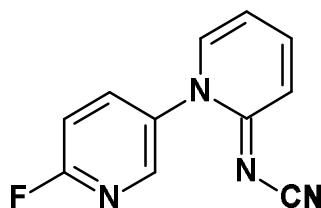
25 RMN-¹H (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 8,981(9,9); 8,975(9,7); 8,898(0,5); 8,892(0,5); 8,478(6,7); 8,475(6,9); 8,461(7,9); 8,457(11,9); 8,433(8,5); 8,386(4,8); 8,380(4,7); 8,365(5,9); 8,359(5,8); 8,318(0,6); 8,272(0,5); 8,247(5,0); 8,243(4,7); 8,229(5,3); 8,225(7,9); 8,220(4,2); 8,207(16,0); 8,186(9,7); 8,119(0,6); 8,098(0,5); 7,817(0,3); 7,813(0,4); 7,800(0,3); 7,795(0,4); 7,737(0,5); 7,716(0,5); 7,581(0,3); 7,303(4,5); 7,300(4,6); 7,286(7,7); 7,283(7,7); 7,269(4,2); 7,266(4,1); 6,569(0,5); 6,546(0,5); 6,418(0,7); 6,056(0,4); 6,017(0,4); 3,331(297,3); 3,019(0,4); 2,993(0,4); 2,676(1,4); 2,672(1,9); 2,667(1,4); 2,525(5,8); 2,511(107,0); 2,507(213,5); 2,503(278,6); 2,498(203,4); 2,494(100,4); 2,334(1,2); 2,329(1,7); 2,325(1,3); 2,180(0,5); 2,086(1,0); 1,398(3,5); 1,236(7,7); 0,854(0,8); 0,837(0,4); 0,008(2,4); 0,000(73,5); -0,008(3,0); -0,150(0,3).

30 RMN-¹³C (600 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 116,9 (CF₃); 121,5 (hetaril-CF₃); 115,7; 120,6; 121,3; 137,4; 141,6; 145,1; 148,7 (7x =CH-, hetarilo); 140,8; 146,4 (2x hetaril-C); 159,1 (C=N-); 161,7 (C=O) ppm.

N-[1-[6-trifluorometilpiridin-3-il]-2(1H)-piridiniliden]-(6-trifluorometil-piridin-3-il)-amina

RMN-¹³C (600 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 121,5; 122,3 (2 x hetaril-CF₃); 106,0; 114,1; 121,6; 121,6; 129,6; 137,4; 138,8; 138,9; 144,4; 149,3 (10x =CH-, hetarilo); 139,0; 141,4; 145,3; 149,7 (4x hetaril-C); 153,7 (C=N-) ppm.

35 Análogamente al Ejemplo 7 también se sintetizaron los ejemplos 9 a 11 en las tablas 3 y 4.

Ejemplo 8: [1-[6-fluoro-piridin-3-il]-2(1H)-piridiniliden]cianamida

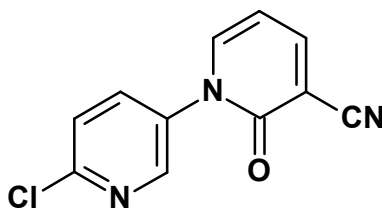
Se agitaron 946 mg (5 mmol) de fluoro-[1(2H),3'-bipiridin]-2-imina (VIII-2) a temperatura ambiente en 50 ml de *N,N*-dimetilformamida. A continuación, se añadieron sucesivamente 4,7 g (47,1 mmol) de trietilamina y 2,6 g (25,0 mmol) de bromociano. La mezcla de reacción se agitó a 60 °C durante aprox. 18 horas. Tras el enfriamiento a temperatura ambiente se agregó a la preparación una solución de bicarbonato de sodio saturada y a continuación se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se separó, se secó y se concentró a vacío. El residuo restante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: gradiente de ciclohexano - acetona). Se obtuvieron 51 mg (94,8 % de pureza, 4,5 % de rendimiento) [1-[6-fluoro-piridin-3-il]-2(1H)-piridiniliden]cianamida.

Valor LogP (HCOOH) = 0,70

RMN-¹H (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 9,087(0,9); 8,753(1,5); 8,423(14,4); 8,417(15,7); 8,383(0,7); 8,313(0,7); 8,255(5,4); 8,249(5,6); 8,238(6,6); 8,231(9,5); 8,227(7,6); 8,216(6,1); 8,209(5,7); 8,173(2,5); 8,036(0,6); 8,029(0,7); 8,005(13,4); 7,990(12,6); 7,988(13,7); 7,892(5,8); 7,888(6,7); 7,875(7,0); 7,870(11,6); 7,866(8,6); 7,852(6,9); 7,848(7,4); 7,815(0,5); 7,805(0,5); 7,675(0,5); 7,670(0,5); 7,652(0,9); 7,631(0,6); 7,439(10,0); 7,432(10,6); 7,417(9,9); 7,410(10,2); 7,394(1,4); 7,373(1,0); 7,264(14,9); 7,242(13,8); 7,158(0,6); 7,149(0,5); 7,136(0,6); 7,129(0,4); 7,060(1,1); 7,053(1,2); 7,038(1,1); 7,030(1,2); 6,922(0,8); 6,910(1,0); 6,907(1,0); 6,892(0,8); 6,823(8,5); 6,806(16,0); 6,789(8,1); 6,005(1,9); 5,753(2,1); 3,978(0,3); 3,959(0,4); 3,933(0,9); 3,823(0,3); 3,510(0,3); 3,316(115,5); 3,212(0,3); 3,193(0,4); 3,179(0,4); 3,152(0,6); 3,120(0,3); 3,082(1,7); 3,072(0,5); 2,989(0,4); 2,972(0,6); 2,959(0,8); 2,939(0,4); 2,928(0,6); 2,875(2,5); 2,697(1,3); 2,670(1,8); 2,501(273,6); 2,425(0,5); 2,328(1,8); 1,313(0,4); 1,295(0,8); 1,277(0,6); 1,258(0,6); 1,235(1,5); 1,209(0,5); 1,192(0,4); 1,147(0,4); 1,124(0,7); 1,106(1,2); 1,088(0,7); 1,060(0,5); 1,044(0,9); 1,035(0,6); 1,027(0,6); 1,017(0,8); 0,999(0,4); 0,852(0,3); 0,146(1,7); 0,054(0,3); 0,000(347,9); -0,150(1,8).

Materias primas de la fórmula (IV)

Los compuestos nombrados en la tabla 1 (IV-6) a (IV-11), (IV-13), (IV-17) a (IV-21) y (IV-23) a (IV-28) se prepararon de acuerdo con la variante descrita en los ejemplos 1 y 2 (véase la etapa 1, procedimiento A y B respectivamente); en forma alternativa también se pueden obtener mediante reacción de acoplamiento del ácido borónico, como se describe para el Ejemplo 3 (véase etapa 1, variante B) y compuesto (IV-4).

1,2-Dihidro-2-oxo-1-(6-cloro-piridin-3-il)-3- (IV-4)

Se mezclaron 600,5 mg (5,0 mmol) de 1,2-dihidro-2-oxo-3-piridincarbonitrilo en una mezcla de 100 ml de diclorometano y 15 ml de *N,N*-dimetilformamida y se agregaron sucesivamente 1,8 g (10,0 mmol) de acetato de cobre(I), 0,8 ml de piridina y 1,5 g (10 mmol) de ácido 6-cloro-3-piridinilborónico. A continuación, se añadió 4A tamiz molecular y se agitó vigorosamente durante varios días. A continuación, la mezcla de reacción se mezcló con una solución de hidróxido de amonio precipitando un residuo grasiento. La solución sobrante se decantó y se lavó el resto de aceite. Luego se concentró en un evaporador rotatorio a vacío y el residuo restante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: gradiente de ciclohexano - acetona). Se obtuvieron 95 mg (98,5-99,0 % de pureza, 4,0 % de rendimiento) de 1,2-dihidro-2-oxo-1-(6-cloro-piridin-3-il)-3-piridincarbonitrilo.

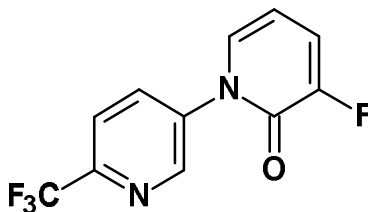
Valor LogP (HCOOH) = 1,00

RMN-¹H (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 8,588(13,2); 8,582(13,2); 8,319(9,0); 8,314(10,9); 8,301(9,4); 8,296(9,7); 8,157(9,7); 8,152(9,7); 8,140(10,2); 8,135(9,3); 8,101(9,3); 8,094(9,1); 8,080(10,4); 8,073(10,1); 7,761(14,8); 7,741(12,6); 7,740(12,9); 6,582(9,4); 6,565(16,0); 6,547(8,9); 5,753(0,9); 3,431(0,3); 3,329(62,1); 2,675(1,6); 2,670(2,2); 2,666(1,7); 2,510(144,3); 2,506(277,1); 2,501(361,1); 2,497(269,3); 2,333(1,7); 2,328(2,3); 2,324(1,7); 2,086(3,9); 1,234(0,4); 1,056(0,4); 0,008(1,9); 0,000(40,8); -0,008(1,9).

Mediante reacción de acoplamiento de ácido borónico también se sintetizaron los compuestos (IV-12), (IV-14) a (IV-

16) y (IV-22) mencionados en la tabla 1.

6'-Trifluorometil-[3-fluoro-1(2H),3'-bipiridin]-2-ona (IV-5)



5 Se mezclaron 200 mg (0,83 mmol) de 6'-trifluorometil-[1(2H),3'-bipiridin]-2-ona (IV-1) en 40 ml de acetonitrilo con 295 mg (0,83 mmol) de 1-clorometil-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano-bis(tetrafluoro-borato) (Selectfluor™) y se agitó a 60 °C durante aprox. 18 horas. Para el tratamiento, la preparación se filtró, se concentró a vacío y el residuo remanente se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: gradiente de ciclohexano – acetona). Se obtuvieron 19 mg (80,0 % de pureza, 7,0 % de rendimiento) de 6'-trifluorometil-[3-fluoro-1(2H),3'-bipiridin]-2-ona (IV-4) y 78 mg (80,0 % de pureza, 27,1 % de rendimiento) de 5,6-dihidro-5-fluoro-6-hidroxi-1-(6-trifluoro-metil-piridin-3-il)-2(1H)-piridinona como mezcla de diastereómeros.

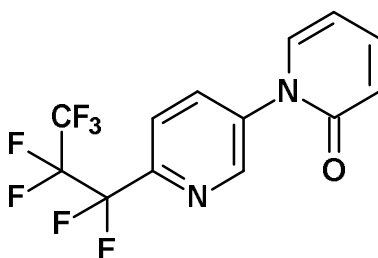
10 RMN-¹H (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 8,935(12,4); 8,930(12,8); 8,821(1,6); 8,816(1,6); 8,768(0,4); 8,319(6,2); 8,313(6,6); 8,298(7,8); 8,292(8,0); 8,152(16,0); 8,142(1,4); 8,131(12,7); 8,120(1,4); 8,115(1,2); 8,077(0,3); 8,053(2,2); 8,032(1,5); 7,691(9,3); 7,673(9,6); 7,584(4,7); 7,580(4,6); 7,565(5,2); 7,560(5,9); 7,558(5,9); 7,554(4,9); 7,539(4,9); 7,535(4,6); 7,402(1,8); 7,384(1,9); 7,242(0,3); 6,731(0,4); 6,713(0,6); 6,694(0,4); 6,419(4,5); 6,407(5,0); 15 6,401(8,2); 6,389(8,2); 6,383(4,8); 6,371(4,3); 5,576(0,5); 5,554(0,8); 5,535(0,5); 5,401(0,4); 5,288(0,4); 4,545(0,5); 3,318(78,6); 2,671(1,1); 2,666(0,9); 2,506(131,3); 2,502(172,3); 2,497(130,5); 2,333(0,8); 2,328(1,1); 2,324(0,8); 2,117(1,5); 2,073(0,5); 1,235(0,3); 1,141(3,4); 0,000(4,0).

