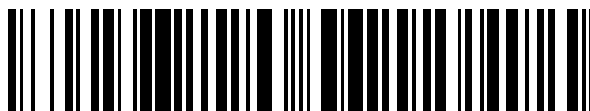


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 936**

51 Int. Cl.:

C07D 409/04 (2006.01)

C07D 471/04 (2006.01)

C07D 487/04 (2006.01)

A01N 43/52 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2016 PCT/EP2016/054758**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16142327**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2016 E 16708169 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 3268361**

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

30 Prioridad:

12.03.2015 EP 15158770

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

26.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JUNG, PIERRE, JOSEPH, MARCEL;
EDMUNDS, ANDREW;
MUEHLEBACH, MICHEL;
HALL, ROGER, GRAHAM y
CASSAYRE, JÉRÔME, YVES**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 762 936 T3

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

DESCRIPCIÓN

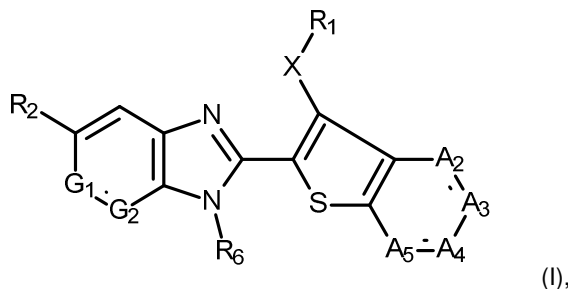
Derivados tetracíclicos activos como plaguicidas con sustituyentes que contienen azufre

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

10 Existe constancia de compuestos heterocíclicos con acción plaguicida y estos se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2012/086848 y WO 2013/018928.

Recientemente se han descubierto derivados tetracíclicos activos como plaguicidas con un resto bicíclico que contiene azufre.

15 La presente invención se refiere, por consiguiente, a compuestos de fórmula I,



donde

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃;
X es S, SO o SO₂;

20 R₁ es alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄; o es cicloalquilo C₃-C₆ mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄; o es cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄;

25 R₂ es hidrógeno, halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfino, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, O(haloalquilo C₁-C₄), -SF₅, -C(O)haloalquilo C₁-C₄, ciano, haloalquilo C₁-C₆ o es haloalquilo C₁-C₆ sustituido con uno o dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, metoxi y ciano; o es cicloalquilo C₃-C₆, que puede estar mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano, haloalquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄;

30 R₃ es hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, -SF₅, hidroxilo, amino, -NR₉R₁₀, C(O)NR₉ R₁₀, haloalquilo C₁-C₆, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, haloalquinilo C₂-C₆, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfino, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, alquil C₁-C₄sulfanilo, alquil C₁-C₄sulfino, alquil C₁-C₄sulfonilo, O(haloalquilo C₁-C₄), -C(O)haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquilcarbonilo C₂-C₄, alcoxycarbonilo C₂-C₆, o es cicloalquilo C₃-C₆ que puede estar mono- o polisustituido con R₇, o cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ que puede estar mono- o polisustituido con R₈;

35 R₃ es pirazolilo que puede estar mono- o polisustituido con halógeno, ciano o haloalquilo C₁-C₆

G₁ es N o CR₄;

G₂ es N o CR₅;

R₆ es alquilo C₁-C₄, que puede estar mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno y alquil C₁-C₂sulfino;

40 R₄ y R₅ son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, o son cicloalquilo C₃-C₆ que puede estar mono- o polisustituido con R₇; o son cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ que puede estar mono- o polisustituido con R₈; o

45 R₄ y R₅, independientemente el uno del otro, son alquenilo C₂-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, haloalquinilo C₂-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆sulfanilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, alquil C₁-C₆sulfino, haloalquil C₁-C₆sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₆sulfino o hidroxilo;

R₇ y R₈, independientemente el uno del otro, son halógeno, nitro, ciano, haloalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄; y

R₉ y R₁₀, independientemente el uno del otro, son hidrógeno, ciano, alcoxi C₁-C₃ o alquilo C₁-C₆; y

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

50 Los compuestos de fórmula I que tienen al menos un centro básico pueden formar, por ejemplo, sales de adición de ácidos, por ejemplo, con ácidos inorgánicos fuertes tales como ácidos minerales, por ejemplo, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, un ácido fosforoso o un ácido halhídrico, con ácidos carboxílicos orgánicos fuertes, tales como ácidos alcano C₁-C₄carboxílicos que están sin sustituir o sustituidos, por ejemplo, con halógeno, por ejemplo, ácido acético, tales como ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido ftálico, tales como ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido

ascórbico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico, o tales como ácido benzoico, o con ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácidos alcano C₁-C₄- o arilsulfónicos que están sin sustituir o sustituidos, por ejemplo, con halógeno, por ejemplo, ácido metano- o *p*-toluenosulfónico. Los compuestos de fórmula I que tienen al menos un grupo ácido pueden formar, por ejemplo, sales con bases, por ejemplo, sales minerales tales como sales con un metal alcalino o un metal alcalinotérreo, por ejemplo, sales de sodio, potasio o magnesio o sales con amoniaco o una amina orgánica, tal como morfolina, piperidina, pirrolidina, mono-, di- o trialquilamina inferior, por ejemplo, etil-, dietil-, trietil- o dimetilpropilamina, o una mono-, di- o trihidroxialquilamina inferior, por ejemplo, mono-, di- o trietanolamina.

Los grupos alquilo que aparecen en las definiciones de los sustituyentes pueden ser de cadena lineal o ramificada y son, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, *tert*-butilo, pentilo, hexilo, nonilo, decilo y sus isómeros ramificados. Los radicales alquilsulfanilo, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alcoxi, alquenilo y alquinilo se derivan de los radicales alquilo mencionados. Los grupos alquenilo y alquinilo pueden ser mono- o poliinsaturados.

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

Los grupos haloalquilo tienen preferiblemente una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Haloalquilo es, por ejemplo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, pentafluoroetilo, 1,1-difluoro-2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoroetilo y 2,2,2-tricloroetilo.

Alcoxi es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, *i*-propoxi, *n*-butoxi, isobutoxi, *sec*-butoxi y *tert*-butoxi y también los radicales isoméricos pentiloxi y hexiloxi.

Los grupos alcoxialquilo tienen preferentemente una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono.

Alcoxialquilo es, por ejemplo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, *n*-propoximetilo, *n*-propoxietilo, isopropoximetilo o isopropoxietilo.

Alcoxycarbonilo es, por ejemplo, metoxycarbonilo (que es alcoxi C₁carbonilo), etoxycarbonilo, propoxycarbonilo, isopropoxycarbonilo, *n*-butoxycarbonilo, *tert*-butoxycarbonilo, *n*-pentoxycarbonilo o hexoxycarbonilo.

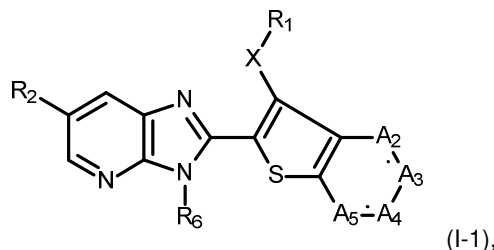
Los grupos cicloalquilo preferentemente tienen de 3 a 6 átomos de carbono anulares, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

Preferentemente, R₁ es alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄; o es cicloalquilo C₃-C₆ mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄; o es cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄;

R₃ es hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, -SF₅, hidroxilo, amino, -NR₉R₁₀, C(O)NR₉R₁₀, haloalquilo C₁-C₆, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, haloalquinilo C₂-C₆, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, alquil C₁-C₄sulfanilo, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, O(haloalquilo C₁-C₄), -C(O)haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquilcarbonilo C₂-C₄, alcoxycarbonilo C₂-C₆, o es cicloalquilo C₃-C₆ que puede estar mono- o polisustituido con R₇, o cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ que puede estar mono- o polisustituido con R₈; y

R₇ y R₈, independientemente el uno del otro, son halógeno, nitro, ciano, haloalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄.

Un grupo preferido de compuestos de fórmula I está representado por los compuestos de fórmula I-1



donde los sustituyentes X, R₁, R₂, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I anteriormente.

Son realizaciones más preferidas de la invención:

Realización (A1):

Se prefieren compuestos de fórmula I-1, donde

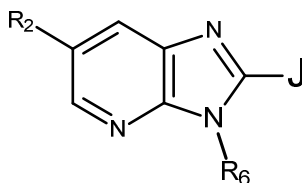
R₁ es alquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆;

R₂ es halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, ciano o es cicloalquilo C₃-C₆, que puede estar mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄; y

X, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I anteriormente.

Realización (A2):

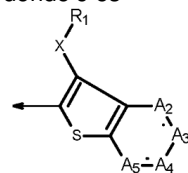
Son más preferidos los compuestos de fórmula I-1a



(I-1a),

5

donde J es

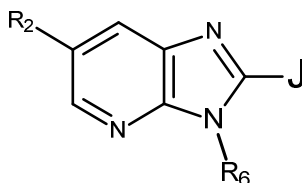


J

donde R₁, R₂, X, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la Realización (A1) anteriormente.

Realización (A3):

10 Son más preferidos los compuestos de fórmula I-1a



(I-1a),

15

donde J es como se ha definido en la Realización (A2) anteriormente;

R₁ es alquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆;

R₂ es halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, ciano o cicloalquilo C₃-C₆;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

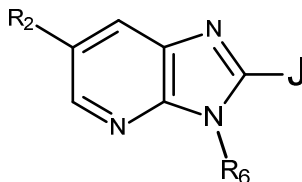
R₃ es hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆,

20

cicloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, haloalquinilo C₂-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆, ciclohaloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄tio, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄tio, haloalquil C₁-C₄sulfinilo o haloalquil C₁-C₄sulfonilo.

Realización (A4):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-1a



(I-1a),

25

donde J es como se ha definido en la Realización (A2) anteriormente;

R₁ es alquilo C₁-C₄;

R₂ es haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

30

R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆,

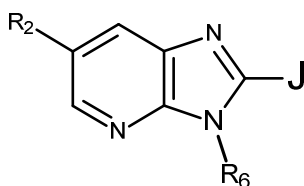
cicloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, haloalquinilo C₂-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆,

35

ciclohaloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄tio, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄tio, haloalquil C₁-C₄sulfinilo o haloalquil C₁-C₄sulfonilo.

Realización (A5):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-1a



(I-1a),

donde J es como se ha definido en la Realización (A2) anteriormente;

R₁ es alquilo C₁-C₄;

R₂ es -OCF₃, -SCF₃, -S(O)CF₃, -S(O)₂CF₃ o CF₃;

5 X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

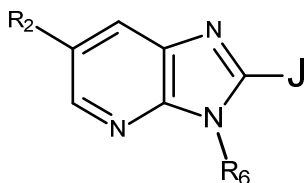
A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄tio, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄tio, haloalquil C₁-C₄sulfinilo o haloalquil C₁-C₄sulfonilo.

10

Realización (A6):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-1a



(I-1a),

15 donde J es como se ha definido en la Realización (A2) anteriormente;

R₁ es etilo;

R₂ es CF₃;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

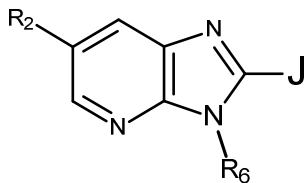
R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

20 A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, bromo, cloro, yodo, fluoro, ciano, metilo, etilo, isopropilo, propilo, trifluorometilo, CF₃CH₂-, CH₃O-, -SCF₃, -S(O)CF₃ o -S(O)₂CF₃.

Realización (A7):

25 Son más preferidos los compuestos de fórmula I-1a



(I-1a),

donde J es como se ha definido en la Realización (A2) anteriormente;

R₁ es etilo;

R₂ es CF₃;

30 X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

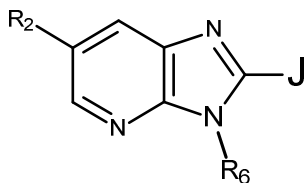
R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, bromo, cloro, yodo, fluoro, ciano, metilo o trifluorometilo.

Realización (A8):

35 Son más preferidos los compuestos de fórmula I-1a



(I-1a),

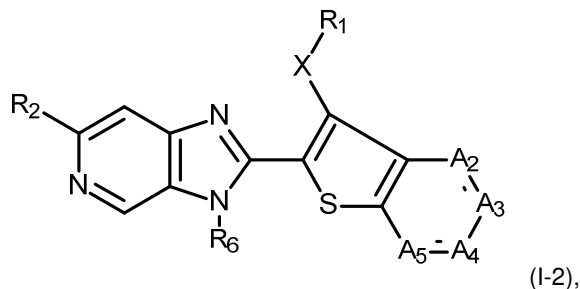
donde J es como se ha definido en la Realización (A2) anteriormente;

R₁ es etilo;
 R₂ es CF₃;
 X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;
 R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;
 5 A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y
 R₃ es hidrógeno en todos los grupos J.

En todas las realizaciones preferidas de fórmulas I-1 anteriores, X es preferentemente S o SO₂ y R₆ es preferentemente metilo.

10

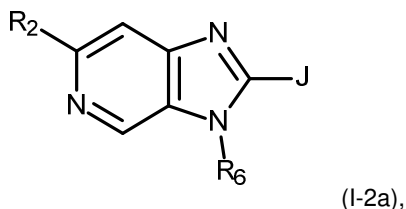
Un grupo preferido de compuestos de fórmula I está representado por los compuestos de fórmula I-2



donde los sustituyentes X, R₁, R₂, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I anteriormente.