RMN-¹³C (600 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 105,4; 122,1; 122,2; 134,2; 137,3; 149,2 (6 x =CH-, hetarilo); 122,5 (hetaril-CF₃); 140,1; 147,8 (2x hetaril-C); 153,2 (=C-F); 156,8 (C=O) ppm.

20 5,6-Dihidro-5-fluoro-6-hidroxi-1-(6-trifluorometil-piridin-3-il)-2(1H)-piridinona como mezcla de diastereómeros

RMN-¹³C (600 MHz, DMSO-d₆, ppm) δ = 82,5; 83,7 (2 x C-OH); 83,8, 86,4 (2 x C-F); 124,9; 130,5; 135,0; 140,2 (2 x 2 =CH-, hetarilo); 122,6 (1 x hetaril-CF₃); 140,9; 141,4 (2 x hetaril-C); 145,9 (1x hetaril-C); 162,6; 163,3 (2 x C=O) ppm.

6'-Heptafluoropropil-[1(2H),3'-bipiridina]-2-ona (IV-31)



25 En un recipiente de microondas sellado de 5 ml se añadieron bajo atmósfera gaseosa protectora (argón) a 100 mg (0,39 mmol) de 6'-bromo-[1(2H),3'-bipiridin]-2-ona (IV-2) y 633 mg (10 mmol) de polvo de cobre, 0,28 ml (2 mmol) de heptafluoro-1-yodopropano y 2 ml de DMF. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a 100 °C durante 3,5 horas, se enfrió a temperatura ambiente, se agitó en 20 ml de una solución acuosa 1 M de amoníaco y se extrajo con 20 ml de diclorometano. Separada la fase orgánica, se concentró a vacío y el residuo remanente se purificó por HPLC preparativa. Se obtuvieron 44 mg (95 % de pureza, 31 % de rendimiento) del 6'-heptafluoropropilo-[1(2H),3'-bipiridin]-2-ona.

Valor LogP (HCOOH) = 2,26

35 RMN-¹H (400,0 MHz, CDCl₃): δ = 8,80 (d, 2,2 Hz, 1H), 8,09 (dd, 8,7, 2,6 Hz, 1H), 7,84 (d, 8,7 Hz, 1H), 7,46 (m, 1H), 7,35 (dd, 7,0, 1,7 Hz, 1H), 6,70 (d, 9,4 Hz, 1H), 6,35 (dd, 7,0, 1,2 Hz, 1H) ppm.

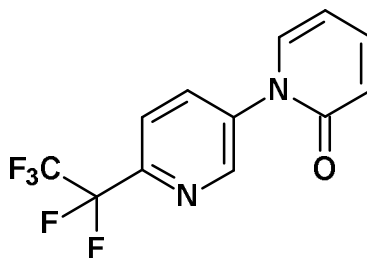
RMN-¹³C (600 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 161,7, 147,2, 147,1 (t, 25,7 Hz), 140,6, 139,5 (t, 1,8 Hz), 136,4, 135,6, 122,6 (t, 4,5 Hz), 122,4, 117,9 (qt, 287,8, 31,6 Hz), 112,6 (tt, 259,7, 35,1 Hz), 108,8 (m), 107,1.

6'-(1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropil)-[1(2H),3'-bipiridin]-2-ona (IV-32)

Se obtuvo de manera análoga de:

100 mg (0,39 mmol) de 6'-bromo-[1(2H),3'-bipiridin]-2-ona (IV-2), 633 mg (10 mmol) de polvo de cobre, 0,28 ml (2 mmol) de heptafluoro-2-yodopropano y 2 ml de N,N-dimetilformamida (DMF).

- 5 Se obtuvieron 48,5 mg (95 % de pureza, 34 % de rendimiento) de 6'-(1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropil)-[1(2H),3'-bipiridin]-2-ona.

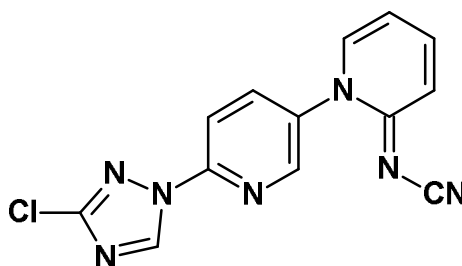
6'-Pentafluoroetil-[1(2H),3'-bipiridin]-2-ona (IV-33)

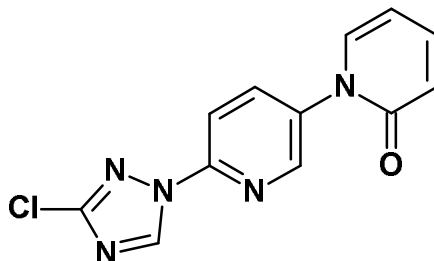
- 10 A 100 mg (0,39 mmol) de 6'-bromo-[1(2H),3'-bipiridin]-2-ona (IV-2) se añadieron a temperatura ambiente 2 ml de una solución 0,4 M de CuC_2F_5 en DMF (2 equivalentes) y la mezcla de reacción se agitó primero durante 15 horas a temperatura ambiente y luego durante 4 horas a 70 °C. A continuación, se añadieron 20 ml de metil-*tert*-butiléter (MTBE) y 1 ml de una solución acuosa al 33 % de amoníaco en presencia de oxígeno atmosférico. La fase orgánica se separó y la fase acuosa se lavó con 20 ml de MTBE. Las fases orgánicas combinadas se concentraron a vacío y el residuo remanente se purificó por HPLC preparativa. Se obtuvieron 90 mg (99,0 % de pureza, 78 % de rendimiento) de 6'-pentafluoroetil-[1(2H),3'-bipiridin]-2-ona.

El reactivo CuC_2F_5 se preparó a partir de $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ en una escala de 20 mmol, se neutralizó con $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ (0,33 equiv. por equiv. de CuC_2F_5) y luego se añadió una cantidad adicional de $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ (0,2 equiv. por equiv. de CuC_2F_5), como se publica en: A. Lishchynskiy, V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 12584, 2013. El reactivo no se preparó en "Glovebox" (caja de guantes), sino usando la "técnica de Schlenk".

- 20 Valor LogP (HCOOH) = 1,94
 RMN- ^1H (400,0 MHz, CDCl_3): δ = 8,79 (d, 2,3 Hz, 1H), 8,08 (dd, 8,4, 2,3 Hz, 1H), 7,86 (d, 8,4 Hz, 1H), 7,46 (m, 1H), 7,34 (dd, 6,8, 1,7 Hz, 1H), 6,70 (d, 9,3 Hz, 1H), 6,36 (dd, 6,8, 0,9 Hz, 1H) ppm.
 RMN- ^{13}C (600 MHz, CDCl_3) δ = 161,7, 147,3, 147,2 (t, 26,1 Hz), 140,7, 139,5 (t, 1,7 Hz), 136,4, 135,7, 122,3, 122,2 (tq, 4,4, 1,0 Hz), 118,8 (qt, 288,7, 39,0 Hz), 111,0 (tq, 255,5, 38,2 Hz), 107,1 ppm.

- 25 **Ejemplo 24: [1-[6-(3-cloro-1,2,4-triazol-1-il)-piridin-3-il]-2-(1H)-piridiniliden]cianamida**

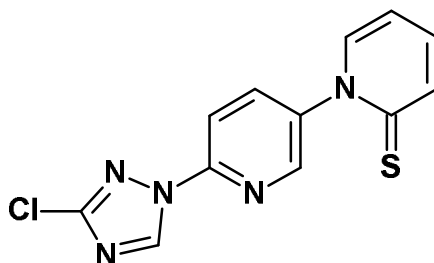


Etapa 1: Síntesis de compuestos de la fórmula (IV)**6'-(3-Cloro-1,2,4-triazol-1-il)-[1(2H),3'-bipiridin]-2-ona (IV-29)**

5 Se agitaron 250,0 mg (1,21 mmol) de 6'-cloro-[1(2H),3'-bipiridin]-2-ona (IV-14) en 10 ml de N,N-dimetilformamida (DMF), se mezclaron con 438,3 mg (4,23 mmol) de 3-cloro-1,2,4-triazol, 496,0 mg (3,58 mmol) de carbonato de potasio, 29,9 mg (0,15 mmol) de yoduro de cobre(I) y 65,4 mg (0,46 mmol) de N,N-dimetilciclohexano-1,2-diamina y se agitó a 110 °C durante 2 días. Tras el enfriamiento, la mezcla de reacción se extrajo por agitación con una solución de cloruro de sodio saturada y acetato de etilo. Para el tratamiento, la fase orgánica se secó, se concentró a vacío y el residuo remanente se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: gradiente de ciclohexano – acetona). Se obtuvieron 38 mg (100,0 % de pureza, 11,4 % de rendimiento) de 6'-(3-cloro-1,2,4-triazol-1-il)-[1(2H), 3'-bipiridin]-2-ona.

10 Valor LogP (HCOOH) = 1,23
 CL-EM (ESI-positivo) = 274,0 (M⁺) C₁₂H₈ClN₅O (273,7 g/mol)
 RMN-¹H (400,0 MHz, DMSO-d₆): δ = 6,40; 6,55; 7,57; 7,79; 7,97; 8,22 (m, 6H, hetaril-H); 8,67 (d, 1H, hetaril-H); 9,51 (s, 1H, hetaril-H) ppm.

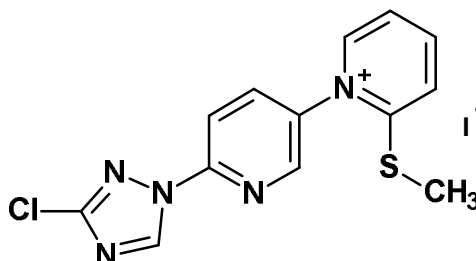
El compuesto (IV-30) mencionado en la tabla 2 se obtuvo de forma análoga.

Etapa 2: Síntesis de compuestos de la fórmula (VI)**6'-(3-Cloro-1,2,4-triazol-1-il)-[1(2H),3'-bipiridin]-2-tiona (VI-5)**

20 Se agitaron 190,0 mg (0,69 mmol) de 6'-(3-cloro-1,2,4-triazol-1-il)-[1(2H),3'-bipiridin]-2-ona (IV-29) y 583,2 mg (6,94 mmol) de bicarbonato de sodio en 10 ml de 1,4-dioxano. Después de la adición de 771,5 mg (18,7 mmol) de pentasulfuro de difósforo se agitó la preparación a 80 °C durante aprox. 18 horas. Para el tratamiento, se separó el disolvente a vacío y se sacudió el residuo remanente con diclorometano y agua. La fase orgánica se separó, se secó y se concentró a vacío. El residuo remanente se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente gradiente: gradiente de ciclohexano : acetona). Se obtuvieron 127 mg (99 % de pureza, 62,5 % de rendimiento) de 6'-(3-cloro-1,2,4-triazol-1-il)-[1(2H),3'-bipiridin]-2-tiona.