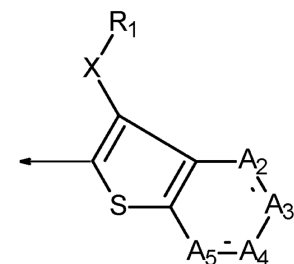
15 Realización (B1):
 Se prefieren compuestos de fórmula I-2, donde
 R₁ es alquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆;
 R₂ es halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄,
 haloalquilo C₁-C₄, ciano o es cicloalquilo C₃-C₆, que puede estar mono- o polisustituido con sustituyentes
 20 seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄; y
 X, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I anteriormente.

Realización (B2):
 Son más preferidos los compuestos de fórmula I-2a



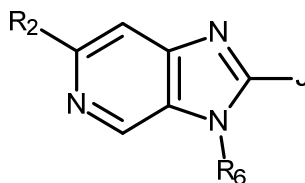
25

donde J es



J donde R₁, R₂, X, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la Realización (B1) anteriormente.

30 Realización (B3):
 Son más preferidos los compuestos de fórmula I-2a



(I-2a),

donde J es como se ha definido en la Realización (B2) anteriormente;

R₁ es alquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆;

R₂ es halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, ciano o cicloalquilo C₃-C₆;

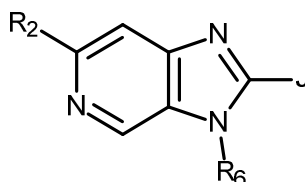
X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₆, haloalqueno C₂-C₆, haloalquino C₂-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆, ciclohaloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄tio, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄tio, haloalquil C₁-C₄sulfinilo o haloalquil C₁-C₄sulfonilo.

Realización (B4):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-2a



(I-2a),

donde J es como se ha definido en la Realización (B2) anteriormente;

R₁ es alquilo C₁-C₄;

R₂ es haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

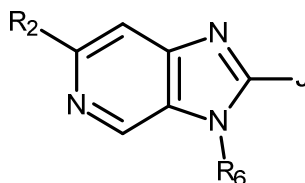
R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₆, haloalqueno C₂-C₆, haloalquino C₂-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆, ciclohaloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄tio, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄tio, haloalquil C₁-C₄sulfinilo o haloalquil C₁-C₄sulfonilo.

Realización (B5):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-2a



(I-2a),

donde J es como se ha definido en la Realización (B2) anteriormente;

R₁ es alquilo C₁-C₄;

R₂ es -OCF₃, -SCF₃, -S(O)CF₃, -S(O)₂CF₃ o CF₃

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente; y

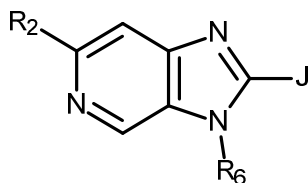
R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄tio, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄tio, haloalquil C₁-C₄sulfinilo o haloalquil C₁-C₄sulfonilo.

Realización (B6):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-2a



(I-2a),

donde J es como se ha definido en la Realización (B2) anteriormente;

R₁ es etilo;

R₂ es CF₃;

5 X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

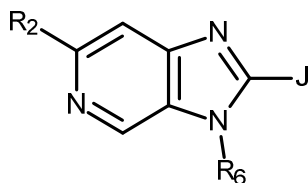
A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, bromo, cloro, yodo, fluoro, ciano, metilo, etilo, isopropilo, propilo, trifluorometilo, CF₃CH₂-, CH₃O-, -SCF₃, -S(O)CF₃ o -S(O)₂CF₃.

10

Realización (B7):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-2a



(I-2a),

donde J es como se ha definido en la Realización (B2) anteriormente;

15 R₁ es etilo;

R₂ es CF₃;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

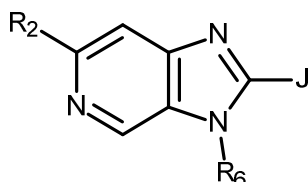
R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

20 R₃ es hidrógeno, bromo, cloro, yodo, fluoro, ciano, metilo o trifluorometilo.

Realización (B8):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-2a



(I-2a),

25 donde J es como se ha definido en la Realización (B2) anteriormente;

R₁ es etilo;

R₂ es CF₃;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

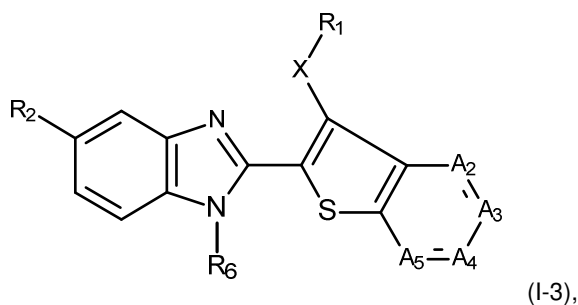
30 A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno en todos los grupos J.

En todas las realizaciones preferidas de fórmulas I-2 anteriores, X es preferentemente S o SO₂ y R₆ es preferentemente metilo.

35

Un grupo preferido de compuestos de fórmula I está representado por los compuestos de fórmula I-3



donde los sustituyentes X, R₁, R₂, G₃, A₁ A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I anteriormente.

Realización (C1):

5 Se prefieren compuestos de fórmula I-3, donde

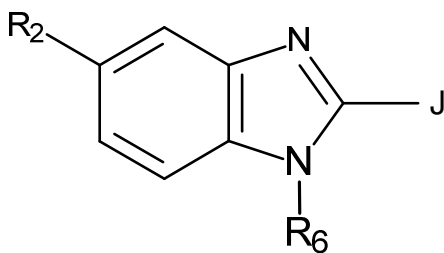
R₁ es alquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆;

R₂ es halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, ciano o es cicloalquilo C₃-C₆, que puede estar mono- o polisustituido con sustituyentes

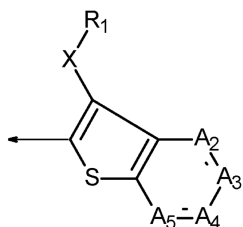
10 seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄; y X, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I anteriormente.

Realización (C2):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-3a



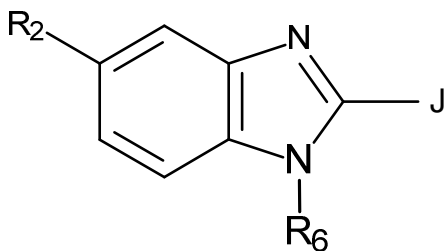
15 donde J es



donde R₁, R₂, X, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la Realización (C1) anteriormente.

20 Realización (C3):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-3a



donde J es como se ha definido en la Realización (C2) anteriormente;

R₁ es alquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆;

25 R₂ es halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, ciano o cicloalquilo C₃-C₆;

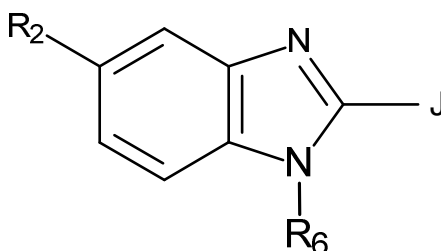
X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, haloalquinilo C₂-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆, ciclohaloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄tio, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄tio, haloalquil C₁-C₄sulfinilo o haloalquil C₁-C₄sulfonilo.

Realización (C4):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-3a



(I-3a),

donde J es como se ha definido en la Realización (C2) anteriormente;

R₁ es alquilo C₁-C₄;

R₂ es haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

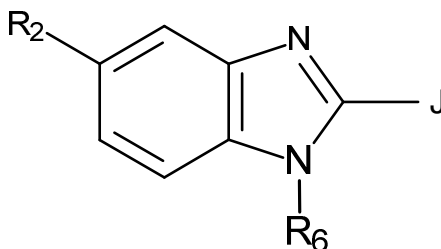
R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, haloalquinilo C₂-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆, ciclohaloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄tio, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄tio, haloalquil C₁-C₄sulfinilo o haloalquil C₁-C₄sulfonilo.

Realización (C5):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-3a



(I-3a),

donde J es como se ha definido en la Realización (C2) anteriormente;

R₁ es alquilo C₁-C₄;

R₂ es -OCF₃, -SCF₃, -S(O)CF₃, -S(O)₂CF₃ o CF₃;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

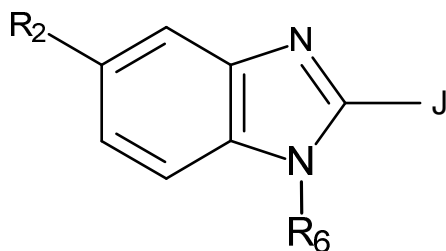
R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄tio, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄tio, haloalquil C₁-C₄sulfinilo o haloalquil C₁-C₄sulfonilo.

Realización (C6):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-3a



(I-3a),

donde J es como se ha definido en la Realización (C2) anteriormente;

R₁ es etilo;

R₂ es CF₃;

5 X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

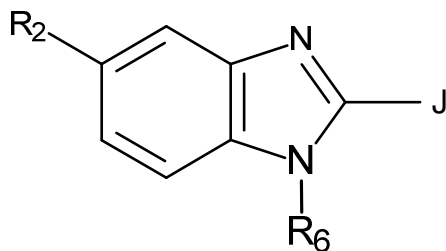
A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, bromo, cloro, yodo, fluoro, ciano, metilo, etilo, isopropilo, propilo, trifluorometilo, CF₃CH₂-, CH₃O-, -SCF₃, -S(O)CF₃ o -S(O)₂CF₃.

10

Realización (C7):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-3a



(I-3a),

donde J es como se ha definido en la Realización (C2) anteriormente;

15 R₁ es etilo;

R₂ es CF₃;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

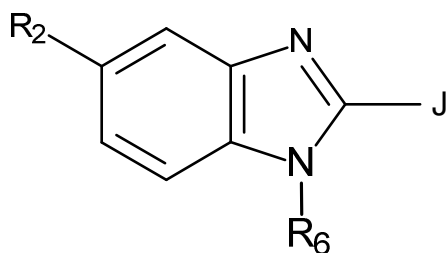
R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

20 R₃ es hidrógeno, bromo, cloro, yodo, fluoro, ciano, metilo o trifluorometilo.

Realización (C8):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-3a



(I-3a),

donde J es como se ha definido en la Realización (C2) anteriormente;

R₁ es etilo;

R₂ es CF₃;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

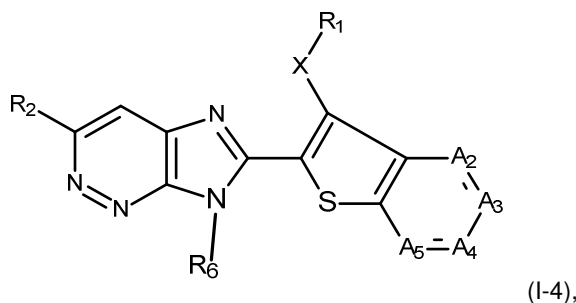
30 R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno en todos los grupos J.

35 En todas las realizaciones preferidas de fórmulas I-1 anteriores, X es preferentemente S o SO₂ y R₆ es preferentemente metilo.

Un grupo preferido de compuestos de fórmula I está representado por los compuestos de fórmula I-4



donde los sustituyentes X, R₁, R₂, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I anteriormente.

5 Realización (D1):

Se prefieren compuestos de fórmula I-3, donde

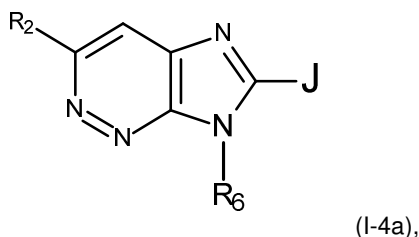
R₁ es alquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆;

R₂ es halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, ciano o es cicloalquilo C₃-C₆, que puede estar mono- o polisustituido con sustituyentes

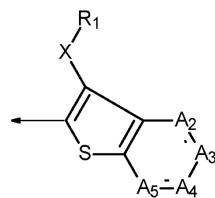
10 seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄; y X, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I anteriormente.

Realización (D2):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-4a



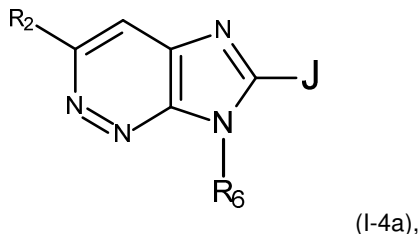
15 donde J es



J donde R₁, R₂, X, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la Realización (D1) anteriormente.

20 Realización (D3):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-4a



donde J es como se ha definido en la Realización (D2) anteriormente;

R₁ es alquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆;

25 R₂ es halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, ciano o cicloalquilo C₃-C₆;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

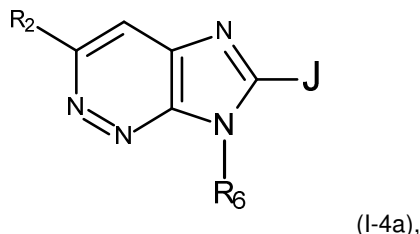
A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

30 R₃ es hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₆, haloalqueno C₂-C₆, haloalquino C₂-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆,

ciclohaloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄tio, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄tio, haloalquil C₁-C₄sulfinilo o haloalquil C₁-C₄sulfonilo.

Realización (D4):

5 Son más preferidos los compuestos de fórmula I-4a



donde J es como se ha definido en la Realización (D2) anteriormente;

R₁ es alquilo C₁-C₄;

10 R₂ es haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

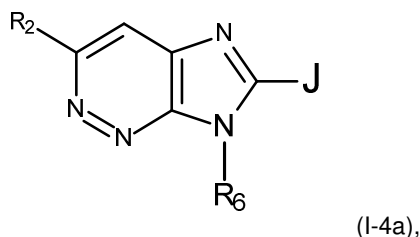
R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

15 R₃ es hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, haloalquinilo C₂-C₆, halocicloalquilo C₃-C₆, ciclohaloalquil C₃-C₆-cicloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄tio, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄tio, haloalquil C₁-C₄sulfinilo o haloalquil C₁-C₄sulfonilo.