25 Valor LogP (neutral) = 1,58
 CL-EM (ESI-positivo) = 290,0 (M⁺) C₁₂H₈ClN₅S (289,7 g/mol)
 RMN-¹H (400,0 MHz, DMSO-d₆): δ = 6,94; 7,50; 7,58; 7,98; 8,13; 8,21(m, 6H, hetaril-H); 8,66 (d, 1H, hetaril-H); 9,53 (s, 1H, hetaril-H) ppm.

30 El compuesto (VI-6) mencionado en la tabla 3 se obtuvo de forma análoga.

Etapa 3: Síntesis de compuestos de la fórmula (VII)**Yoduro de [1-[6-(3-cloro-1,2,4-triazol-1-il)-piridin-3-il]-2-(metiltio)-piridinio (VII-2)]**

5 Se dispusieron 100,0 mg (0,34 mmol) de 6'-(3-cloro-1,2,4-triazol-1-il)-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-tiona (VI-5) (síntesis según la etapa 2) en 5 ml de acetonitrilo, se mezclaron con 489,8 g (3,45 mmol) de yoduro de metilo y se agitó a temperatura ambiente durante aprox. 18 horas. El control por CL-EM mostró que la reacción se había completado. A continuación, la preparación se concentró a vacío y el producto bruto residual (VII-2) se hizo reaccionar sin más purificación en la siguiente etapa de reacción.

CL-EM (ESI-positivo) = 304,0 (M⁺-I) C₁₃H₁₁ClN₅SI (431,6 g/mol)

10 [1-[6-(3-trifluorometilo-1,2,4-triazol-1-il)-piridin-3-il]-2-(metiltio)-yoduro de piridinio (VII-3)]

Se obtuvo de forma análoga de: 450,0 mg (1,39 mmol) de 6'-(3-trifluorometil-1,2,4-triazol-1-il)-[1(2*H*),3'-bipiridin]-2-tiona (VI-6), 1981,6 mg (13,9 mmol) de yoduro de metilo y 20 ml de acetonitrilo.

CL-EM (ESI-positivo) = 337,1 (M⁺-I) C₁₅H₁₂F₃N₄SI (464,2 g/mol)

Etapa 4: [1-[6-(3-cloro-1,2,4-triazol-1-il)-piridin-3-il]-2-(1*H*)-piridiniliden]cianamida

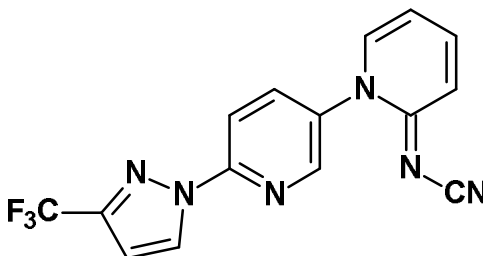
15 A 146,7 mg (0,34 mmol) de yoduro de [1-[6-(3-cloro-1,2,4-triazol-1-il)-piridin-3-il]-2-(metiltio)-de piridinio (VII-2), (síntesis según la etapa 3), disuelto en 10 ml de acetonitrilo, se añadieron 43,5 mg (0,46 mmol) de hidrogenocianamida de sodio. A continuación, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. El control por cromatografía en capa fina (eluyente: ciclohexano : acetona) mostró que la reacción se había completado. Para el tratamiento, la preparación se concentró a vacío y el residuo remanente se purificó por

20 cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente gradiente: gradiente de ciclohexano : acetona). Se obtuvieron 53 mg (90 % de pureza, 47,1 % de rendimiento) de [1-[6-(3-cloro-1,2,4-triazol-1-il)-piridin-3-il]-2-(1*H*)-piridiniliden]cianamida.

Valor LogP (neutro) = 1,39

CL-EM (ESI-positivo) = 298,0 (M⁺) C₁₃H₈ClN₇ (297,7 g/mol)

25 RMN-¹H (400,0 MHz, DMSO-d₆): δ = 6,83; 7,28; 7,88, 8,02 (m, 6H, hetaril-H); 8,30 (d, 1H, hetaril-H); 9,53 (s, 1H, hetaril-H) ppm.

Ejemplo 25: [1-[6-(3-trifluorometil-pirazol-1-il)-piridin-3-il]-2-(1*H*)-piridiniliden]cianamida

30 En forma análoga al Ejemplo 24 se usaron 645,3 mg (1,39 mmol) de yoduro de [1-[6-(3-trifluorometil-1,2,4-triazol-1-il)-piridin-3-il]-2-(metiltio)-piridinio (VII-3), (síntesis según la etapa 3), 177,9 mg (2,78 mmol) de hidrogenocianamida de sodio y 10 ml de acetonitrilo. Se obtuvieron 406 mg (100 % de pureza, 88,4 % de rendimiento) de [1-[6-(3-trifluorometil-1,2,4-triazol-1-il)-piridin-3-il]-2-(1*H*)-piridiniliden]cianamida.

Valor LogP (neutral) = 2,23

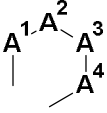

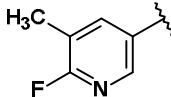

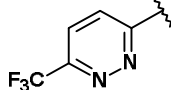

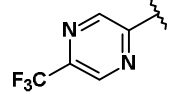

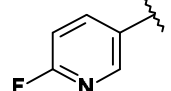
CL-EM (ESI-positivo) = 231,1 (M⁺+H) C₁₃H₈ClN₇ (230,2 g/mol)

35 RMN-¹³C con ¹H-dec. (CPD) (150 MHz, CDCl₃, ppm) δ = 111,7; 113,9; 137,7; 139,4; 147,4; 119,4; 140,3; 142,8; 151,3 (9 x =CH-, piridina); 164,0 (-N=C-piridina); 117,9 (CN); 122,2 (hetaril-CF₃); 107,5; 130,7; 145,5 (3x =CH-, pirazina) ppm.

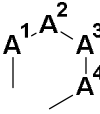
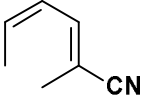
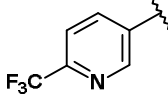
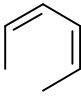
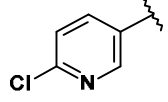
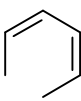
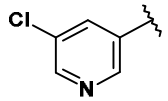
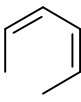
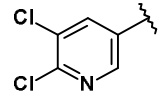
Tabla 1

Datos analíticos para los compuestos de la fórmula (IV)			
Ejemplo n.º		R	RMN-1H [δ (ppm)] o bien valor LogP (HCOOH)
IV-6			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 7,906(13,2); 7,885(16,0); 7,718(5,9); 7,713(6,6); 7,700(6,8); 7,690(15,7); 7,669(12,7); 7,563(3,7); 7,558(3,8); 7,547(4,1); 7,541(6,4); 7,535(4,1); 7,524(4,1); 7,519(3,9); 6,528(8,4); 6,505(7,9); 6,379(4,3); 6,377(4,4); 6,362(8,2); 6,360(8,2); 6,346(4,1); 6,343(4,1); 3,318(44,4); 2,671(0,6); 2,666(0,5); 2,506(69,0); 2,501(91,5); 2,497(68,5); 2,328(0,6); 2,324(0,4); 1,398(0,5); 0,000(3,3); Valor LogP (HCOOH) = 1,85
IV-7			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,314(0,4); 8,025(14,2); 8,004(16,0); 7,942(14,9); 7,939(15,9); 7,746(8,7); 7,741(9,8); 7,728(9,2); 7,724(9,9); 7,673(8,9); 7,652(7,9); 7,569(5,5); 7,564(5,6); 7,552(6,1); 7,547(9,3); 7,541(6,2); 7,529(6,1); 7,524(5,9); 6,536(12,3); 6,513(11,8); 6,390(6,4); 6,387(6,7); 6,373(12,1); 6,370(12,4); 6,356(6,2); 6,353(6,2); 3,318(93,2); 2,675(0,9); 2,671(1,2); 2,666(0,9); 2,506(147,9); 2,502(195,7); 2,497(149,0); 2,333(0,9); 2,328(1,3); 2,324(1,0); 2,086(0,6); 0,000(4,5); Valor LogP (HCOOH) = 2,23
IV-8			RMN-1H (600,1 MHz, CD ₃ CN): δ = 8,504(13,2); 8,503(13,7); 8,500(14,4); 8,499(13,9); 7,995(15,0); 7,994(15,8); 7,992(12,2); 7,991(16,0); 7,990(15,3); 7,528(8,2); 7,524(8,9); 7,517(8,7); 7,513(10,6); 7,512(10,3); 7,508(9,5); 7,501(8,8); 7,498(9,3); 7,394(9,8); 7,393(10,3); 7,391(10,3); 7,390(9,9); 7,386(1,3); 7,383(10,3); 7,382(10,8); 7,379(10,5); 7,378(9,8); 7,371(0,4); 6,498(9,5); 6,4963(12,6); 6,4957(12,8); 6,494(10,3); 6,482(9,4); 6,481(12,3); 6,480(12,4); 6,479(9,9); 6,328(8,6); 6,326(8,7); 6,317(14,5); 6,315(14,6); 6,309(1,0); 6,306(8,5); 6,304(8,4); 6,064(1,4); 2,247(0,7); 2,142(80,6); 2,141(126,1); 2,140(80,7); 2,131(93,6); 2,118(1,3); 2,117(1,7); 2,115(1,1); 2,109(1,6); 2,058(0,3); 2,054(0,6); 2,050(0,9); 2,046(0,6); 2,032(0,7); 1,963(4,0); 1,955(9,4); 1,951(10,5); 1,947(60,7); 1,943(107,7); 1,939(156,1); 1,935(106,6); 1,931(53,4); 1,922(1,2); 1,832(0,3); 1,828(0,6); 1,824(0,9); 1,820(0,6); 1,437(2,0); 0,005(0,4); 0,000(14,9); - 0,006(0,5); Valor LogP (HCOOH) = 1,31

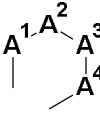
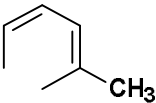
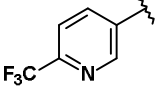
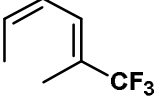
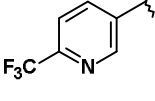
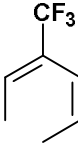
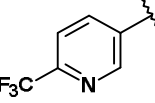

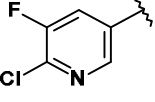
(continuación)