Realización (D5):

20 Son más preferidos los compuestos de fórmula I-4a



donde J es como se ha definido en la Realización (D2) anteriormente;

R₁ es alquilo C₁-C₄;

R₂ es -OCF₃, -SCF₃, -S(O)CF₃, -S(O)₂CF₃ o CF₃;

25 X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

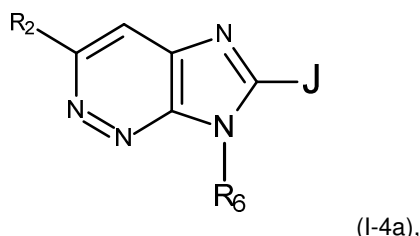
R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

30 R₃, es hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquil C₁-C₄tio, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₄tio, haloalquil C₁-C₄sulfinilo o haloalquil C₁-C₄sulfonilo.

Realización (D6):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-4a



35 donde J es como se ha definido en la Realización (D2) anteriormente;

R₁ es etilo;

R₂ es CF₃;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

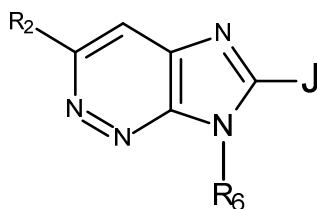
R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

40 A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, bromo, cloro, yodo, fluoro, ciano, metilo, etilo, isopropilo, propilo, trifluorometilo, CF₃CH₂-, CH₃O-, -SCF₃, -S(O)CF₃ o -S(O)₂CF₃.

Realización (D7):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-4a



(I-4a),

5 donde J es como se ha definido en la Realización (D2) anteriormente;

R₁ es etilo;

R₂ es CF₃;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

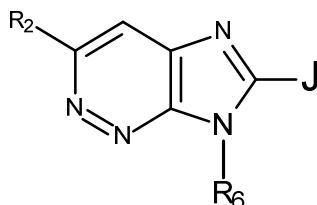
R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

10 A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno, bromo, cloro, yodo, fluoro, ciano, metilo o trifluorometilo.

Realización (D8):

Son más preferidos los compuestos de fórmula I-4a



(I-4a),

15 donde J es como se ha definido en la Realización (D2) anteriormente;

R₁ es etilo;

R₂ es CF₃;

X es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

20 R₆ es como se ha definido en la fórmula I anteriormente;

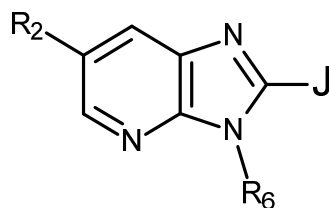
A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃; y

R₃ es hidrógeno en todos los grupos J.

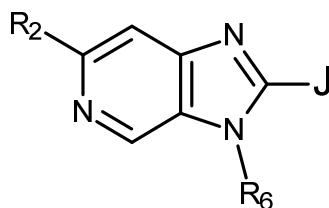
25 En todas las realizaciones preferidas de fórmulas I-1 anteriores, X es preferentemente S o SO₂ y R₆ es preferentemente metilo.

En todas las realizaciones preferidas A2-A8, B2-B8, C2-C8 y D2-D8, J es preferentemente J1, J2, J3, en particular J es J1.

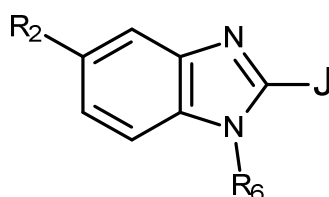
30 Los compuestos más preferidos de fórmula I están representados por los compuestos seleccionados entre las fórmulas I-1a, I-2a e I-3a



(I-1a),

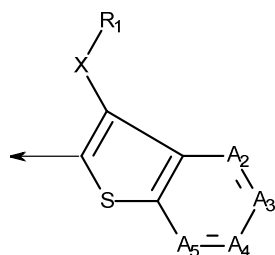


(I-2a),



(I-3a),

35 donde J es como se define como



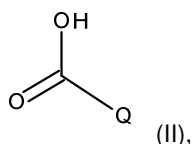
J1

R₂ es haloalquilo C₁-C₂, haloalquil C₁-C₂sulfanilo, haloalquil C₁-C₂sulfinilo o haloalquil C₁-C₂sulfonilo; preferentemente haloalquilo C₁-C₂ o haloalquil C₁-C₂sulfanilo;

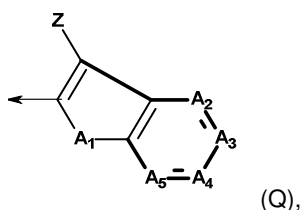
R₆ es alquilo C₁-C₂;

- 5 A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, son CR₃ donde R₃ es haloalquilo C₁-C₄, hidrógeno, halógeno, ciclopropilo o pirazolilo, o ciclopropilo o pirazolilo que pueden estar sustituidos con haloalquilo C₁-C₂.

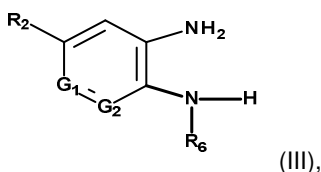
El proceso para preparar compuestos de fórmula (I) se lleva a cabo mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica, o descritos, por ejemplo, en los documentos WO 2009/131237, WO 2011/043404, WO 2011/040629, WO 2010/125985, WO 2012/086848, WO 2013/018928, WO 2013/191113, WO 2013/180193 y WO 2013/180194, y comprende la reacción de un compuesto de fórmula II,



donde Q es el grupo



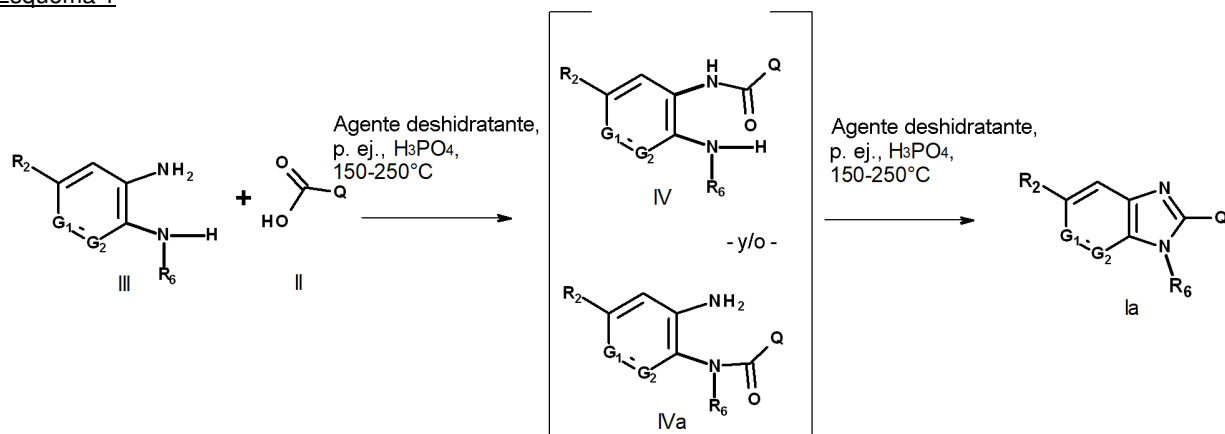
- 15 donde Z es X-R₁ o un grupo saliente, por ejemplo, un halógeno, y donde X, R₁, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han descrito en la fórmula I anteriormente, y A₁ es S, y donde la flecha en el radical Q muestra el punto de unión al átomo de carbono del grupo carboxilo en el compuesto de fórmula II, con un compuesto de fórmula III,



- 20 donde R₆, R₂, G₁ y G₂ son como se han descrito en la fórmula I anteriormente, en presencia de un agente deshidratante tal como, por ejemplo, ácido polifosfórico, a una temperatura entre 150 °C y 250 °C, para generar compuestos de fórmula Ia, donde los sustituyentes son como se han descrito anteriormente y en la fórmula I.

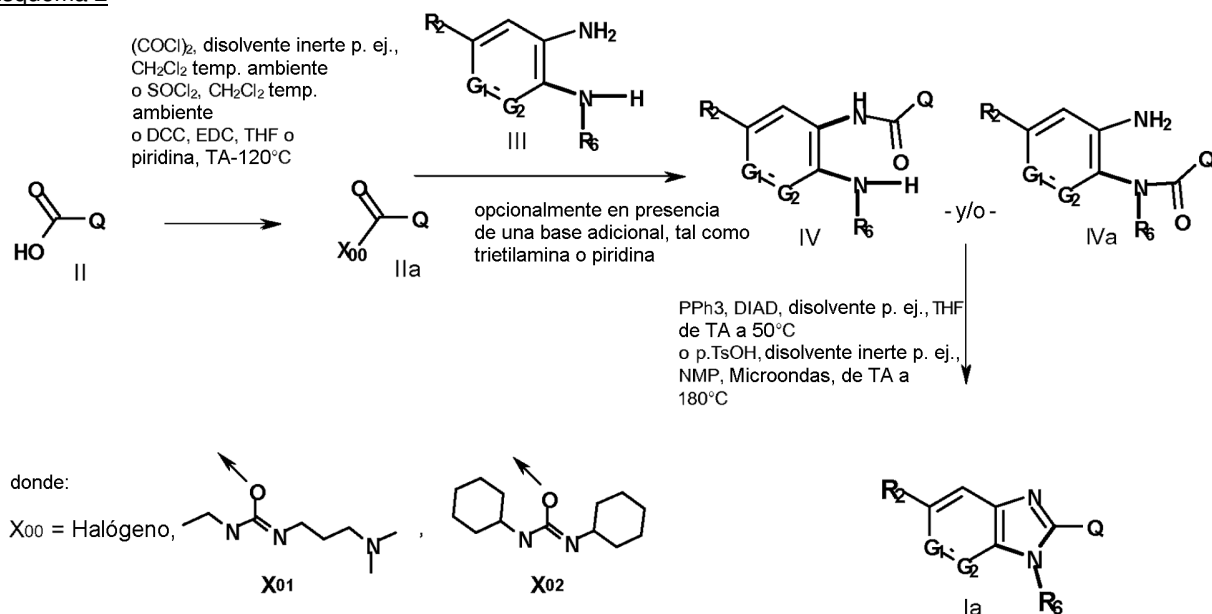
- 25 Los procesos de este tipo son muy conocidos y han sido descritos, por ejemplo, en el documento WO 2008/128968 o el documento WO 2006/003440. El proceso se resume en el esquema 1 para compuestos de fórmula Ia:

Esquema 1



Como se puede observar en el esquema 1, la formación de compuestos de fórmula Ia ocurre a través de un intermedio que es un compuesto de fórmula IV (y/o su isómero de posición IVa). El intermedio IV o el intermedio IVa se pueden formar como una entidad pura, o los intermedios IV y IVa pueden surgir como una mezcla de productos de acilación regioisoméricos. En muchos casos es ventajoso preparar de este modo compuestos de fórmula Ia a través de tales intermedios IV/IVa, que se pueden aislar y opcionalmente purificar. Esto se ilustra para los compuestos de fórmula Ia en el esquema 2:

Esquema 2



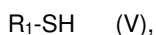
Los compuestos de la fórmula IV y/o IVa (o una mezcla de estos), o una sal de estos, donde Q es tal como se ha definido anteriormente, y donde R6, R2, G1 y G2 son como tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente, se pueden preparar mediante

- 15 i) la activación del compuesto de fórmula II, donde Q es tal como se ha definido anteriormente, mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica y descritos en, por ejemplo, *Tetrahedron*, 2005, 61 (46), 10827-10852, para formar especies activadas IIa, donde Q es tal como se ha definido anteriormente y donde X00 es halógeno, preferiblemente cloro. Por ejemplo, los compuestos IIa donde X00 es halógeno, preferentemente cloro, se forman mediante el tratamiento de II con, por ejemplo, cloruro de oxalilo (COCl)2 o cloruro de tionilo SOCl2 en presencia de cantidades catalíticas de *N,N*-dimetilformamida DMF en disolventes inertes, tales como cloruro de metileno CH2Cl2 o tetrahidrofurano THF, a temperaturas entre 20 y 100 °C, preferentemente 25 °C. Como alternativa, el tratamiento de los compuestos de fórmula II con, por ejemplo, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida EDC o diciticlohexilcarbodiimida DCC generará una especie activada IIa, donde X00 es X01 o X02, respectivamente, en un disolvente inerte, tal como piridina o tetrahidrofurano THF, opcionalmente en presencia de una base, tal como trietilamina, a temperaturas entre 25-180 °C; seguido por
- 20 ii) el tratamiento de las especies activadas IIa con un compuesto de fórmula III (o una sal de este), donde R6, R2, G1 y G2 son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente, opcionalmente en presencia de una base, tal como
- 25

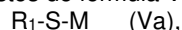
trietilamina o piridina, en disolventes inertes, tales como diclorometano, tetrahidrofurano, dioxano o tolueno, a temperaturas entre 0 y 80 °C, para formar los compuestos de fórmula IV y/o IVa (o una mezcla de estos).

Los compuestos de fórmula IV y/o IVa (o una mezcla de estos) se pueden convertir posteriormente en compuestos de fórmula Ia, donde Q es tal como se ha definido anteriormente, y donde R₆, R₂, G₁ y G₂ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente, por deshidratación, p. ej., calentando los compuestos IV y/o IVa (o una mezcla de estos) en presencia de un catalizador ácido, tal como, por ejemplo, ácido metanosulfónico o ácido *para*-toluenosulfónico TsOH, en un disolvente inerte, tal como *N*-metilpirrolidina NMP a temperaturas entre 25-180 °C, preferentemente 100-170 °C, opcionalmente en condiciones de microondas. Los procedimientos de este tipo se han descrito previamente, por ejemplo, en el documento WO 2010/125985.