Ejemplo n.º		R	RMN-1H [δ (ppm)] o bien valor LogP (HCOOH)
IV-9			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,138(3,1); 8,025(1,8); 8,020(1,6); 8,018(1,6); 8,003(1,8); 7,998(1,6); 7,996(1,5); 7,706(2,2); 7,702(2,3); 7,701(2,3); 7,689(2,3); 7,685(2,3); 7,684(2,3); 7,565(1,5); 7,560(1,5); 7,548(1,7); 7,542(2,4); 7,537(1,6); 7,525(1,7); 7,520(1,5); 6,523(3,0); 6,499(2,9); 6,370(1,7); 6,367(1,8); 6,354(3,1); 6,351(3,2); 6,337(1,6); 6,334(1,6); 3,317(54,5); 2,843(0,3); 2,675(0,4); 2,670(0,5); 2,666(0,4); 2,510(29,5); 2,506(59,5); 2,501(79,5); 2,497(59,4); 2,332(0,4); 2,328(0,5); 2,323(0,4); 2,298(16,0); 1,235(0,6); 0,000(3,0); Valor LogP (HCOOH) = 0,96
IV-10			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,514(0,6); 8,490(16,0); 8,466(0,6); 8,066(3,2); 8,048(3,2); 7,666(1,4); 7,661(1,7); 7,643(2,7); 7,638(2,1); 7,626(1,6); 7,621(1,8); 6,623(3,8); 6,600(3,6); 6,513(2,2); 6,496(4,1); 6,479(2,1); 3,317(20,5); 2,671(0,5); 2,502(73,3); 2,328(0,5); 0,000(2,9); Valor LogP (HCOOH) = 1,27
IV-11			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 9,359(15,2); 9,269(16,0); 7,966(6,7); 7,962(7,5); 7,948(7,0); 7,944(7,5); 7,644(4,2); 7,639(4,4); 7,628(4,6); 7,622(6,9); 7,616(4,8); 7,605(4,7); 7,599(4,5); 6,619(9,9); 6,596(9,3); 6,517(5,3); 6,515(5,2); 6,499(9,8); 6,483(5,1); 6,481(4,9); 3,318(68,9); 2,675(0,6); 2,671(0,8); 2,667(0,6); 2,506(99,8); 2,502(130,3); 2,498(99,1); 2,333(0,7); 2,329(0,9); 2,324(0,7); 0,146(0,4); 0,008(3,0); 0,000(70,1); -0,150(0,4); Valor LogP (HCOOH) = 1,63
IV-12			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,349(11,8); 8,347(12,4); 8,343(13,0); 8,340(12,9); 8,314(0,9); 8,161(7,4); 8,154(7,0); 8,144(7,9); 8,140(9,0); 8,137(8,4); 8,133(8,1); 8,122(7,8); 8,115(7,4); 7,739(9,8); 7,738(10,5); 7,734(11,4); 7,733(10,9); 7,722(10,3); 7,720(11,0); 7,717(11,3); 7,715(11,0); 7,572(8,1); 7,567(7,9); 7,555(8,6); 7,549(11,7); 7,543(8,4); 7,532(8,8); 7,527(8,3); 7,377(11,6); 7,370(11,8); 7,356(11,1); 7,348(11,1); 6,531(14,0); 6,508(13,3); 6,382(8,7); 6,379(8,8); 6,366(16,0); 6,362(15,9); 6,349(8,4); 6,346(8,2); 3,325(108,1); 2,676(0,7); 2,671(1,0); 2,667(0,7); 2,525(2,1); 2,520(3,2); 2,511(54,7); 2,507(114,6); 2,502(154,2); 2,498(111,7); 2,493(53,8); 2,333(0,7); 2,329(1,0); 2,324(0,7); 1,398(0,5); 0,146(0,5); 0,008(3,2); 0,000(106,0); -0,009(3,5); -0,150(0,5); Valor LogP (HCOOH) = 0,52

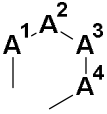

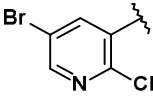
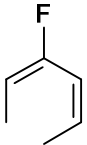
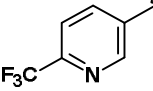

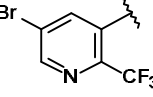
(continuación)

Ejemplo n.º		R	RMN-1H [δ (ppm)] o bien valor LogP (HCOOH)
IV-13			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,948(12,2); 8,943(12,7); 8,848(0,6); 8,369(0,3); 8,348(9,2); 8,343(14,4); 8,336(7,5); 8,330(10,5); 8,325(11,3); 8,321(9,0); 8,315(8,3); 8,216(9,4); 8,211(9,4); 8,199(10,0); 8,194(9,4); 8,175(15,2); 8,154(11,8); 7,975(0,3); 7,959(0,4); 7,934(0,5); 6,622(8,8); 6,605(16,0); 6,587(8,4); 5,753(4,6); 3,320(78,1); 3,202(0,4); 3,004(0,4); 2,671(0,8); 2,627(0,4); 2,573(2,2); 2,506(86,0); 2,502(111,9); 2,497(85,5); 2,328(0,7); 1,235(1,1); 0,000(59,6)
IV-14			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,528(13,4); 8,522(13,6); 8,316(0,5); 8,036(10,8); 8,030(10,5); 8,015(12,2); 8,008(11,9); 7,746(6,7); 7,745(7,1); 7,741(7,7); 7,740(7,3); 7,729(7,1); 7,728(7,5); 7,724(7,7); 7,723(7,3); 7,708(16,0); 7,707(15,9); 7,687(14,0); 7,686(13,9); 7,574(5,4); 7,569(5,3); 7,557(5,8); 7,551(7,6); 7,545(5,6); 7,534(5,9); 7,529(5,5); 6,534(9,6); 6,511(8,9); 6,510(8,9); 6,393(5,9); 6,390(5,8); 6,376(10,6); 6,373(10,4); 6,359(5,7); 6,356(5,5); 3,324(87,8); 2,680(0,4); 2,675(0,8); 2,671(1,2); 2,666(0,9); 2,524(2,6); 2,511(65,4); 2,506(134,7); 2,502(179,2); 2,497(129,6); 2,493(62,2); 2,337(0,4); 2,333(0,8); 2,328(1,2); 2,324(0,8); 2,086(0,7); 1,397(2,9); 0,008(0,7); 0,000(22,4); -0,009(0,8); Valor LogP (HCOOH) = 0,67
IV-15			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 10,468(0,5); 8,734(7,0); 8,659(6,6); 8,318(0,4); 8,213(16,0); 7,771(8,9); 7,768(9,3); 7,755(9,2); 7,751(9,2); 7,578(4,8); 7,573(4,8); 7,561(5,8); 7,556(8,4); 7,550(5,6); 7,538(5,3); 7,534(4,8); 7,267(0,4); 6,959(0,7); 6,542(11,5); 6,518(11,0); 6,394(6,4); 6,377(11,9); 6,360(6,1); 5,671(0,5); 3,330(132,5); 2,891(0,4); 2,731(0,4); 2,671(1,4); 2,502(210,5); 2,329(1,3); 0,000(3,9)
IV-16			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,561(14,3); 8,556(16,0); 8,454(15,5); 8,448(14,1); 8,314(0,5); 7,771(6,7); 7,766(7,2); 7,754(7,1); 7,749(7,2); 7,582(4,1); 7,577(4,2); 7,566(4,5); 7,560(6,9); 7,554(4,5); 7,543(4,6); 7,537(4,4); 6,547(9,4); 6,524(8,9); 6,407(4,9); 6,404(5,0); 6,390(9,3); 6,387(9,2); 6,373(4,8); 6,370(4,6); 3,317(110,4); 2,671(1,2); 2,506(146,8); 2,502(191,5); 2,497(142,5); 2,332(0,9); 2,328(1,2); 2,086(0,7); 1,398(2,8); 0,146(0,5); 0,008(4,2); 0,000(106,3); -0,008(4,5); -0,149(0,5); Valor LogP (HCOOH) = 1,50

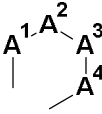
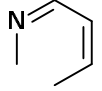
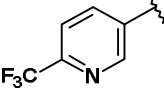
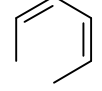
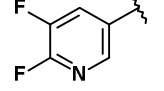
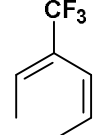
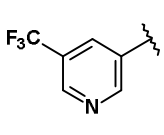
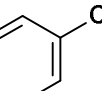
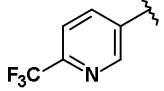
(continuación)

Ejemplo n.º		R	RMN-1H [δ (ppm)] o bien valor LogP (HCOOH)
IV-17			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,885(3,1); 8,880(3,2); 8,254(1,5); 8,249(1,5); 8,234(2,0); 8,228(2,0); 8,107(4,2); 8,086(3,2); 7,665(1,8); 7,662(1,9); 7,648(1,9); 7,645(2,0); 7,471(1,3); 7,469(1,8); 7,467(1,8); 7,464(1,5); 7,455(1,5); 7,452(1,9); 7,450(1,9); 7,447(1,4); 6,353(2,3); 6,336(4,4); 6,319(2,2); 3,317(35,1); 2,524(0,5); 2,510(12,8); 2,506(26,3); 2,501(36,2); 2,497(28,1); 2,493(14,5); 2,064(16,0); 1,398(0,6); Valor LogP (HCOOH) = 1,69
IV-18			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,945(11,4); 8,941(11,8); 8,570(0,4); 8,340(5,6); 8,335(5,8); 8,319(7,0); 8,314(7,6); 8,160(14,3); 8,150(9,1); 8,139(16,0); 8,132(11,9); 8,110(7,4); 7,924(0,4); 7,906(0,4); 7,799(0,4); 7,784(0,6); 7,691(0,3); 6,582(5,5); 6,564(10,3); 6,547(5,2); 3,351(0,5); 3,317(71,3); 2,671(1,7); 2,502(275,0); 2,328(1,6); 2,086(1,0); 1,398(1,4); 0,000(11,7); Valor LogP (HCOOH) = 2,14
IV-19			RMN-1H (600,1 MHz, CD ₃ CN): δ = 8,810(11,7); 8,806(12,1); 8,292(1,9); 8,287(2,0); 8,119(6,1); 8,118(6,3); 8,117(3,9); 8,115(6,3); 8,114(6,2); 8,105(7,4); 8,104(7,5); 8,101(7,6); 8,100(7,4); 8,004(2,4); 8,001(6,7); 8,000(7,9); 7,999(9,3); 7,998(9,9); 7,997(10,2); 7,996(9,7); 7,995(8,3); 7,994(7,1); 7,9724(16,0); 7,9717(15,9); 7,966(0,8); 7,963(0,7); 7,959(13,3); 7,958(13,1); 7,671(9,0); 7,667(8,9); 7,655(9,2); 7,650(9,2); 7,635(2,3); 7,621(2,5); 7,342(1,1); 7,341(1,1); 7,337(1,1); 7,336(1,1); 7,327(1,0); 7,326(1,0); 7,323(1,0); 7,322(1,0); 6,680(8,4); 6,679(11,5); 6,678(8,6); 6,664(8,1); 6,662(11,1); 6,661(8,3); 2,136(6,8); 2,054(0,4); 2,050(0,6); 2,046(0,4); 1,963(2,7); 1,955(5,9); 1,951(6,4); 1,947(37,9); 1,943(67,4); 1,939(98,7); 1,935(66,9); 1,931(33,3); 1,926(1,3); 1,922(0,5); 1,828(0,4); 1,824(0,6); 1,820(0,4); 1,437(1,6); 0,000(1,6); Valor LogP (HCOOH) = 2,35
IV-20			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,734(0,4); 8,729(0,4); 8,511(0,4); 8,505(0,4); 8,475(14,9); 8,470(16,0); 8,329(8,8); 8,324(8,2); 8,313(0,8); 8,306(8,7); 8,301(8,2); 7,763(6,3); 7,758(6,6); 7,746(6,7); 7,741(6,6); 7,586(4,4); 7,581(4,4); 7,570(4,7); 7,563(6,8); 7,558(4,7); 7,546(4,8); 7,541(4,5); 6,553(8,9); 6,530(8,5); 6,412(4,8); 6,409(4,9); 6,396(8,8); 6,393(9,1); 6,379(4,6); 6,376(4,7); 3,316(127,9); 2,675(0,9); 2,670(1,2); 2,666(0,9); 2,523(3,1); 2,510(68,4); 2,506(139,4); 2,501(187,1); 2,497(138,9); 2,492(69,8); 2,332(0,8); 2,328(1,2); 2,323(0,9); 1,398(1,2); 1,235(0,4); 0,008(0,4); 0,000(11,2); -0,008(0,4); Valor LogP (HCOOH) = 1,18

(continuación)

Ejemplo n.º		R	RMN-1H [δ (ppm)] o bien valor LogP (HCOOH)
IV-21			RMN-1H (601,6 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,793(0,4); 8,790(0,4); 8,734(14,3); 8,730(13,9); 8,529(0,4); 8,527(0,3); 8,518(0,5); 8,514(0,6); 8,508(16,0); 8,504(14,8); 7,682(4,8); 7,680(5,4); 7,678(5,9); 7,677(5,3); 7,670(5,1); 7,669(5,7); 7,667(5,9); 7,666(5,2); 7,595(4,3); 7,592(4,3); 7,588(0,6); 7,584(4,7); 7,581(5,6); 7,580(5,7); 7,576(4,6); 7,572(0,7); 7,569(4,8); 7,565(4,5); 6,546(5,3); 6,545(7,2); 6,544(7,4); 6,543(5,5); 6,530(5,6); 6,529(7,1); 6,527(5,5); 6,400(4,9); 6,398(4,6); 6,389(8,7); 6,387(8,3); 6,382(0,7); 6,378(4,9); 6,376(4,4); 3,339(0,6); 3,321(493,6); 3,294(0,7); 2,616(0,6); 2,613(0,8); 2,610(0,6); 2,522(1,3); 2,519(1,7); 2,516(1,7); 2,507(41,7); 2,504(88,7); 2,501(120,8); 2,498(87,6); 2,495(41,6); 2,388(0,6); 2,385(0,8); 2,382(0,6); 2,085(2,1); 1,398(0,8); 0,005(0,7); 0,000(23,4); -0,006(0,8); Valor LogP (HCOOH) = 1,34
IV-22			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,917(9,0); 8,912(9,1); 8,313(0,4); 8,295(4,5); 8,289(4,5); 8,274(5,8); 8,268(5,7); 8,126(16,0); 8,119(7,7); 8,117(7,7); 8,105(12,7); 7,776(3,1); 7,768(3,0); 7,758(3,4); 7,750(5,7); 7,743(3,2); 7,733(3,3); 7,725(2,9); 6,620(5,2); 6,606(5,4); 6,594(5,1); 6,581(5,0); 3,315(81,8); 2,670(0,8); 2,501(120,0); 2,497(96,2); 2,328(0,8); 1,398(1,0); 0,000(5,5); Valor LogP (HCOOH) = 1,50
IV-23			RMN-1H (600,1 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 9,140(0,4); 9,137(0,4); 9,066(15,2); 9,063(16,0); 8,664(0,4); 8,662(0,4); 8,637(14,5); 8,636(14,8); 8,6332(15,3); 8,6326(14,6); 7,727(7,5); 7,724(8,3); 7,716(8,0); 7,713(8,5); 7,700(0,3); 7,597(8,4); 7,593(8,4); 7,586(9,2); 7,582(9,9); 7,581(10,2); 7,578(9,0); 7,570(9,5); 7,567(8,9); 7,561(0,4); 7,560(0,5); 7,556(0,4); 6,518(9,1); 6,5163(12,7); 6,5158(13,0); 6,514(10,3); 6,507(0,6); 6,502(9,5); 6,501(12,9); 6,500(12,5); 6,499(9,8); 6,488(0,4); 6,487(0,4); 6,485(0,3); 6,389(8,6); 6,387(8,9); 6,383(0,9); 6,378(15,3); 6,376(15,4); 6,370(1,1); 6,367(8,9); 6,365(8,6); 6,361(0,9); 6,359(0,8); 5,756(1,0); 3,319(73,6); 2,616(0,4); 2,613(0,5); 2,610(0,4); 2,522(0,9); 2,519(1,2); 2,516(1,1); 2,507(23,5); 2,504(52,9); 2,501(74,9); 2,498(54,7); 2,495(26,2); 2,388(0,3); 2,385(0,5); 2,382(0,4); 0,000(3,3); Valor LogP (HCOOH) = 1,68

(continuación)

Ejemplo n.º		R	RMN-1H [δ (ppm)] o bien valor LogP (HCOOH)
IV-24			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 9,074(12,7); 9,069(13,0); 8,407(6,9); 8,402(7,0); 8,386(7,9); 8,381(8,0); 8,314(0,3); 8,182(10,4); 8,178(10,9); 8,172(11,3); 8,169(10,7); 8,107(16,0); 8,086(13,9); 7,582(9,8); 7,572(9,5); 7,558(11,0); 7,548(10,7); 7,181(11,6); 7,177(11,6); 7,157(10,3); 7,153(10,0); 3,319(54,2); 2,672(0,8); 2,507(99,0); 2,503(127,0); 2,499(95,6); 2,330(0,8); 1,398(2,3); 0,146(0,6); 0,008(5,2); 0,000(129,2); -0,150(0,6); Valor LogP (HCOOH) = 1,56
IV-25			RMN-1H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 11,526(1,0); 8,422(4,3); 8,416(4,6); 8,400(4,8); 8,395(7,4); 8,391(5,1); 8,375(4,3); 8,369(4,5); 8,313(0,5); 8,231(9,3); 8,226(16,0); 8,221(8,9); 7,747(7,2); 7,743(7,7); 7,730(7,6); 7,726(7,7); 7,584(5,1); 7,579(5,1); 7,567(5,5); 7,561(8,0); 7,556(5,4); 7,544(5,6); 7,539(5,3); 7,427(2,4); 7,421(2,7); 7,410(2,5); 7,404(4,2); 7,398(3,0); 7,387(2,5); 7,382(3,0); 7,351(3,6); 7,346(3,2); 7,334(3,8); 7,330(3,2); 6,549(10,4); 6,526(9,9); 6,401(5,6); 6,398(5,7); 6,384(10,4); 6,381(10,3); 6,367(5,4); 6,364(5,3); 6,309(5,6); 6,286(5,4); 6,159(2,7); 6,157(2,8); 6,143(5,2); 6,140(5,2); 6,127(2,6); 6,124(2,6); 5,754(0,4); 4,004(1,1); 3,491(0,5); 3,318(147,8); 2,675(0,9); 2,671(1,2); 2,666(0,9); 2,524(2,8); 2,510(73,4); 2,506(153,1); 2,502(204,9); 2,497(148,4); 2,493(71,6); 2,332(0,9); 2,328(1,2); 2,324(0,9); 1,235(0,3); 0,008(0,6); 0,000(18,7); -0,008(0,6); Valor LogP (HCOOH) = 0,84
IV-26			Valor LogP (HCOOH) = 2,89
IV-27			RMN-1H (601,6 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 19,973(0,7); 8,938(13,1); 8,934(13,4); 8,319(6,3); 8,315(6,3); 8,305(7,7); 8,301(7,8); 8,254(0,9); 8,249(0,8); 8,154(16,0); 8,140(13,4); 8,075(11,3); 8,063(11,7); 7,709(0,9); 7,694(1,0); 6,997(13,2); 6,677(10,5); 6,674(10,3); 6,665(10,5); 6,662(10,5); 3,309(116,5); 2,616(1,1); 2,613(1,6); 2,610(1,1); 2,522(2,6); 2,519(3,1); 2,516(2,9); 2,507(85,2); 2,504(190,7); 2,501(269,6); 2,498(192,0); 2,495(86,3); 2,385(1,4); 2,382(1,1); 0,097(1,9); 0,005(14,5); 0,000(521,8); -0,006(15,5); -0,100(1,9);

(continuación)

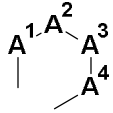
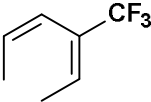
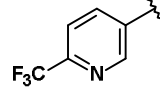

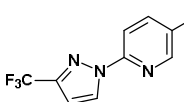

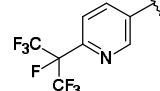

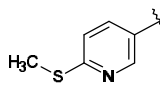
Ejemplo n.º		R	RMN-1H [δ (ppm)] o bien valor LogP (HCOOH)
IV-28			RMN-1H (400,0 MHz, d_6 -DMSO): δ = 9,063(15,2); 9,061(15,1); 8,994(15,4); 8,988(15,9); 8,474(9,5); 8,470(16,0); 8,465(9,3); 8,317(0,7); 7,830(9,3); 7,828(9,9); 7,825(10,8); 7,823(9,9); 7,812(9,7); 7,811(10,5); 7,807(10,7); 7,806(9,9); 7,598(7,6); 7,593(7,7); 7,581(8,2); 7,575(10,4); 7,570(8,1); 7,558(8,4); 7,553(8,0); 6,563(10,0); 6,560(13,5); 6,558(10,6); 6,538(12,7); 6,535(10,0); 6,421(8,5); 6,418(8,5); 6,404(15,2); 6,401(15,0); 6,387(8,2); 6,384(7,9); 3,330(358,1); 2,680(0,7); 2,676(1,5); 2,671(2,1); 2,667(1,5); 2,662(0,7); 2,525(4,9); 2,520(7,5); 2,511(112,8); 2,507(234,0); 2,502(310,7); 2,498(225,6); 2,493(108,9); 2,338(0,7); 2,333(1,5); 2,329(2,1); 2,324(1,5); 2,320(0,7); 1,398(0,5); 0,008(1,4); 0,000(46,1); -0,009(1,5); Valor LogP (HCOOH) = 1,21
IV-30			RMN-1H (400,0 MHz, DMSO- d_6): δ = 6,40; 6,54; 7,11; 7,57; 7,79; 8,10; 8,18, (m, 7H, heteril-H); 8,65; 8,87 (d, 2H, heteril-H) ppm. Valor LogP (neutral) = 2,14
IV-32			RMN-1H (400,0 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.76 (d, 2.4 Hz, 1H), 8.08 (dd, 8.5, 2.4 Hz, 1H), 7.85 (dd, 8.5, 2.5 Hz, 1H), 7.46 (m, 1H), 7.35 (dd, 7.1, 1.6 Hz, 1H), 6.70 (d, 9.9 Hz, 1H), 6.35 (dd, 7.1, 1.0 Hz, 1H) ppm. ^{13}C -NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ = 161.8, 147.0 (d, 25.8 Hz), 147.0 (d, 2.6 Hz), 140.6, 138.8, 136.5, 135.7 (d, 2.0 Hz), 122.3, 122.1 (d, 9.1 Hz), 120.1 (qd, 287.6, 28.0 Hz), 107.1, 90.7 (dhept, 203.0, 32.0 Hz) ppm. Valor LogP (HCOOH) = 2,40
IV-34			RMN-1H (400,0 MHz, DMSO- d_6): δ = 2,55 (s, 3H, heteril-SCH ₃); 6,34; 6,51 7,45; 7,52; 7,68; 7,75, (m, 6H, heteril-H); 8,48 (s, 1H, heteril-H) ppm. Valor LogP (neutral) = 1,16