Los compuestos de fórmula Ia, donde Z es un grupo saliente, por ejemplo halógeno, preferentemente flúor o cloro, y donde R₆, R₂, G₁ y G₂ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente, se pueden hacer reaccionar con

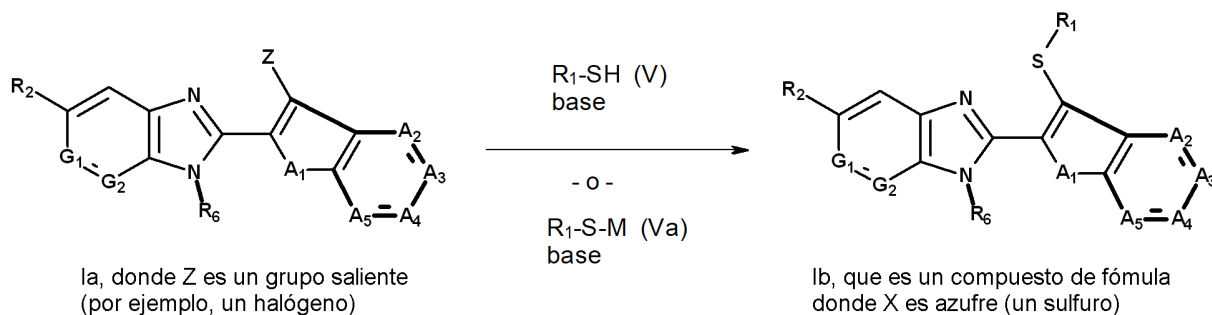


o una sal de estos, donde R₁ es tal como se ha definido en la fórmula I, opcionalmente en presencia de una base adecuada, tal como carbonatos de metales alcalinos, por ejemplo, carbonato de sodio y carbonato de potasio, o hidruros de metales alcalinos, tales como hidruro de sodio, o hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, en un disolvente inerte a temperaturas preferentemente entre 25 y 120 °C, para generar compuestos de fórmula Ib, donde R₁ es tal como se ha descrito en la fórmula I anteriormente y en los cuales R₆, R₂, A₂, A₃, A₄, A₅, G₁ y G₂ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente y A₁ es S. Los ejemplos de disolventes que se pueden utilizar incluyen éteres tales como THF, éter etilenglicol dimetilico, éter *tert*-butil metílico y 1,4-dioxano, hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y xileno, nitrilos, tales como acetonitrilo, o disolventes apróticos polares, tales como *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona o sulfóxido de dimetilo. Una química similar se ha descrito previamente, tal como, por ejemplo, en el documento WO2013/018928. Los ejemplos de sales del compuesto de fórmula V incluyen los compuestos de fórmula Va



donde R₁ es tal como se ha definido anteriormente y donde M es, por ejemplo, sodio o potasio. Esto se ilustra para compuestos de fórmula Ib en el esquema 3:

Esquema 3



Como alternativa, esta reacción se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador de paladio, tal como tris(dibencilidienacetona)dipaladio(0), en presencia de un ligando de fósforo, tal como xanthphos, en un disolvente inerte, por ejemplo, xileno a temperaturas entre 100-160 °C, preferentemente 140 °C, tal como se describe en Perrio *et al.* en *Tetrahedron* 2005, 61, 5253-5259.

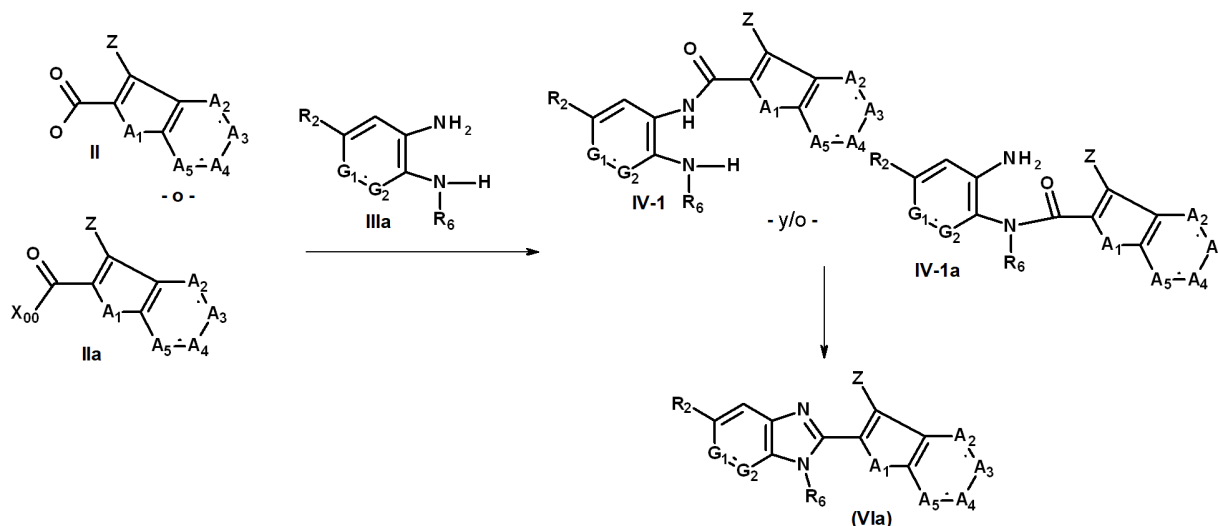
El subgrupo de compuestos de fórmula I, donde X es SO (sulfóxido) y/o SO₂ (sulfona), se puede obtener por medio de una reacción de oxidación de los correspondientes compuestos de sulfuro de fórmula I, donde X es S (es decir, un compuesto de fórmula Ib anterior), que conlleva reactivos tales como, por ejemplo, ácido *m*-cloroperbenzoico (mCPBA), peróxido de hidrógeno, oxone, peryodato de sodio, hipoclorito de sodio o hipoclorito de *tert*-butilo, entre otros oxidantes. La reacción de oxidación se lleva a cabo generalmente en presencia de un disolvente. Los ejemplos del disolvente que se puede utilizar en la reacción incluyen hidrocarburos halogenados alifáticos tales como diclorometano y cloroformo; alcoholes tales como metanol y etanol; ácido acético; agua; y mezclas de estos. La cantidad del oxidante que se utilizará en la reacción es generalmente de 1 a 3 moles, preferentemente de 1 a 1,2 moles, con relación a 1 mol de los compuestos de sulfuro Ib para producir los compuestos de sulfóxido I (donde X = SO), y preferentemente de 2 a 2,2 moles de oxidante, con relación a 1 mol de los compuestos de sulfuro Ib para producir los compuestos de sulfona I (donde X=SO₂). Tales reacciones de oxidación se divulgan, por ejemplo, en el documento WO 2013/018928.

Los compuestos de fórmula VIa, donde Z es X-R₁ o un grupo saliente, por ejemplo, halógeno, y donde X, R₁, R₂, R₆, G₁, G₂, A₂, A₃, A₄ y A₅ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente y A₁ es S, se pueden preparar por reacción entre los compuestos de fórmula II, respectivamente IIa, en donde Z es X-R₁ o un grupo saliente, por ejemplo, halógeno, y donde X, R₁ y A son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente, y en los que X₀₀ es tal como

se ha descrito anteriormente, y compuestos de fórmula IIIa, donde R₆ y R₂ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente, en condiciones similares a las de la preparación de los compuestos de fórmula Ia a partir de compuestos de fórmula II/Ia y III descritos anteriormente (remítase a los esquemas 1 y 2). Esto se ilustra para los compuestos de fórmula VIa en el esquema 4:

5

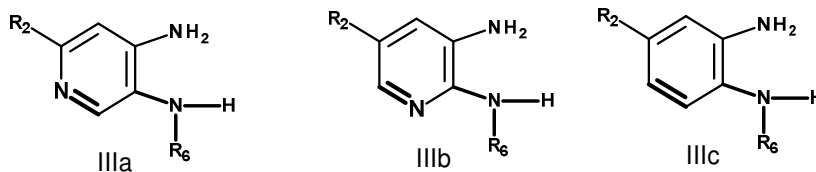
Esquema 4



De manera análoga a las descripciones de los esquemas 1 y 2, la formación de los compuestos de fórmula VIa se produce mediante intermedios de tipo compuestos de fórmula IV-1 y/o IV-1a (o una mezcla de estos), o sales de estos, que opcionalmente se pueden aislar y purificar.

10

Los compuestos diamino de fórmula III son



Los compuestos diamino de fórmula IIIb y IIIc son conocidos, están comercializados o se pueden preparar mediante métodos conocidos por un experto en la técnica. Remítase, por ejemplo, a IIIB donde R₆ es metilo, está comercializado (CAS 172648-55-4) y su síntesis se describe, por ejemplo, en el documento US2012178779 (WO 2010125985). Otro ejemplo es IIIC donde R₆ es metilo y está comercializado (CAS 35203-49-7).

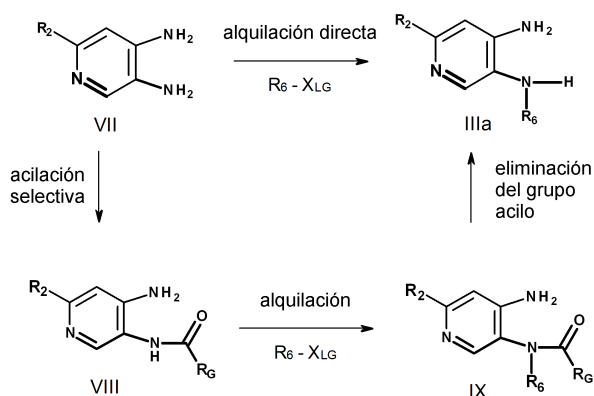
15

Los compuestos de fórmula IIIa, donde R₆ y R₂ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente, se pueden preparar a partir de compuestos diamino de fórmula VII, donde R₂ es tal como se ha descrito en la fórmula I anteriormente, por medio de una alquilación directa con R₆-X_{LG}, donde R₆ es tal como se ha descrito en la fórmula I anteriormente y donde X_{LG} es un grupo saliente, tal como halógeno, preferentemente yodo, bromo o cloro, en presencia de una base, tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de cesio, o hidruro de sodio, en un disolvente apropiado, tal como, por ejemplo, *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida o acetonitrilo (esquema 5).

20

25

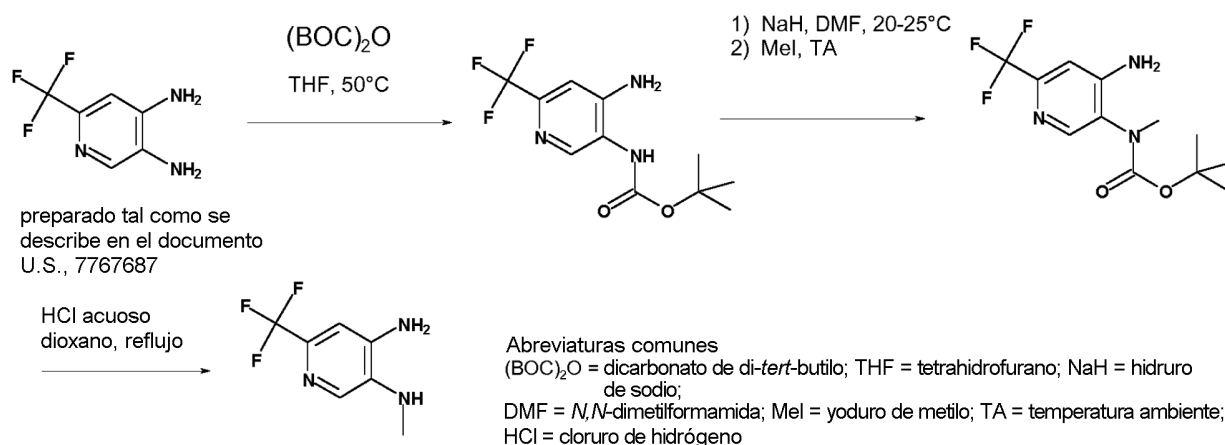
Esquema 5



Como alternativa, la secuencia para preparar compuestos de fórmula IIIa a partir de compuestos de fórmula VII, puede conllevar i. una acilación selectiva del compuesto VII para formar un compuesto de fórmula VIII, donde R₂ es tal como se ha descrito en la fórmula I anteriormente y donde el agente de acilación es, por ejemplo, dicarbonato de di-*tert*-butilo (que da lugar al compuesto VIII donde R_G es *tert*-butiloxi) en un disolvente de tipo éter tal como, por ejemplo, tetrahidrofurano o dioxano; ii. alquilación de un compuesto VIII con R₆-X_{LG}, donde R₆ es tal como se ha descrito en la fórmula I anteriormente y donde X_{LG} es un grupo saliente, tal como halógeno, preferentemente yodo, bromo o cloro, en presencia de una base, tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de cesio, o hidruro de sodio, en un disolvente apropiado tal como, por ejemplo, *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida o acetonitrilo, para generar un compuesto de fórmula IX, donde R₆ y R₂ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente y donde R_G es, por ejemplo, *tert*-butiloxi; y finalmente iii. desacilación del compuesto IX para formar el compuesto de fórmula IIIa, donde R₆ y R₂ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente. Cuando R_G es, por ejemplo, *tert*-butiloxi, las condiciones para la eliminación del grupo acilo incluyen, por ejemplo, tratamiento del compuesto IX con haluros de hidrógeno, en particular cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno, en disolventes tales como éteres (por ejemplo, éter dietílico, tetrahidrofurano o dioxano) o ácido acético. Como alternativa, el compuesto IX también se puede tratar con, por ejemplo, ácido tricloroacético, en presencia opcional de un disolvente inerte tal como, por ejemplo, diclorometano o cloroformo, para formar un compuesto de fórmula IIIa.