Tabla 2

Datos analíticos para los compuestos de la fórmula (VI)			
Ejemplo n.º		R	RMN- ¹ H [δ (ppm)] o bien valor LogP (HCOOH)
VI-2			RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,869(11,6); 8,864(11,6); 8,317(0,3); 8,270(5,5); 8,265(5,4); 8,249(8,0); 8,244(7,9); 8,159(16,0); 8,149(9,5); 8,147(9,5); 8,138(12,7); 8,135(10,1); 8,133(9,9); 7,601(6,4); 7,579(11,7); 7,537(6,4); 7,533(6,3); 7,520(7,1); 7,516(8,7); 7,511(4,1); 7,498(4,0); 7,494(3,7); 6,974(5,3); 6,970(5,3); 6,957(10,0); 6,953(9,7); 6,940(5,0); 6,937(4,7); 3,331(114,9); 2,671(1,0); 2,667(0,8); 2,506(121,8); 2,502(151,4); 2,498(113,3); 2,329(1,0); 2,086(0,5); 1,320(1,4); 1,188(0,7); 0,000(59,9); Valor LogP (HCOOH) = 1,70
VI-3			RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 9,004(12,4); 8,999(12,6); 8,519(10,3); 8,515(11,2); 8,509(11,0); 8,505(10,7); 8,383(6,5); 8,377(6,3); 8,362(7,9); 8,356(7,6); 8,313(0,5); 8,160(16,0); 8,139(13,3); 7,945(10,4); 7,940(10,6); 7,922(11,5); 7,918(11,2); 7,408(11,5); 7,398(11,1); 7,386(10,5); 7,375(10,3); 3,871(0,3); 3,848(0,3); 3,767(0,4); 3,752(0,4); 3,747(0,6); 3,732(0,9); 3,725(0,5); 3,717(0,6); 3,418(0,4); 3,370(0,5); 3,316(170,3); 3,218(0,4); 3,171(0,4); 2,675(1,0); 2,671(1,4); 2,666(1,0); 2,506(169,4); 2,502(220,0); 2,497(161,7); 2,333(1,0); 2,329(1,4); 2,324(1,1); 1,398(2,0); 0,000(0,8); Valor LogP (HCOOH) = 2,08
VI-4			RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,917(12,3); 8,911(12,4); 8,751(12,2); 8,329(5,7); 8,324(5,5); 8,308(7,5); 8,303(7,4); 8,180(15,0); 8,159(11,4); 7,729(4,0); 7,724(3,7); 7,705(12,6); 7,700(12,9); 7,684(16,0); 7,661(4,7); 3,317(106,0); 2,670(1,1); 2,666(0,9); 2,506(144,5); 2,501(188,0); 2,497(136,7); 2,328(1,1); 2,324(0,8); 1,398(1,1); 0,000(6,4); Valor LogP (HCOOH) = 2,92
VI-6			RMN- ¹ H (400,0 MHz, DMSO-d ₆): δ = 6,94; 7,13; 7,50; 7,58; 8,11-8,20; (m, 7H, hetaril-H); 8,62; 8,89 (d, 2H, hetaril-H) Valor LogP (neutral) = 2,63
VI-7			CL-EM (ESI-positivo): 357,1 [M ⁺ +H] C ₁₃ H ₇ F ₇ N ₂ S (356,2 g/mol)

(continuación)

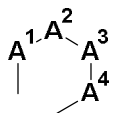

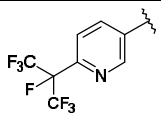

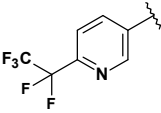

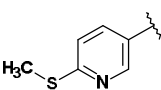
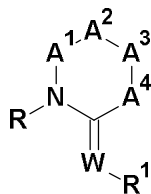


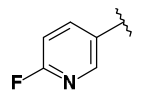

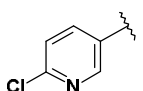

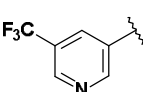
Ejemplo n.º		R	¹ H-NMR [δ (ppm)] o bien Valor LogP (HCOOH)
VI-8			
VI-9			
VI-10			RMN- ¹ H (400,0 MHz, DMSO-d ₆): δ = 2,56 (s, 3H, hetaril-SCH ₃); 6,88; 7,45; 7,54; 7,74; 8,04; 8,43 (m, 7H, hetaril-H) ppm. Valor LogP (neutral) = 1,46

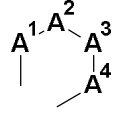

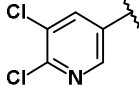
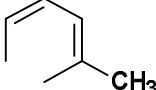
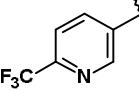
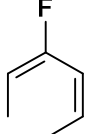
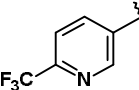

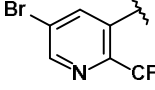
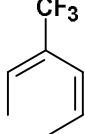
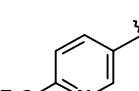

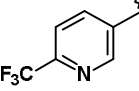

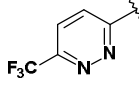

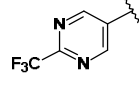

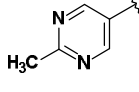
Tabla 3

Compuestos de la fórmula (I). Los compuestos que no se encuentran en las reivindicaciones han de considerarse como compuestos de referencia



Ejemplo n.º		R	=W-R ¹
9			=N-CO-CF ₃
10			=N-CO-CF ₃
11			=N-CO-CF ₃

(continuación)

Ejemplo n.º		R	=W-R ¹
12			=N-CN
13			=N-CN
14			=N-CN
15			=N-CN
16			=N-CN
17			=N-CN
18			=N-CN
19			=N-CN
20			=N-CN

(continuación)

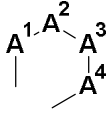

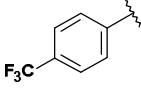

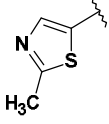

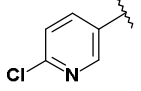

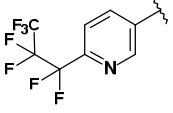

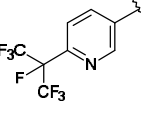

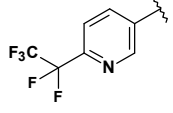

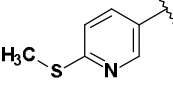
Ejemplo n.º		R	=W-R ¹
21			=N-CN
22			=N-CN
23			=N-CN
26			=N-CN
27			=N-CN
28			=N-CN
29			=N-CN

Tabla 4

Datos analíticos para los compuestos 9 a 29		
Ej.-n.º	Valor LogP (HCOOH)	RMN- ¹ H [δ (ppm)]
9	1,52	RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,454(8,1); 8,449(8,6); 8,448(8,6); 8,438(6,9); 8,435(6,9); 8,422(16,0); 8,399(8,7); 8,317(0,4); 8,279(4,1); 8,272(3,9); 8,261(4,5); 8,257(5,3); 8,254(5,0); 8,250(4,4); 8,239(4,3); 8,232(4,0); 8,218(5,2); 8,214(5,3); 8,201(5,7); 8,196(8,8); 8,191(4,5); 8,178(4,2); 8,174(4,3); 7,454(6,8); 7,446(6,9); 7,432(6,5); 7,425(6,5); 7,266(5,0); 7,262(4,8); 7,248(7,6); 7,246(8,2); 7,232(4,7); 7,228(4,7); 3,327(68,7); 2,680(0,5); 2,676(1,0); 2,671(1,4); 2,667(1,0); 2,662(0,5); 2,524(3,6); 2,520(5,4); 2,511(74,1); 2,507(153,4); 2,502(204,5); 2,497(148,6); 2,493(71,8); 2,338(0,4); 2,333(0,9); 2,329(1,3); 2,324(1,0); 2,320(0,5); 2,086(3,0); 1,398(4,4); 0,146(1,2); 0,020(0,4); 0,008(8,6); 0,000(263,4); -0,009(9,2); -0,150(1,2)
10	1,78	RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,621(14,2); 8,614(14,4); 8,427(14,4); 8,424(15,2); 8,412(8,2); 8,407(9,5); 8,401(11,1); 8,317(0,4); 8,218(5,3); 8,213(5,1); 8,200(6,0); 8,196(9,0); 8,191(5,0); 8,177(4,5); 8,173(4,5); 8,145(9,3); 8,138(9,1); 8,124(10,4); 8,117(10,2); 7,786(16,0); 7,765(14,2); 7,270(5,2); 7,267(5,1); 7,252(9,3); 7,250(9,2); 7,236(4,9); 7,232(5,0); 3,324(80,0); 2,675(1,2); 2,671(1,6); 2,666(1,2); 2,524(4,2); 2,510(93,4); 2,506(187,0); 2,502(247,4); 2,497(184,3); 2,493(93,2); 2,333(1,2); 2,328(1,6); 2,324(1,2); 2,086(0,8); 1,398(1,9); 0,146(0,8); 0,008(5,9); 0,000(172,6); -0,008(7,3); -0,150(0,8)
11	2,09	RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 9,153(9,6); 9,151(9,5); 9,073(9,6); 9,067(10,1); 8,648(9,8); 8,530(6,3); 8,527(6,4); 8,514(6,6); 8,511(6,3); 8,458(6,7); 8,436(8,1); 8,245(4,3); 8,241(4,4); 8,227(4,8); 8,223(7,5); 8,218(4,0); 8,205(3,8); 8,200(3,6); 7,301(4,2); 7,297(4,5); 7,283(7,4); 7,281(7,6); 7,266(4,1); 7,263(4,1); 4,557(1,7); 3,331(102,3); 2,676(0,7); 2,672(0,9); 2,667(0,7); 2,554(0,9); 2,525(2,6); 2,511(49,5); 2,507(100,2); 2,503(132,1); 2,498(97,6); 2,480(4,5); 2,334(0,6); 2,329(0,8); 2,325(0,6); 2,118(6,6); 1,235(2,0); 1,140(16,0); 0,008(0,5); 0,000(16,6); -0,009(0,7)
12	1,53	RMN- ¹ H (601,6 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,633(14,4); 8,629(15,6); 8,573(16,0); 8,569(14,1); 8,010(6,9); 8,008(7,2); 7,999(7,2); 7,997(7,1); 7,891(4,3); 7,888(4,2); 7,879(4,9); 7,876(7,3); 7,873(4,6); 7,864(4,8); 7,861(4,4); 7,265(8,8); 7,250(8,3); 6,840(4,9); 6,838(4,6); 6,828(9,4); 6,826(8,9); 6,817(4,8); 6,815(4,4); 3,311(20,8); 2,615(0,3); 2,612(0,5); 2,610(0,3); 2,522(0,9); 2,519(1,0); 2,516(0,9); 2,504(54,1); 2,501(72,1); 2,498(53,3); 2,388(0,3); 2,385(0,5); 2,382(0,3); 1,139(0,3); 0,000(5,3)
13	1,47	RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,925(12,1); 8,919(12,6); 8,324(6,1); 8,318(6,0); 8,303(7,9); 8,298(7,8); 8,171(16,0); 8,150(12,2); 7,864(7,9); 7,862(8,5); 7,848(8,3); 7,846(8,5); 7,665(8,1); 7,649(8,1); 7,647(8,3); 6,767(8,5); 6,750(15,4); 6,733(8,0); 3,318(66,2); 2,691(0,4); 2,675(0,8); 2,670(1,2); 2,666(0,9); 2,532(62,9); 2,506(127,2); 2,501(171,4); 2,497(133,0); 2,369(0,4); 2,332(0,8); 2,328(1,1); 2,324(0,9); 2,086(3,1); 1,398(3,0); 0,146(0,5); 0,008(4,8); 0,000(102,6); -0,008(4,7); -0,150(0,4)
14	1,53	RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,972(13,0); 8,967(13,1); 8,446(7,7); 8,438(9,7); 8,436(9,7); 8,428(7,6); 8,380(6,1); 8,374(6,0); 8,359(7,8); 8,353(7,6); 8,313(0,7); 8,207(16,0); 8,186(12,6); 8,061(4,9); 8,054(4,6); 8,043(5,3); 8,036(9,1); 8,029(5,1); 8,018(5,4); 8,011(4,8); 7,315(7,7); 7,302(7,9); 7,290(7,3); 7,278(7,2); 3,317(201,9); 2,675(1,4); 2,670(2,0); 2,666(1,5); 2,523(5,8); 2,510(125,1); 2,506(252,4); 2,501(333,7); 2,497(244,0); 2,492(119,7); 2,332(1,5); 2,328(2,0); 2,323(1,5); 1,398(6,3); 1,235(0,9); 0,146(1,5); 0,008(12,6); 0,000(316,7); -0,009(12,5); -0,150(1,5)