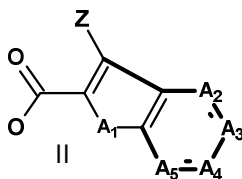
Esta estrategia alternativa para preparar compuestos de fórmula IIIa se describe más detalladamente en el esquema 6 para la situación particular en la que R₂ es CF₃, R₆ es CH₃ y R_G es *tert*-butiloxi:

Esquema 6



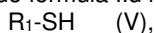
Los compuestos diamino de fórmula (VII) son conocidos, están comercializados o se pueden preparar mediante métodos conocidos por un experto en la técnica, por ejemplo, de manera análoga al método de preparación descrito en el documento US 7767687.

Los compuestos de fórmula II,

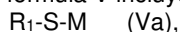


donde Z es X-R₁ o un grupo saliente o un grupo que se podría transformar en un grupo saliente tal como, por ejemplo, halógeno, amina o nitro, y donde X, R₁, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han descrito en la fórmula I anteriormente y A₁ es S, son conocidos, están comercializados o se pueden preparar mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.

Los compuestos de fórmula IIc, donde Z es un grupo saliente, por ejemplo halógeno, preferentemente flúor o cloro, y donde A₂, A₃, A₄ y A₅ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente y A₁ es S y donde R es alquilo o hidrógeno, se pueden transformar en compuestos de fórmula II d mediante reacción con compuestos de fórmula V

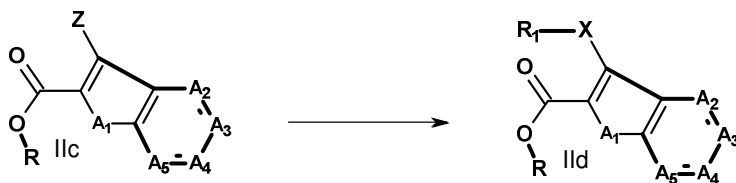


o una sal de estos, donde R₁ es tal como se ha definido en la fórmula I, opcionalmente en presencia de una base adecuada, tal como carbonatos de metales alcalinos, por ejemplo, carbonato de sodio y carbonato de potasio, o hidruros de metales alcalinos, tales como hidruro de sodio, o hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, en un disolvente inerte a temperaturas preferentemente entre 25 y 120 °C, para generar compuestos de fórmula II d, donde R es alquilo o hidrógeno, R₁ es tal como se ha descrito en la fórmula I anteriormente y en los cuales A₂, A₃, A₄ y A₅ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente y A₁ es S. Los ejemplos de disolventes que se pueden utilizar incluyen éteres tales como THF, éter etilenglicol dimetilico, éter *tert*-butil metílico y 1,4-dioxano, hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y xileno, nitrilos, tales como acetonitrilo, o disolventes apróticos polares, tales como *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona o sulfóxido de dimetilo. Los ejemplos de sales del compuesto de fórmula V incluyen los compuestos de fórmula Va



donde R₁ es tal como se ha definido anteriormente y donde M es, por ejemplo, sodio o potasio. Esto se ilustra para compuestos de fórmula II d en el esquema 7:

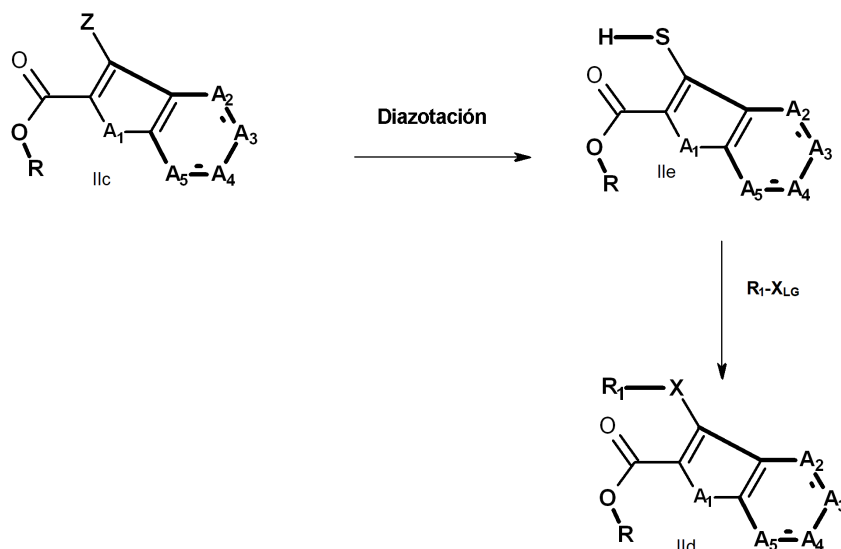
Esquema 7



Como alternativa, los compuestos de fórmula IIc, donde Z es una amina y donde A₂, A₃, A₄ y A₅ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente y A₁ es S, y donde R es alquilo o hidrógeno se pueden transformar en compuestos de fórmula II d mediante diazotación y reacción con disulfuro de dialquilo. Esta transformación es muy conocida y podría realizarse mediante métodos conocidos por un experto en la técnica (remítase, por ejemplo, a: *Synthetic Communications*, 31(12), 1857-1861; 2001 u *Organic & Biomolecular Chemistry*, 6(4), 745-761; 2008).

Los compuestos de fórmula IIc, donde Z es una amina y donde A₂, A₃, A₄ y A₅ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente y A₁ es S, y donde R es alquilo o hidrógeno se pueden transformar en compuestos de fórmula II e mediante diazotación y reacción con sulfuro de sodio, seguidas por reducción. Esta transformación es muy conocida y podría realizarse mediante métodos conocidos por un experto en la técnica (remítase a, por ejemplo: el documento US 20040116734 o *Chemische Berichte*, 120(7), 1151-73; 1987). La alquilación del compuesto II e con R₁-X_{LG}, donde R₁ es tal como se ha descrito en la fórmula I anteriormente y donde X_{LG} es un grupo saliente, tal como halógeno, preferentemente yodo, bromo o cloro, en presencia de una base, tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio o carbonato de cesio, o hidruro de sodio, en un disolvente apropiado, tal como, por ejemplo, *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida o acetonitrilo, para generar un compuesto de fórmula II d, donde R₁ es tal como se ha descrito en la fórmula I anteriormente. Remítase al esquema 8.

Esquema 8

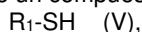


5 El compuesto de fórmula (II) se puede preparar por reacción de un compuesto de fórmula (IIId), donde R es alquilo mediante hidrólisis. Por ejemplo, en el caso en el que R sea metilo o etilo, la hidrólisis se puede llevar a cabo con agua y una base, tal como hidróxido de potasio o hidróxido de litio, en ausencia o en presencia de un disolvente, tal como, por ejemplo, tetrahidrofurano o metanol. En el caso en el que R sea, por ejemplo, *tert*-butilo, la hidrólisis se realiza en presencia de ácido, tal como ácido trifluoroacético o ácido clorhídrico. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de -120 °C a +130 °C, preferentemente de -100 °C a 100 °C. Remítase al esquema 9.

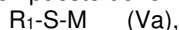
Esquema 9



10 Como alternativa, el compuesto de fórmula II se puede preparar por reacción de un compuesto de fórmula (X), donde Z es un grupo saliente como nitro o halógeno, tal como flúor, y donde A₂, A₃, A₄ y A₅ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente y A₁ es S, por reacción de un compuesto de fórmula V o Va

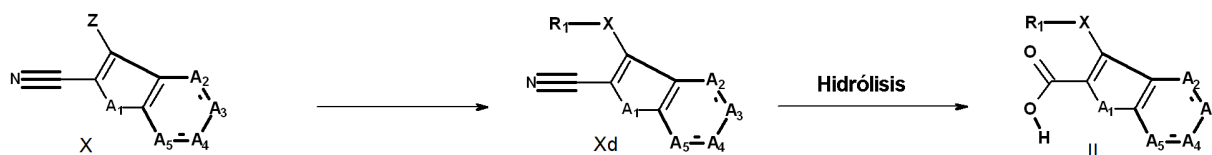


15 para obtener compuestos de fórmula Xd o una sal de estos, donde R₁ es tal como se ha definido en la fórmula I, opcionalmente en presencia de una base adecuada, tal como carbonatos de metales alcalinos, por ejemplo, carbonato de sodio y carbonato de potasio, o hidruros de metales alcalinos, tales como hidruro de sodio, o hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, en un disolvente inerte a temperaturas preferentemente entre 25 y 120 °C, para generar compuestos de fórmula XIId, donde R₁ es tal como se ha descrito en la fórmula I anteriormente y en los cuales A₂, A₃, A₄ y A₅ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente y A₁ es S. Los ejemplos de disolventes que se pueden utilizar incluyen éteres tales como THF, éter dimetilico del etilenglicol, éter *tert*-butil metílico y 1,4-dioxano, hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno y xileno, nitrilos, tales como acetonitrilo, o disolventes apróticos polares, tales como *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, *N*-metil-2-pirrolidona o sulfóxido de dimetilo. Los ejemplos de sales del compuesto de fórmula V incluyen los compuestos de fórmula Va



25 donde R₁ es tal como se ha definido anteriormente y donde M es, por ejemplo, sodio o potasio. Los compuestos de fórmula II se pueden preparar por hidrólisis del ciano del compuesto de fórmula Xd en condiciones ácidas o básicas. Esta transformación es muy conocida y podría realizarse mediante métodos conocidos por un experto en la técnica (remítase a, por ejemplo: *Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations*. Editados por Richard C. Larock **1989** pág. 993, editores VCH). Esto se ilustra para compuestos de fórmula II en el esquema 10.

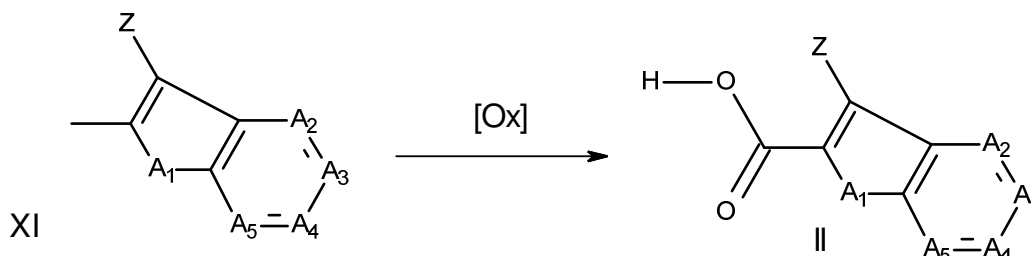
Esquema 10



Los compuestos de fórmula X son conocidos, están comercializados o se pueden preparar mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.

- 5 Como alternativa, el compuesto de fórmula II se puede preparar por reacción de un compuesto de fórmula (XI) donde Z es un grupo saliente tal como nitro o halógeno, tal como flúor, y donde A₂, A₃, A₄ y A₅ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente y A₁ es S por oxidación en presencia de un oxidante, tal como oxígeno, peróxido de hidrógeno o un óxido metálico, tal como trióxido de cromo con o sin ácido tal como ácido sulfúrico con o sin catalizador metálico. Esta transformación es muy conocida y podría realizarse mediante métodos conocidos por un experto en la técnica (remítase a, por ejemplo, *Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations*. Editado por Richard C. Larock **1989** p 823, editores VCH). Esto se ilustra para compuestos de fórmula II en el esquema 11:

Esquema 11

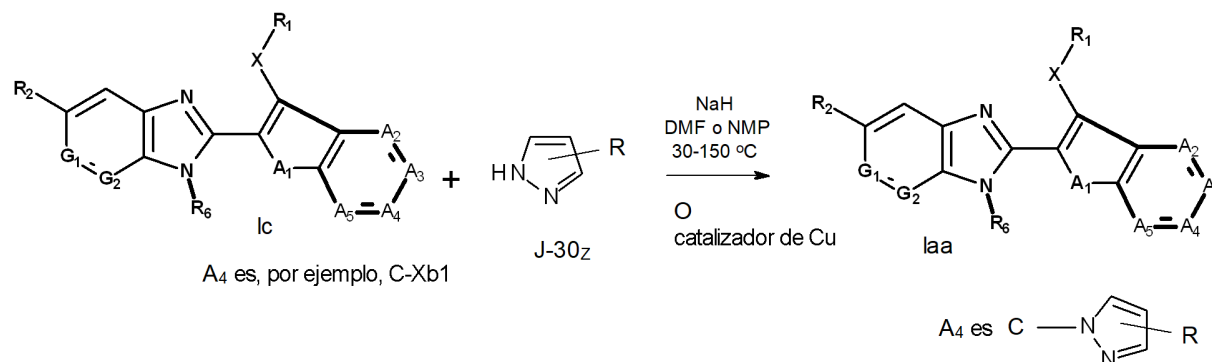


- 15 Los compuestos de fórmula XI son conocidos, están comercializados o se pueden preparar mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.

20 Los compuestos de fórmula I se pueden preparar por reacción de un compuesto de fórmula (I) donde R₁, G₁, G₂, R₆ y X son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente y A₁ es S y donde, al menos, uno de A₂, A₃, A₄ o A₅ es C-Z, donde Z es un grupo saliente tal como un bromo o cloro por reacciones clásicas, conocidas por un experto en la técnica, tales como, por ejemplo, acoplamiento de Suzuki, Stille o Ulmann, introducción de un grupo haloalquilsulfuro o cadena polihalogenada. Esto se ejemplifica, sin carácter limitante en los siguientes esquemas y comentarios cuando A₄ es un carbono unido a un grupo saliente Xb1.

25 Los compuestos de fórmula Iaa donde A₄ es un átomo de carbono unido a un pirazolilo y donde son tal como se han definido en la fórmula I, se pueden preparar a partir de compuestos de fórmula Ic, donde A₂, A₃ y A₅ son tal como se han descrito en la fórmula I anteriormente y R₁, R₂, G₁, G₂, X y R₆ son tal como se han definido en la fórmula I, y Xb1 es un grupo saliente tal como cloro, bromo o yodo, o un aril- o alquilsulfonato tal como trifluorometanosulfonato haciendo reaccionar un pirazolilo opcionalmente sustituido, en presencia de una base, por ejemplo, un hidruro de metales alcalinos tal como hidruro de sodio, o un carbonato de metales alcalinos, por ejemplo, carbonato de cesio o potasio, en presencia o no de un catalizador de cobre, por ejemplo, yoduro de cobre (I) en un disolvente inerte tal como N-metilpirrolidiona o DMF a temperaturas entre 30-150 °C. Esta reacción se ilustra en el esquema 12.

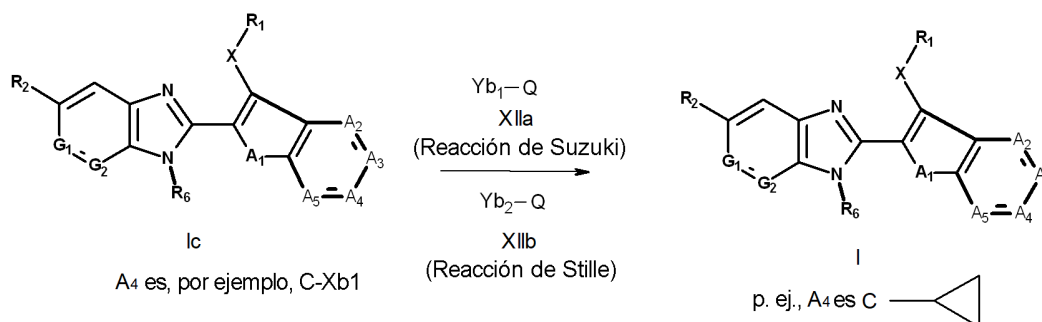
35 Esquema 12



Otros ejemplos para preparar compuestos de fórmula I se llevan a cabo en principio mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica y tal como se describen a continuación:

Los compuestos de fórmula I, donde A_2 , A_3 y A_5 , R_1 , R_2 , G_1 , G_2 , X y R_6 son tal como se han definido en la fórmula I y A_1 es S, y A_4 es, por ejemplo, ciclopropilo se pueden preparar (tal como se muestra en el esquema 13) mediante una reacción de Suzuki, que conlleva, por ejemplo, hacer reaccionar compuestos de fórmula Ic, donde Xb_1 es un grupo saliente, por ejemplo, cloro, bromo o yodo, o un aril- o alquilsulfonato tal como trifluorometanosulfonato con compuestos de fórmula XIIa, donde Y_{b1} puede ser un grupo funcional derivado de boro como, por ejemplo, $B(OH)_2$ o $B(OR_{b1})_2$ donde R_{b1} puede ser un grupo alquilo C_1 - C_4 o los dos grupos OR_{b1} pueden formar junto con el átomo de boro un anillo de cinco miembros como, por ejemplo, un éster borónico de pinacol. La reacción puede estar catalizada por un catalizador de paladio, por ejemplo, tetrakis(trifenilfosfina)paladio o (1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno)dicloropaladio-diclorometano (complejo 1:1), en presencia de una base, como carbonato de sodio o fluoruro de cesio, en un disolvente o una mezcla de disolventes como, por ejemplo, una mezcla de 1,2-dimetoxietano y agua, o de dioxano y agua, preferentemente en una atmósfera inerte. La temperatura de reacción puede variar preferentemente entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la mezcla de reacción. Las reacciones de Suzuki de este tipo son muy conocidas por los expertos en la técnica y han sido objeto de revisiones, por ejemplo, en *J.Orgmet. Chem.* 576, 1999, 147-168.

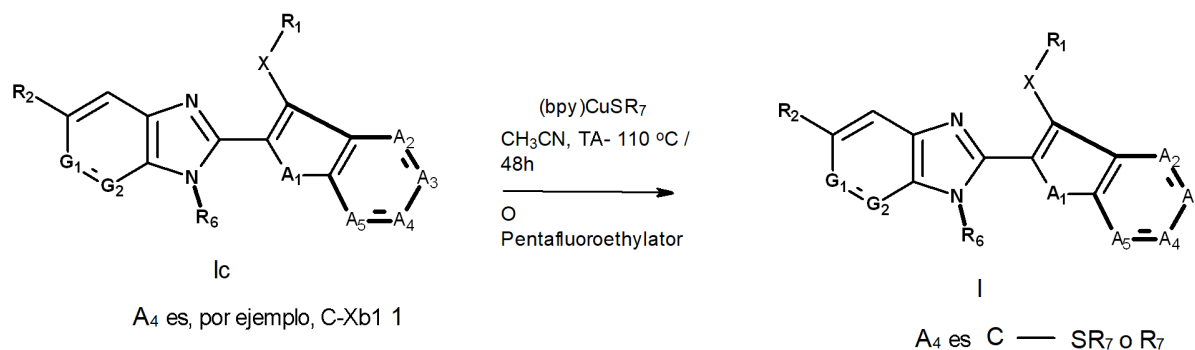
Esquema 13:



Como alternativa, los compuestos de fórmula I se pueden preparar mediante una reacción de Stille de los compuestos de fórmula XIIb donde Y_{b2} es un derivado de trialkylestano, preferentemente tri-*n*-butilestano, con compuestos de fórmula II. Las reacciones de Stille de este tipo se llevan a cabo normalmente en presencia de un catalizador de paladio, por ejemplo tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) o (1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno)dicloropaladio-diclorometano (complejo 1:1), en un disolvente inerte tal como DMF, acetonitrilo o dioxano, opcionalmente en presencia de un aditivo, tal como fluoruro de cesio o cloruro de litio, y opcionalmente en presencia de un catalizador adicional, por ejemplo yoduro de cobre (I). Los acoplamientos de Stille de este tipo son también muy conocidos por los expertos en la técnica y se han descrito en, por ejemplo, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 8601-8604, *J. Org. Chem.*, 2009, 74, 5599-5602 y *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 1132-1136.

Otro ejemplo es que los compuestos de fórmula I, donde A_2 , A_3 y A_5 , R_1 , R_2 , G_2 , X , y R_6 son tal como se han definido en la fórmula I y A_1 es S, y A_4 es, por ejemplo, haloalquil C_1 - C_4 sulfanilo o haloalquilo C_2 - C_4 se pueden preparar (tal como se muestra en el esquema 13) mediante reacción con compuestos de fórmula Ic, donde Xb_1 es un grupo saliente, por ejemplo, cloro, bromo o yodo, o un aril- o alquilsulfonato tal como trifluorometanosulfonato con un catalizador de tipo complejo de cobre tal como, por ejemplo, (bpy)CuSR₇ o Pentafluoroethylator, donde R_7 es haloalquilo C_1 - C_3 . Dicha química es conocida y se ha descrito en la bibliografía (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 1548-1552), *Angewandte Chemie, International Edition*, 51(2), 536-539, S536/1-S536/54; 2012 o *Organic Letters*, 16(6), 1744-1747; 2014.

Esquema 14



40

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

5 Los reactivos se pueden hacer reaccionar en presencia de una base. Son ejemplos de bases adecuadas los hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, amiduros de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, alcóxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, acetatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, dialquilamiduros de metales alcalinos o metales alcalinotérreos o alquilsililamiduros de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, alquilaminas, alquilenodiaminas, cicloalquilaminas saturadas o insaturadas libres o *N*-alquiladas, heterociclos básicos, hidróxidos de amonio y aminas carbocíclicas. Algunos ejemplos que se pueden mencionar son hidróxido de sodio, hidruro de sodio, amiduro de sodio, metóxido de sodio, acetato de sodio, carbonato de sodio, *tert*-butóxido de potasio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidruro de potasio, diisopropilamiduro de litio, bis(trimetilsilil)amiduro de potasio, hidruro de calcio, trietilamina, diisopropilamina, trietilendiamina, ciclohexilamina, *N*-ciclohexil-*N,N*-dimetilamina, *N,N*-dietilaminilina, piridina, 4-(*N,N*-dimetilamino)piridina, quinuclidina, *N*-metilmorfolina, hidróxido de benciltrimetilamonio y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).

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

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

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

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

40 Las sales de los compuestos de fórmula I se pueden preparar de un modo conocido *per se*. Por tanto, por ejemplo, las sales de adición de ácidos de los compuestos de fórmula I se obtienen por tratamiento con un ácido adecuado o un reactivo de intercambio iónico adecuado y las sales con bases se obtienen por tratamiento con una base adecuada o con un reactivo de intercambio iónico adecuado.

45 Las sales de compuestos de fórmula I se pueden convertir de la manera habitual en los compuestos I libres, las sales de adición de ácidos, por ejemplo, por tratamiento con un compuesto básico adecuado o con un reactivo de intercambio iónico y las sales con bases, por ejemplo, por tratamiento con un ácido adecuado o con un reactivo de intercambio iónico adecuado.

50 Las sales de compuestos de fórmula I se pueden convertir de una manera conocida *per se* en otras sales de compuestos de fórmula I, las sales de adición de ácidos, por ejemplo, en otras sales de adición de ácidos, por ejemplo, por tratamiento de una sal de ácido inorgánico tal como clorhidrato con una sal metálica adecuada tal como una sal de sodio, bario o plata, de un ácido, por ejemplo, con acetato de plata, en un disolvente adecuado en el que una sal inorgánica que forma, por ejemplo, cloruro de plata, es insoluble y precipita de este modo en la mezcla de reacción.

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

60 Los compuestos de fórmula I y, cuando sea apropiado, los tautómeros de estos, en cada caso en forma libre o en forma de sal, pueden estar presentes en forma de uno de los isómeros que son posibles o como una mezcla de estos, por ejemplo, en forma de isómeros puros, tales como enantiómeros y/o diastereómeros, o como mezclas de isómeros, tales como mezclas de enantiómeros, por ejemplo, racematos, mezclas de diastereómeros o mezclas de racematos, dependiendo de la cantidad, configuración absoluta y relativa de los átomos de carbono asimétricos que existen en la molécula y/o dependiendo de la configuración de dobles enlaces no aromáticos que existen en la molécula; la invención se refiere a los isómeros puros y también a todas las mezclas de isómeros que son posibles y debe entenderse en cada caso en este sentido anteriormente y a continuación en la presente, incluso cuando no se mencionen los detalles estereoquímicos específicamente en cada caso.

65

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

5 Las mezclas de enantiómeros, tales como racematos, que se pueden obtener de manera similar se pueden resolver en los enantiómeros ópticos mediante métodos conocidos, por ejemplo, mediante recristalización en un disolvente ópticamente activo, mediante cromatografía en adsorbentes quirales, por ejemplo, cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) en acetilcelulosa, con la ayuda de microorganismos adecuados, mediante escisión con enzimas inmovilizadas específicas, a través de la formación de compuestos de inclusión, por ejemplo, utilizando éteres corona
10 quirales, donde solo un enantiómero está en forma de complejo, o mediante conversión en sales diastereoméricas, por ejemplo, haciendo reaccionar un racemato básico del producto final con un ácido ópticamente activo, tal como un ácido carboxílico, por ejemplo, alcanfor, ácido tartárico o málico, o ácido sulfónico, por ejemplo, ácido alcanforsulfónico, y separando la mezcla de diastereómeros que se puede obtener de esta manera, por ejemplo, mediante cristalización fraccionada basándose en sus diferentes solubilidades, para obtener los diastereoisómeros, a partir de los que se
15 puede liberar el enantiómero deseado mediante la acción de agentes adecuados, por ejemplo, agentes de carácter básico.

Se pueden obtener diastereómeros o enantiómeros puros de acuerdo con la invención no solo separando mezclas de isómeros adecuadas, sino también mediante métodos de síntesis diastereoselectivos o enantioselectivos conocidos de manera general, por ejemplo, llevando a cabo el proceso de acuerdo con la invención con materiales de partida de
20 una estereoquímica adecuada.

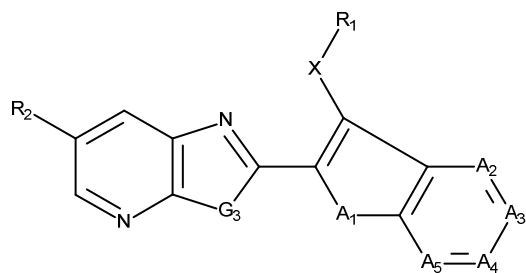
Se pueden preparar N-óxidos haciendo reaccionar un compuesto de fórmula I con un agente oxidante adecuado, por ejemplo, el aducto de H₂O₂/urea en presencia de un anhídrido de ácido, por ejemplo, anhídrido trifluoroacético. Dichas oxidaciones están descritas en la bibliografía, por ejemplo, en *J. Med. Chem.* **1989**, 32, 2561 o el documento WO 2000/15615.
25

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

30 Los compuestos de fórmula I y, cuando sea apropiado, los tautómeros de estos, en cada caso en forma libre o en forma de sal, se pueden obtener también, si es apropiado, en forma de hidratos y/o incluir otros disolventes, por ejemplo los que se puedan haber utilizado para la cristalización de los compuestos que están presentes en forma sólida.

35 Los compuestos de acuerdo con las siguientes Tablas 1 a 4 que figuran a continuación se pueden preparar de acuerdo con los métodos descritos anteriormente. Los ejemplos que siguen pretenden ilustrar la invención y mostrar compuestos preferidos de fórmula I. "Ph" representa el grupo fenilo.