ES 2 744 775 T3

(continuación)

Ej.-n.º	Valor LogP (HCOOH)	RMN- ¹ H [δ (ppm)]
15	1,79	RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 9,201(0,4); 9,136(15,5); 9,131(16,0); 8,806(0,4); 8,767(15,3); 8,762(15,3); 8,313(0,7); 8,088(8,6); 8,072(8,8); 7,935(5,2); 7,931(5,2); 7,918(6,0); 7,913(8,9); 7,908(6,0); 7,895(6,1); 7,891(5,7); 7,273(12,2); 7,250(11,4); 6,878(6,0); 6,875(6,3); 6,861(11,6); 6,858(11,9); 6,844(6,0); 6,841(6,0); 6,190(0,7); 5,754(1,8); 3,317(185,4); 2,675(1,3); 2,670(1,7); 2,666(1,3); 2,524(4,6); 2,510(102,9); 2,506(210,1); 2,501(279,7); 2,497(204,8); 2,493(101,6); 2,333(1,2); 2,328(1,7); 2,324(1,2); 1,236(0,6); 0,008(0,6); 0,000(16,5); -0,008(0,6)
16		RMN- ¹ H (601,6 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 9,024(0,3); 9,004(12,6); 9,001(12,8); 8,740(13,3); 8,434(0,4); 8,410(7,1); 8,406(7,2); 8,396(8,2); 8,392(8,3); 8,322(0,4); 8,217(16,0); 8,203(13,7); 8,115(8,2); 8,111(8,4); 8,099(8,5); 8,095(8,7); 7,411(11,5); 7,395(10,8); 4,215(0,4); 4,194(0,3); 4,153(0,4); 4,150(0,3); 4,134(0,3); 4,121(0,4); 4,102(0,4); 4,060(0,5); 3,979(0,5); 3,952(0,5); 3,929(0,5); 3,896(0,5); 3,879(0,5); 3,848(0,5); 3,819(0,6); 3,789(0,6); 3,773(0,6); 3,760(0,6); 3,747(0,6); 3,712(0,7); 3,705(0,7); 3,697(0,7); 3,682(0,8); 3,659(0,8); 3,594(1,0); 3,578(1,0); 3,553(1,1); 3,541(1,2); 3,494(1,5); 3,332(134,6); 3,328(94,9); 3,324(90,6); 3,322(101,4); 3,264(0,9); 3,251(0,8); 3,174(0,5); 3,162(0,5); 3,133(0,4); 3,099(0,4); 3,072(0,3); 3,061(0,4); 3,032(0,4); 3,022(0,3); 2,659(0,3); 2,625(1,3); 2,566(0,5); 2,554(0,7); 2,532(2,7); 2,513(159,3); 2,511(134,7); 2,463(1,3); 2,444(0,8); 2,398(1,5); 2,381(0,5); 2,349(0,5); 2,336(0,4); 2,322(0,4); 2,299(0,4); 2,195(0,4); 2,098(0,4); 1,411(1,2); 1,055(0,5); 1,046(0,7); 0,012(1,1)
17	1,64	RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 9,040(11,6); 9,035(12,0); 8,433(10,3); 8,430(13,2); 8,423(15,2); 8,420(16,0); 8,405(6,8); 8,400(6,9); 8,313(0,8); 8,183(14,4); 8,162(12,0); 7,842(6,6); 7,838(7,2); 7,818(15,0); 7,814(14,3); 7,780(14,4); 7,770(13,4); 7,756(6,7); 7,746(6,9); 3,317(202,2); 2,675(1,2); 2,671(1,7); 2,666(1,2); 2,524(3,8); 2,511(101,1); 2,506(211,6); 2,502(283,2); 2,497(205,5); 2,493(99,2); 2,333(1,2); 2,328(1,7); 2,324(1,2); 2,086(1,1); 1,398(2,9); 1,235(0,4); 0,008(1,7); 0,000(51,9); -0,009(1,9)
18	1,39	RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,606(16,0); 8,181(1,9); 8,179(2,0); 8,164(2,0); 8,162(2,0); 7,974(1,1); 7,970(1,2); 7,957(1,3); 7,952(2,0); 7,947(1,3); 7,934(1,3); 7,930(1,3); 7,330(2,6); 7,308(2,4); 6,934(1,3); 6,932(1,4); 6,917(2,5); 6,914(2,7); 6,900(1,3); 6,897(1,3); 3,316(29,1); 2,506(27,7); 2,502(37,3); 2,497(28,9)
19	1,40	RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 9,374(16,0); 8,079(2,5); 8,065(2,5); 8,062(2,5); 7,941(1,4); 7,936(1,5); 7,923(1,6); 7,918(2,5); 7,914(1,7); 7,901(1,6); 7,897(1,6); 7,309(3,3); 7,287(3,0); 6,916(1,6); 6,914(1,7); 6,899(3,1); 6,897(3,2); 6,882(1,5); 6,879(1,6); 5,754(0,9); 3,317(11,4); 2,506(31,3); 2,502(41,5); 2,497(31,4); 0,008(0,9); 0,000(23,6); -0,008(1,1)
20		RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 9,434(0,4); 8,900(11,3); 8,831(3,9); 8,025(1,7); 8,009(1,7); 7,898(0,9); 7,894(0,9); 7,881(1,0); 7,876(1,6); 7,872(1,1); 7,858(1,0); 7,855(1,0); 7,774(0,5); 7,770(0,6); 7,757(0,5); 7,753(0,6); 7,566(0,3); 7,560(0,6); 7,555(0,5); 7,542(0,4); 7,538(0,5); 7,267(2,1); 7,244(2,0); 6,847(1,1); 6,832(2,1); 6,815(1,0); 6,541(0,8); 6,518(0,7); 6,409(0,4); 6,391(0,7); 6,375(0,4); 5,753(0,4); 3,328(12,5); 2,724(16,0); 2,697(6,0); 2,505(33,1); 2,501(42,9); 2,497(33,4); 2,132(0,8); 1,236(0,6); 0,000(43,2)

(continuación)

Ej.-n.º	Valor LogP (HCOOH)	RMN- ¹ H [δ (ppm)]
21	1,87	RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 7,982(5,9); 7,969(16,0); 7,948(13,0); 7,888(3,1); 7,884(3,1); 7,871(3,4); 7,867(5,6); 7,862(3,7); 7,849(3,5); 7,845(3,4); 7,757(12,3); 7,736(10,3); 7,269(7,2); 7,246(6,6); 6,820(3,5); 6,817(3,7); 6,803(6,7); 6,800(7,0); 6,786(3,4); 6,783(3,5); 3,317(43,8); 2,670(0,6); 2,666(0,5); 2,523(1,6); 2,506(71,6); 2,501(95,3); 2,497(72,9); 2,332(0,4); 2,328(0,6); 2,324(0,5); 0,146(0,5); 0,008(3,9); 0,000(108,1); -0,150(0,5)
22	0,80	RMN- ¹ H (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,113(1,6); 8,098(1,6); 8,096(1,6); 7,917(5,2); 7,850(0,8); 7,846(0,9); 7,833(0,9); 7,828(1,5); 7,824(1,0); 7,811(0,9); 7,807(0,9); 7,253(1,9); 7,231(1,8); 6,809(1,0); 6,807(1,0); 6,792(1,8); 6,790(1,9); 6,775(0,9); 6,773(1,0); 3,318(6,9); 2,691(16,0); 2,524(0,5); 2,506(19,8); 2,502(26,0); 2,498(20,1); 2,086(0,6); 0,000(1,0)
23	1,07	¹ H-NMR (400,0 MHz, d ₆ -DMSO): δ = 8,591(13,5); 8,584(14,1); 8,313(0,5); 8,123(9,4); 8,116(9,2); 8,102(10,5); 8,095(10,3); 8,004(8,0); 8,002(8,5); 7,987(8,4); 7,985(8,5); 7,890(4,9); 7,886(4,9); 7,873(5,4); 7,869(8,8); 7,864(5,6); 7,851(5,5); 7,847(5,2); 7,771(16,0); 7,750(14,1); 7,263(10,7); 7,241(10,0); 6,831(5,7); 6,828(5,6); 6,814(10,8); 6,811(10,6); 6,797(5,4); 6,794(5,2); 3,316(88,5); 2,675(0,9); 2,670(1,3); 2,666(1,0); 2,523(3,6); 2,506(141,9); 2,501(188,7); 2,497(141,9); 2,333(0,9); 2,328(1,3); 2,324(0,9); 2,086(6,3); 1,398(1,2); 1,236(0,5); 0,146(1,4); 0,025(0,4); 0,008(11,2); 0,000(285,8); -0,008(13,2); -0,150(1,4)
26*	2,36; 2,40	CL-EM (ESI-positivo): 365,1 [M ⁺] C ₁₄ H ₇ F ₇ N ₄ (364,2 g/mol)
27*	2,47; 2,50	CL-EM (ESI-positivo): 365,0 [M ⁺] C ₁₄ H ₇ F ₇ N ₄ (364,2 g/mol)
28*	1,96; 1,99	CL-EM (ESI-positivo): 315,0 [M ⁺] C ₁₁ H ₇ F ₅ N ₄ (314,2 g/mol)
29	1,19; 1,21	RMN- ¹ H (400,0 MHz, DMSO-d ₆): δ = 2,56 (s, 3H, hetaril-SCH ₃); 6,79; 7,23; 7,49; 7,85; 7,96; 8,52 (m, 7H, hetaril-H) ppm.
*CL-EM (ESI-positivo)		

Ejemplos biológicos**Boophilus microplus –ensayo de inyección**

disolvente: dimetilsulfóxido

- 5 Para la producción de una preparación de principio activo conveniente se mezclan 10 mg de principio activo con 0,5 ml de disolvente y se diluye el concentrado con disolvente hasta la concentración deseada.

Se inyecta 1 µl de una solución de principio activo en el abdomen de 5 garrapatas de bovino (*Boophilus microplus*) hembras, empapadas y adultas. Los animales se transfieren a los platos y se mantienen en una habitación climatizada.

- 10 Después de 7 días se controla la eficacia en busca de deposición de huevos fértiles. Huevos, cuya fertilidad no es visible desde el exterior, se mantienen en una cámara climática hasta que salen de la larva aprox. después de 42 días. Una eficacia del 100 % significa que ninguna de las garrapatas ha puesto huevos fértiles, 0 % representa que todos los huevos son fértiles.