Tabla 1: Esta tabla describe los 27 compuestos de la fórmula I-1a:



40 Tabla 1:

Comp. N.º	X	R ₁	A ₁	R ₂	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	G ₃
1.001	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
1.002	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
1.003	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
1.004	S	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃

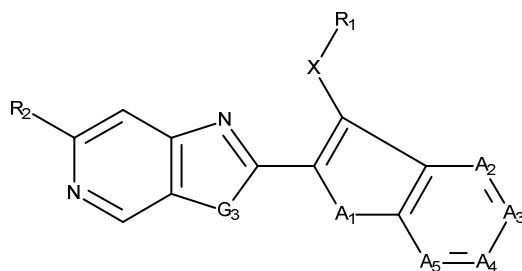
ES 2 762 936 T3

Comp. N.º	X	R ₁	A ₁	R ₂	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	G ₃
1.005	SO	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
1.006	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
1.007	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
1.008	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
1.009	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
1.010	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
1.011	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
1.012	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
1.013	S	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
1.014	SO	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
1.015	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
1.016	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
1.017	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
1.018	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
1.019	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
1.020	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
1.021	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
1.022	S	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
1.023	SO	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
1.024	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
1.025	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
1.026	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃

Comp. N.º	X	R ₁	A ₁	R ₂	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	G ₃
1.027	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃

y los N-óxidos y tautómeros de los compuestos de la Tabla 1.

Tabla 2: Esta tabla describe los 27 compuestos de la fórmula I-1b:



(I-1b).

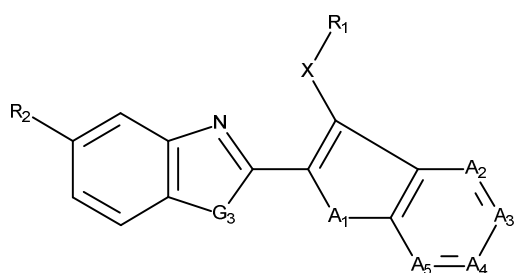
5 **Tabla 2:**

Comp. N.º	X	R ₁	A ₁	R ₂	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	G ₃
2.001	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
2.002	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
2.003	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
2.004	S	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
2.005	SO	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
2.006	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
2.007	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
2.008	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
2.009	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
2.010	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
2.011	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
2.012	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
2.013	S	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
2.014	SO	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
2.015	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃

Comp. N.º	X	R ₁	A ₁	R ₂	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	G ₃
2.016	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
2.017	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
2.018	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
2.019	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
2.020	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
2.021	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
2.022	S	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
2.023	SO	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
2.024	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
2.025	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
2.026	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
2.027	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃

y los N-óxidos y tautómeros de los compuestos de la Tabla 2.

Tabla 3: Esta tabla describe los 27 compuestos de la fórmula I-1c:



(I-1c),

5

Tabla 3:

Comp. N.º	X	R ₁	A ₁	R ₂	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	G ₃
3.001	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
3.002	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
3.003	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃

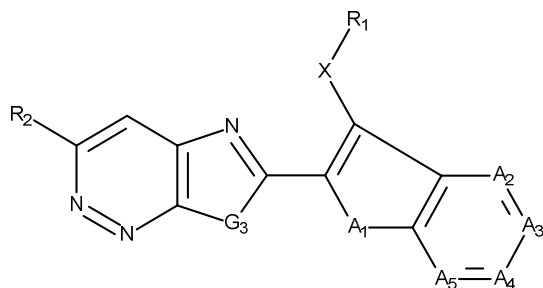
ES 2 762 936 T3

Comp. N.º	X	R ₁	A ₁	R ₂	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	G ₃
3.004	S	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
3.005	SO	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
3.006	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
3.007	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
3.008	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
3.009	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
3.010	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
3.011	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
3.012	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
3.013	S	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
3.014	SO	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
3.015	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
3.016	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
3.017	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
3.018	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
3.019	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
3.020	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
3.021	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
3.022	S	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
3.023	SO	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
3.024	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
3.025	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃

Comp. N.º	X	R ₁	A ₁	R ₂	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	G ₃
3.026	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
3.027	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃

y los N-óxidos y tautómeros de los compuestos de la Tabla 3.

Tabla 4: Esta tabla describe los 128 compuestos de la fórmula I-1d:



(I-1d)

5 Tabla 4

Comp. N.º	X	R ₁	A ₁	R ₂	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	G ₃
4.001	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
4.002	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
4.003	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
4.004	S	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
4.005	SO	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
4.006	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
4.007	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
4.008	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
4.009	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
4.010	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
4.011	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
4.012	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
4.013	S	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
4.014	SO	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃

Comp. N.º	X	R ₁	A ₁	R ₂	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	G ₃
4.015	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
4.016	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
4.017	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
4.018	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	CH	C-CF ₃	CH	N-CH ₃
4.019	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
4.020	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
4.021	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
4.022	S	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
4.023	SO	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
4.024	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	-SCF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
4.025	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
4.026	SO	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃
4.027	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₂ CF ₃	CH	C-CF ₃	CH	CH	N-CH ₃

y los N-óxidos y tautómeros de los compuestos de la Tabla 4.

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

Son ejemplos de las plagas animales mencionadas anteriormente:

del orden *Acarina*, por ejemplo,

Acalitus spp, Aculus spp, Acaricalus spp, Aceria spp, Acarus siro, Amblyomma spp., Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus spp., Bryobia spp, Calipitimerus spp., Chorioptes spp., Dermanyssus gallinae, Dermatophagoides spp, Eotetranychus spp, Eriophyes spp., Hemitarsonemus spp, Hyalomma spp., Ixodes spp., Olygonychus spp, Ornithodoros spp., Polyphagotarsonne latus, Panonychus spp., Phyllocoptura oleivora, Phytoneumus spp, Polyphagotarsonemus spp, Psoroptes spp., Rhhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Steneotarsonemus spp, Tarsonemus spp. y Tetranychus spp.;

del orden *Anoplura*, por ejemplo,

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

del orden *Coleoptera*, por ejemplo,

Agriotes spp., Amphimallon majale, Anomala orientalis, Anthonomus spp., Aphodius spp, Astylus atromaculatus, Ataenius spp, Atomaria linearis, Chaetocnema tibialis, Cerotoma spp, Conoderus spp, Cosmopolites spp., Cotinis nitida, Curculio spp., Cyclocephala spp, Dermestes spp., Diabrotica spp., Diloboderus abderus, Epilachna spp., Eremnus spp., Heteronychus arator, Hypothenemus hampei, Lagria vilosa, Leptinotarsa decemlineata, Lissorhoptrus spp., Liogenys spp, Maecolaspis spp, Maladera castanea, Megascelis spp, Meligethes aeneus, Melolontha spp.,

- Myochrous armatus, Orycaephilus spp., Otiorhynchus spp., Phyllophaga spp, Phlyctinus spp., Popillia spp., Psylliodes spp., Rhyssomatus aubtilis, Rhizopertha spp., Scarabeidae, Sitophilus spp., Sitotroga spp., Somaticus spp, Sphenophorus spp, Sternechus subsignatus, Tenebrio spp., Tribolium spp. y Trogoderma spp.;
- 5 del orden *Diptera*, por ejemplo,
Aedes spp., Anopheles spp, Antherigona soccata, Bactrocea oleae, Bibio hortulanus, Bradysia spp, Calliphora erythrocephala, Ceratitis spp., Chrysomyia spp., Culex spp., Cuterebra spp., Dacus spp., Delia spp, Drosophila melanogaster, Fannia spp., Gastrophilus spp., Geomyza tripunctata, Glossina spp., Hypoderma spp., Hyppobosca spp., Liriomyza spp., Lucilia spp., Melanagromyza spp., Musca spp., Oestrus spp., Orseolia spp., Oscinella frit, Pegomyia hyoscyami, Phorbia spp., Rhagoletis spp, Rivelia quadrifasciata, Scatella spp, Sciara spp., Stomoxys spp.,
- 10 Tabanus spp., Tannia spp. y Tipula spp.;
- del orden *Hemiptera*, por ejemplo,
Acanthocoris scabrator, Acrosternum spp, Adelphocoris lineolatus, Amblypelta nitida, Bathycoelia thalassina, Blissus spp, Cimex spp., Clavigralla tomentosicollis, Creontiades spp, Distantiella theobroma, Dichelops furcatus, Dysdercus spp., Edessa spp, Euschistus spp., Eurydema pulchrum, Eurygaster spp., Halyomorpha halys, Horcias nobilellus,
- 15 Leptocoris spp., Lygus spp, Margarodes spp, Murgantia histrionica, Neomegalotomus spp, Nesidiocoris tenuis, Nezara spp., Nysius simulans, Oebalus insularis, Piesma spp., Piezodorus spp, Rhodnius spp., Sahlbergella singularis, Scaptocoris castanea, Scotinophara spp., Thyanta spp, Triatoma spp., Vatica illudens;
- 20 Acyrthosium pisum, Adalges spp, Agalliana ensigera, Agonoscena targionii, Aleurodicus spp, Aleurocanthus spp, Aleurolobus barodensis, Aleurothrixus floccosus, Aleyrodes brassicae, Amarasca biguttula, Amritodus atkinsoni, Aonidiella spp., Aphididae, Aphis spp., Aspidiotus spp., Aulacorthum solani, Bactericera cockerelli, Bemisia spp, Brachycaudus spp, Brevicoryne brassicae, Cacopsylla spp, Cavariella aegopodii Scop., Ceroplaster spp., Chrysomphalus aonidium, Chrysomphalus dictyospermi, Cicadella spp, Cofana spectra, Cryptomyzus spp, Cicadulina spp, Coccus hesperidum, Dalbulus maidis, Dialeurodes spp, Diaphorina citri, Diuraphis noxia, Dysaphis spp, Empoasca spp., Eriosoma larigerum, Erythroneura spp., Gascardia spp., Glycaspis brimblecombei, Hyadaphis pseudobrassicae, Hyalopterus spp, Hyperomyzus pallidus, Idioscopus clypealis, Jacobiasca lybica, Laodelphax spp., Lecanium corni, Lepidosaphes spp., Lopaphis erysimi, Lyogenys maidis, Macrosiphum spp., Mahanarva spp, Metcalfa pruinosa, Metopolophium dirhodum, Myndus crudus, Myzus spp., Neotoxoptera sp, Nephrotettix spp., Nilaparvata spp., Nippolachnus piri Mats, Odonaspis ruthae, Oregma lanigera Zehnter, Parabemisia myricae, Paratrioza cockerelli, Parlatoria spp., Pemphigus spp., Peregrinus maidis, Perkinsiella spp, Phorodon humuli, Phylloxera spp, Planococcus
- 25 spp., Pseudaulacaspis spp., Pseudococcus spp., Pseudatomoscelis seriatus, Psylla spp., Pulvinaria aethiopica, Quadraspidiotus spp., Quesada gigas, Recilia dorsalis, Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoideus spp., Schizaphis spp., Sitobion spp., Sogatella furcifera, Spissistilus festinus, Tarophagus Proserpina, Toxoptera spp, Trialeurodes spp, Tridiscus sporoboli, Trionymus spp, Trioza erytraeae, Unaspis citri, Zyginia flammigera, Zyginidia scutellaris;
- 30 del orden *Hymenoptera*, por ejemplo,
Acromyrmex, Arge spp, Atta spp., Cephus spp., Diprion spp., Diprionidae, Gilpinia polytoma, Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Neodiprion spp., Pogonomyrmex spp, Slenopsis invicta, Solenopsis spp. y Vespa spp.;
- 35 del orden *Isoptera*, por ejemplo,
Coptotermes spp, Cornitermes cumulans, Incisitermes spp, Macrotermes spp, Mastotermes spp, Microtermes spp, Reticulitermes spp.; Solenopsis geminate
- 40 del orden *Lepidoptera*, por ejemplo,
Acleris spp., Adoxophyes spp., Aegeria spp., Agrotis spp., Alabama argillaceae, Amylois spp., Anticarsia gemmatalis, Archips spp., Argyresthia spp., Argyrotaenia spp., Autographa spp., Bucculatrix thurberiella, Busseola fusca, Cadra cautella, Carposina nipponensis, Chilo spp., Choristoneura spp., Chrysoteuchia topiaria, Clysia ambiguella,
- 45 Cnaphalocrocis spp., Cnephasia spp., Cochylys spp., Coleophora spp., Colias lesbia, Cosmophila flava, Crambus spp, Crocidolomia binotalis, Cryptophlebia leucotreta, Cydalima perspectalis, Cydia spp., Diaphania perspectalis, Diatraea spp., Diparopsis castanea, Earias spp., Eldana saccharina, Ephestia spp., Epinotia spp, Estigmene acrea, Etiella zinckenella, Eucosma spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Feltia jaculiferia, Grapholita spp., Hedyia nubiferana, Heliothis spp., Hellula undalis, Herpetogramma spp, Hyphantria cunea, Keiferia lycopersicella, Lasmopalpus lignosellus, Leucoptera scitella, Lithocolletis spp., Lobesia botrana, Loxostege bifidalis, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma spp., Mamestra brassicae, Manduca sexta, Mythimna spp, Noctua spp, Operophtera spp., Orniodes indica, Ostrinia nubilalis, Pammene spp., Pandemis spp., Panolis flammea, Papaipema nebris, Pectinophora gossypiella, Perileucoptera coffeella, Pseudaletia unipuncta, Phthorimaea operculella, Pieris rapae, Pieris spp., Plutella xylostella, Prays spp., Pseudoplusia spp, Rachiplusia nu, Richia albicosta, Scirpophaga spp., Sesamia spp.,
- 50 Sparganothis spp., Spodoptera spp., Sylepta derogate, Synanthedon spp., Thaumetopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni, Tuta absoluta, y Yponomeuta spp.;
- 55 del orden *Mallophaga*, por ejemplo,
Damalinae spp. y Trichodectes spp.;
- 60 del orden *Orthoptera*, por ejemplo,
Blatta spp., Blattella spp., Gryllotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Neocurtilla hexadactyla, Periplaneta spp., Scapteriscus spp, y Schistocerca spp.;
- del orden *Psocoptera*, por ejemplo
Liposcelis spp.;
- del orden *Siphonaptera*, por ejemplo,
65 Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp. y Xenopsylla cheopis;
- del orden *Thysanoptera*, por ejemplo,

Calliothrips phaseoli, Frankliniella spp., Heliothrips spp, Hercinothrips spp., Parthenothrips spp, Scirtothrips aurantii, Sericothrips variabilis, Taeniothrips spp., Thrips spp; del orden Thysanura, por ejemplo, *Lepisma saccharina*.