En este ensayo p.ej. el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación mostró una eficacia del 90 % con una cantidad de aplicación de 20 µg/animal: 9

- 15 **Ctenocephalides felis – ensayo oral**

disolvente: dimetilsulfóxido

Para la producción de una preparación de principio activo conveniente se mezclan 10 mg de principio activo con 0,5 ml de dimetilsulfóxido. Diluyendo con sangre de ganado citrada se obtiene la concentración deseada.

Se colocan aprox. 20 pulgas de gato (*Ctenocephalides felis*) adultas sobrias en una cámara que está sellada arriba y

abajo con gasa. Sobre la cámara se coloca un cilindro de metal, cuya parte inferior está cubierta con parafilm. El cilindro contiene la preparación de principio activo de sangre que puede ser absorbida por las pulgas a través de la membrana de parafilm.

5 Después de 2 días se determina la muerte en %. A este respecto el 100 % significa que todas las pulgas habían muerto; 0 % significa que ninguna de las pulgas había muerto.

En este ensayo p.ej. el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación mostró una eficacia del 95 % en una cantidad de aplicación de 100 ppm: 1

En este ensayo p.ej. el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación mostró una eficacia del 80 % en una cantidad de aplicación de 100 ppm: 16

10 **Lucilia cuprina – ensayo**

disolvente: dimetilsulfóxido

Para la producción de una preparación de principio activo conveniente se mezclan 10 mg de principio activo con 0,5 ml de dimetilsulfóxido y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

15 Aprox. 20 larvas-L1 de moscardones de oveja australiana (*Lucilia cuprina*) se transfieren a un tubo de ensayo que contiene carne de caballo picada y la preparación del principio activo en la concentración deseada.

Después de 2 días se determina la muerte en %. A este respecto el 100 % significa que todas las larvas habían muerto; 0 % significa que ninguna de las larvas había muerto.

En este ensayo p.ej. los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraron una eficacia del 100 % en una cantidad de aplicación de 100 ppm: 1, 4, 9, 10

20 En este ensayo p.ej. el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación mostró una eficacia del 95 % en una cantidad de aplicación de 100 ppm: 7

Myzus persicae - ensayo de pulverización

25	disolvente:	78 partes en peso de acetona 1,5 partes en peso de dimetilformamida
	emulsionante:	alquilarilpoliglicol éter

Para la producción de una preparación de principio activo conveniente se disuelve 1 parte en peso de principio activo con las partes en peso indicadas de disolvente y se llena con agua, que contiene una concentración de emulsionante de 1000 ppm hasta lograr la concentración deseada. Para la producción de otras concentraciones de prueba se diluye con agua que contiene emulsionante.

30 Las hojas de la col china (*Brassica pekinensis*), que están infectadas por todos los estadios del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), se pulverizan con una preparación de principio activo de la concentración deseada.

A los 6 días se determina la eficacia en %. A este respecto el 100 %, significa que todos los pulgones habían muerto; 0 % significa que no había muerto ningún pulgón.

35 En este ensayo p.ej. los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraron una eficacia del 100 % en una cantidad de aplicación de 500 g/ha: 1, 7, 19

En este ensayo p.ej. los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraron una eficacia del 90 % en una cantidad de aplicación de 500 g/ha: 4, 8, 16, 23

En este ensayo p.ej. los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraron una eficacia del 100 % en una cantidad de aplicación de 100 g/ha: 10, 19

40 En este ensayo p.ej. los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraron una eficacia de 90 % en una cantidad de aplicación de 100 g/ha: 2, 3, 14, 18, 29

Phaedon cochleariae - ensayo de pulverización

45	disolvente:	78,0 partes en peso de acetona 1,5 partes en peso de dimetilformamida
	emulsionante:	alquilarilpoliglicol éter

Para la producción de una preparación de principio activo conveniente se disuelve 1 parte en peso de principio activo con las partes en peso indicadas de disolvente y se llena con agua, que contiene una concentración de emulsionante de 1000 ppm hasta lograr la concentración deseada. Para la producción de otras concentraciones de

prueba se diluye con agua que contiene emulsionante.

Las hojas de la col china (*Brassica pekinensis*) se pulverizan con una preparación de principio activo de la concentración deseada y después del secado se infestan con larvas de escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*).

- 5 A los 7 días se determina la eficacia en %. A este respecto el 100 % significa que todas las larvas de coleópteros habían muerto; el 0 % significa que ninguna larva de coleópteros había muerto.

En este ensayo p.ej. los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraron una eficacia del 100 % en una cantidad de aplicación de 500 g/ha: 1, 3, 8, 9, 19, 23

Spodoptera frugiperda - ensayo de pulverización

- 10 disolvente: 78,0 partes en peso de acetona
1,5 partes en peso de dimetilformamida
emulsionante: alquilarilpoliglicol éter

- 15 Para la producción de una preparación de principio activo conveniente se disuelve 1 parte en peso de principio activo con las partes en peso indicadas de disolvente y se llena con agua, que contiene una concentración de emulsionante de 1000 ppm hasta lograr la concentración deseada. Para la producción de otras concentraciones de prueba se disuelve con agua que contiene emulsionante.

Las hojas de maíz (*Zea mays*) se pulverizan con una preparación de principio activo de la concentración deseada y después del secado se infestan con orugas del gusano cogollero (*Spodoptera frugiperda*).

- 20 A los 7 días se determina la eficacia en %. A este respecto el 100 % significa que todos los gusanos habían muerto; el 0 % significa que ningún gusano había muerto.

En este ensayo p.ej. el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación mostró una eficacia del 100 % en una cantidad de aplicación de 500 g/ha: 23

Tetranychus urticae – ensayo de pulverización, resistente a OP

- 25 disolvente: 78,0 partes en peso de acetona
1,5 partes en peso de dimetilformamida
emulsionante: alquilarilpoliglicol éter

- 30 Para la producción de una preparación de principio activo conveniente se disuelve 1 parte en peso de principio activo con las partes en peso indicadas de disolvente y se llena con agua, que contiene una concentración de emulsionante de 1000 ppm hasta lograr la concentración deseada. Para la producción de otras concentraciones de prueba se diluye con agua que contiene emulsionante.

Las hojas de judías (*Phaseolus vulgaris*), infestadas con todos los estadios de la araña roja común (*Tetranychus urticae*), se pulverizan con una preparación de principio activo de la concentración deseada.

A los 6 días se determina la eficacia en %. A este respecto el 100 % significa que todas las arañas rojas habían muerto; 0 % significa que ninguna araña roja había muerto.

- 35 En este ensayo p.ej. los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraron una eficacia del 100 % en una cantidad de aplicación de 500 g/ha: 1

En este ensayo p.ej. el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación mostró una eficacia del 100 % en una cantidad de aplicación de 100 g/ha: 29

- 40 En este ensayo p.ej. el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación mostró una eficacia del 90 % en una cantidad de aplicación de 100 g/ha: 16

Myzus persicae – ensayo de pulverización

- disolvente: 14 partes en peso de dimetilformamida
emulsionante: alquilarilpoliglicol éter

- 45 Para la producción de una preparación de principio activo conveniente se disuelve 1 parte en peso de principio activo con las partes en peso indicadas de disolvente y se llena con agua, que contiene una concentración de emulsionante de 1000 ppm hasta lograr la concentración deseada. Para la producción de otras concentraciones de prueba se disuelve con agua que contiene emulsionante. Si se requiere añadir sales de amonio o/y agentes de penetración, estos se añaden en una concentración de 1000 ppm de la solución de la preparación.

Las plantas de pimiento (*Capsicum annuum*), que están fuertemente infestadas con el pulgón verde del

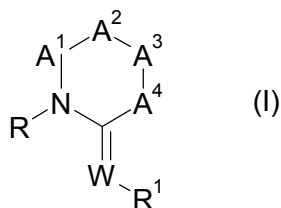
melocotonero (*Myzus persicae*), se pulverizan con la preparación de principio activo de la concentración deseada.

A los 6 días se determina la eficacia en %. A este respecto el 100 % significa que todos los pulgones habían muerto; 0 % significa que ningún pulgón había muerto.

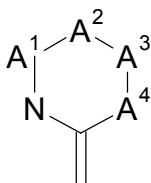
5 En este ensayo p.ej. el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación mostró una eficacia del 90 % en una cantidad de aplicación de 20 ppm: 12

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula (I)

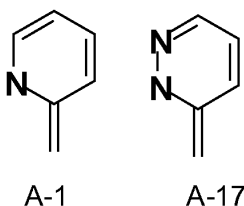


en la que la unidad estructural de la fórmula



5

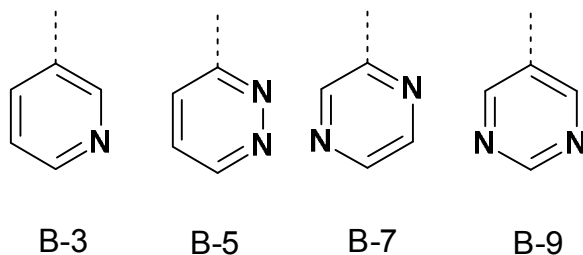
representa un radical A de la serie



cuyos radicales m portan sustituyentes X,

10

X representa un radical de la serie flúor, cloro, bromo o yodo, ciano, metilo, etílico, trifluorometilo y difluorometilo, m representa un número de la serie 0, 1 y 2, R representa un radical de la serie



cuyos radicales n portan sustituyentes Y y la línea punteada representa el enlace al átomo de nitrógeno en el radical A,

15

Y representa un radical de la serie flúor, cloro, bromo o yodo, ciano, metilo, fluorometilo, difluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, difluoroclorometilo, difluorobromometilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, pentafluoroetilo, difluorometilo, trifluorometoxi, difluorometiltio, trifluorometiltio, difluorometilsulfinilo, trifluorometilsulfinilo, difluorometilsulfonilo, trifluorometilsulfonilo, N-triazolilo y N-pirazolilo, que está opcionalmente sustituido con un sustituyente de la serie flúor, cloro, yodo, ciano, difluorometilo, trifluorometilo, difluorometoxi, trifluorometoxi y metiltio,

20

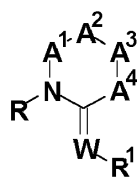
n representa un número de la serie 0, 1 y 2,

W representa N (nitrógeno) y

R¹ representa ciano.

25

2. Compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, seleccionado de los compuestos expuestos en la siguiente tabla:



N.º de ejemplo		R	=W-R¹
1			=N-CN
2			=N-CN
3			=N-CN
8			=N-CN
12			=N-CN
14			=N-CN
16			=N-CN
17			=N-CN
18			=N-CN
19			=N-CN
23			=N-CN

3. Agente, **caracterizado por** un contenido de al menos un compuesto de la fórmula (I) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 y diluyentes habituales y/o sustancias tensioactivas.

4. Uso no terapéutico de compuestos de la fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 o 2 o de agentes según reivindicación 3 para combatir plagas.
5. Procedimiento para la protección de semillas y plantas en germinación frente a la infestación por plagas, tratándose la semilla con uno de los compuestos de fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 o 2 o un agente según la reivindicación 3.
6. Semilla, que contiene para la protección de plagas animales un compuesto de fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 o 2 o un agente según la reivindicación 3.
7. Semilla según la reivindicación 6, **caracterizada porque** se trata de semilla transgénica.