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

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

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

20 En un aspecto adicional, la invención también se puede referir a un método para controlar el daño a la planta y a partes de esta por nematodos fitoparásitos (nematodos endoparasíticos, semiendoparasíticos y ectoparasíticos), especialmente nematodos fitoparásitos tales como nematodos de nudo de la raíz, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, *Meloidogyne arenaria* y otras especies de *Meloidogyne*; nematodos formadores de quistes, *Globodera rostochiensis* y otras especies de *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii* y otras especies de *Heterodera*; nematodos de agallas de semillas, especies de *Anguina*; 25 Nematodos del tallo y foliares, especies de *Aphelenchoides*; nematodos de picadura, *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nematodos del pino, *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de *Bursaphelenchus*; nematodos de anillo, especies de *Criconeema*, especies de *Criconebella*, especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconeema*; nematodos del tallo y del bulbo, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otras especies de *Ditylenchus*; nematodos de punzón, especies de *Dolichodorus*; nematodos de espiral, *Helicotylenchus multicinctus* y otras especies de *Helicotylenchus*; nematodos de la vaina y envoltentes, especies de *Hemicycliophora* y especies de *Hemicriconemoides*; especies de *Hirshmanniella*; nematodos lanza, especies de *Hoploaimus*; falsos nematodos del nudo de la raíz, especies de *Nacobbus*; nematodos aguja, *Longidorus elongatus* y otras especies de *Longidorus*; nematodos alfiler, especies de *Pratylenchus*; nematodos de lesiones, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de *Pratylenchus*; 35 nematodos barrenadores, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nematodos reniformes, *Rotylenchus robustus*, *Rotylenchus reniformis* y otras especies de *Rotylenchus*; especies de *Scutellonema*; nematodos de raíz corta y gruesa, *Trichodorus primitivus* y otras especies de *Trichodorus*, especies de *Paratrichodorus*; nematodos que causan atrofia, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tylenchorhynchus*; nematodos de cítricos, especies de *Tylenchulus*; nematodos daga, especies de *Xiphinema*; y otras especies de nematodos parasitarios de plantas, tales como *Subanguina* spp., *Hypsoperine* spp., *Macroposthonia* spp., *Melinius* spp., *Punctodera* spp., y *Quinisulcius* spp.

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

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

50 Las toxinas que pueden ser expresadas por tales plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, proteínas insecticidas, por ejemplo, proteínas insecticidas de *Bacillus cereus* o *Bacillus popilliae*; o proteínas insecticidas de *Bacillus*

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

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

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

Los procedimientos para la preparación de plantas transgénicas de este tipo son generalmente conocidos por el experto en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente. Los ácidos desoxirribonucleicos de tipo CryI y su preparación se describen, por ejemplo, en los documentos WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 y WO 90/13651.

La toxina contenida en las plantas transgénicas confiere a las plantas tolerancia a los insectos dañinos. Los insectos de este tipo pueden aparecer en cualquier grupo taxonómico de insectos, pero de manera habitual se encuentran especialmente en los escarabajos (*Coleoptera*), insectos de dos alas (*Diptera*) y polillas (*Lepidoptera*).

Se conocen plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas y algunas de ellas están comercializadas. Son ejemplos de plantas de este tipo: YieldGard® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry1Ab); YieldGard Rootworm® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry3Bb1); YieldGard Plus® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry1Ab y una Cry3Bb1); Starlink® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry9C); Herculex I® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry1Fa2 y la enzima fosfinotricina *N*-acetiltransferasa (PAT) para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio); NuCOTN 33B® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard I® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard II® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac y una Cry2Ab); VipCot® (variedad de algodón que expresa una toxina Vip3A y Cry1Ab); NewLeaf® (variedad de patata que expresa una toxina Cry3A); NatureGard®, Agrisure® GT Advantage (rasgo de tolerancia al glifosato GA21), Agrisure® CB Advantage (rasgo del barrenador del maíz Bt11 (CB)) y Protecta®.

Son ejemplos adicionales de cultivos transgénicos de este tipo:

1. **Maíz Bt11** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* modificado genéticamente que se ha vuelto resistente al ataque del barrenador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) por expresión transgénica de una toxina Cry1Ab truncada. El maíz Bt11 también expresa transgénicamente la enzima PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.
2. **Maíz Bt176** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. *Zea mays* modificado genéticamente que se ha vuelto resistente al ataque del barrenador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) por expresión transgénica de una toxina Cry1Ab. El maíz Bt176 también expresa transgénicamente la enzima PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.
3. **Maíz MIR604** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Maíz que se ha vuelto resistente a los insectos por la expresión transgénica de una toxina Cry3A modificada. Esta toxina es Cry3A055, modificada mediante la inserción de una secuencia de reconocimiento de catepsina-G-proteasa. La preparación de plantas de maíz transgénicas de este tipo se describe en el documento WO 03/018810.

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

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

5 6. **Maíz 1507** de Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Bruselas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. Maíz modificado genéticamente para la expresión de la proteína Cry1F, para conseguir resistencia a determinados insectos de *Lepidoptera*, y de la proteína PAT, para conseguir tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

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

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

20 Se debe entender que el término "cultivos" también incluye plantas cultivadas que han sido transformadas de este modo mediante el uso de técnicas de ADN recombinante de tal forma que son capaces de sintetizar sustancias antipatógenas que tienen una acción selectiva, tales como, por ejemplo, las denominadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (PRP, remítase, p. ej., al documento EP-A-0 392 225). Se describen ejemplos de estas sustancias antipatógenas y de plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas sustancias antipatógenas, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 392 225, WO 95/33818 y EP-A-0 353 191. Los métodos de producir plantas transgénicas de este tipo son generalmente conocidos por el experto en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente.

30 Los cultivos también se pueden modificar para potenciar la resistencia a patógenos fúngicos (por ejemplo, *Fusarium*, *Anthraxnose* o *Phytophthora*), bacterianos (por ejemplo, *Pseudomonas*) o víricos (por ejemplo, virus del enrollamiento de la patata, virus del marchitamiento con manchas del tomate, virus del mosaico del pepino).

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

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

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

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

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

65 En una realización, el método para controlar dichas plagas comprende aplicar una cantidad eficaz como plaguicida de las composiciones de la invención a las plagas diana, a su emplazamiento, o a una superficie o sustrato para proporcionar actividad plaguicida residual eficaz en la superficie o sustrato. Dicha aplicación se puede realizar mediante brocha, rodillo, pulverización, dispersión o inmersión de la composición plaguicida de la invención. A modo

de ejemplo, el método de la invención contempla una aplicación por IRS de una superficie tal como una superficie de pared, techo o suelo, para proporcionar actividad plaguicida residual eficaz en la superficie. En otra realización, se contempla la aplicación de dichas composiciones para el control residual de plagas en un sustrato tal como un material de tela en forma de (o que puede emplearse para elaborar) mallas, ropa, ropa de cama, cortinas y tiendas de campaña.

Los sustratos, incluidos los materiales no tejidos, de tela o mallas que se van a tratar pueden estar hechos de fibras naturales tales como algodón, rafia, yute, lino, sisal, arpillera o lana, o fibras sintéticas tales como poliamida, poliéster, polipropileno, poliacrilonitrilo o similares. Los poliésteres son particularmente adecuados. Se conocen métodos de tratamiento de textiles, p. ej., los documentos WO 2008/151984, WO 2003/034823, US 5631072, WO 2005/64072, WO 2006/128870, EP 1724392, WO 2005/113886 o WO 2007/090739.

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

En el campo de la inyección de árboles/tratamiento de troncos, los compuestos de acuerdo con la presente invención son especialmente adecuados para combatir los insectos barrenadores de la madera del orden *Lepidoptera*, tal como se ha mencionado anteriormente, y del orden *Coleoptera*, especialmente para combatir los barrenadores de la madera enumerados en las siguientes tablas AA y BB:

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

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

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

Familia	Especie	Hospedador o cultivo infestado
<i>Buprestidae</i>	<i>Agrilus anxius</i>	Abedul
	<i>Agrilus politus</i>	Sauce, arce
	<i>Agrilus sayi</i>	Arrayán, helecho
	<i>Agrilus vittaticollis</i>	Manzana, pera, arándano rojo, <i>Amelanchier</i> , espino blanco
	<i>Chrysobothris femorata</i>	Manzana, albaricoque, haya, arce negundo, cereza, castaña, grosella, olmo, espino blanco, almez, nogal americano, castaño de Indias, tilo, arce, fresno de montaña, roble, pecán, peral, melocotonero, caqui, ciruelo, álamo, membrillo, ciclamor, <i>Amelanchier</i> , sicómoro, nogal, sauce
	<i>Texania campestris</i>	Tilo, haya, arce, roble, sicómoro, sauce, chopo amarillo,
<i>Cerambycidae</i>	<i>Goes pulverulentus</i>	Haya, olmo, roble rojo, roble negro, roble cereza, roble de agua, sicómoro
	<i>Goes tigrinus</i>	Roble
	<i>Neoclytus acuminatus</i>	Fresno, nogal americano, roble, nogal, abedul, haya, arce, carpe lupulino del este, cornejo, caqui, ciclamor, acebo, almez, falsa acacia, acacia de tres espinas, álamo amarillo, castaño, naranjo de Luisiana, sassafras, lila, caoba de la montaña, peral, cerezo, ciruelo, melocotonero, manzano, olmo, tilo americano, liquidámbar
	<i>Neoptychodes trilineatus</i>	Higuera, aliso, morera, sauce, <i>Celtis reticulata</i>
	<i>Oberea ocellata</i>	Zumaque, manzano, melocotonero, ciruelo, peral, grosella, mora
	<i>Oberea tripunctata</i>	Cornejo, <i>Viburnum</i> , olmo, oxidendro, arándano azul, rododendro, azaleas, laurel, álamo, sauce, mora

Familia	Especie	Hospedador o cultivo infestado
	<i>Oncideres cingulata</i>	Nogal americano, pecán, caqui, olmo, oxidendro, tilo, acacia de tres espinas, cornejo, eucalipto, roble, almez, arce, frutales
	<i>Saperda calcarata</i>	Chopo
	<i>Strophiona nitens</i>	Castaña, roble, nogal americano, nogal, abedul, arce
Scolytidae	<i>Corthylus columbianus</i>	Arce, roble, chopo amarillo, haya, arce negundo, sicómoro, abedul, tilo, castaño, olmo
	<i>Dendroctonus frontalis</i>	Pino
	<i>Dryocoetes betulae</i>	Abedul, liquidámbar, cerezo salvaje, haya, peral
	<i>Monarthrum fasciatum</i>	Roble, arce, abedul, castaño, liquidámbar, tupelo, álamo, nogal americano, mimosa, manzano, melocotonero, pino
	<i>Phloeotribus liminaris</i>	Melocotonero, cerezo, ciruelo, cerezo negro, olmo, mora, fresno de montaña
	<i>Pseudopityophthorus pruinosis</i>	Roble, haya americana, cerezo negro, ciruelo Chickasaw, castaño, arce, nogal americano, carpes, carpe lupulino
Sesiidae	<i>Paranthrene simulans</i>	Roble, castaño americano
	<i>Sannina uroceriformis</i>	Caqui
	<i>Synanthedon exitiosa</i>	Melocotonero, ciruelo, nectarino, cerezo, albaricoquero, almendro, cerezo negro
	<i>Synanthedon pictipes</i>	Melocotonero, ciruelo, cerezo, haya, cerezo negro
	<i>Synanthedon rubrofascia</i>	<i>Nyssa</i>
	<i>Synanthedon scitula</i>	Cornejo, pecán, nogal americano, roble, castaño, haya, abedul, cerezo negro, olmo, fresno de montaña, <i>Viburnum</i> , sauce, manzano, níspero, <i>Physocarpus</i> , arrayán
	<i>Vitacea polistiformis</i>	Vid

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

10 En particular, la presente invención se puede utilizar para controlar plagas de insectos que se alimentan de las raíces del césped incluidos larvas blancas (tales como *Cyclocephala* spp. (por ejemplo, gusano blanco enmascarado, *C. lurida*), *Rhizotrogus* spp. (por ejemplo, gusano blanco europeo, *R. majalis*), *Cotinus* spp. (por ejemplo, escarabajo de junio verde, *C. nitida*), *Popillia* spp. (por ejemplo, escarabajo japonés, *P. japonica*), *Phyllophaga* spp. (por ejemplo, escarabajo de mayo/junio), *Ataenius* spp. (por ejemplo, *Ataenius* del césped negro, *A. spretulus*), *Maladera* spp. (por ejemplo, escarabajo de jardín asiático, *M. castanea*) y *Tomarus* spp.), perlas del suelo (*Margarodes* spp.), grillos topo (leonados, del sur y de ala corta; *Scapteriscus* spp., *Gryllotalpa africana*) y larvas de moscas grulla (mosca grulla europea, *Tipula* spp.).

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

20 La presente invención también se puede utilizar para controlar plagas de insectos de césped que viven sobre el suelo y se alimentan de hojas de césped, incluidos chinches (tales como chinches meridionales, *Blissus insularis*), ácaro de la grama común (*Eriophyes cynodontensis*), gorgojos del pasto de rodas (*Antonina graminis*), cercopoides de dos líneas (*Prospapia bicincta*), saltahojas, gusanos cortadores (familia *Noctuidae*) y chinches verdes.

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

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

- 5 Son ejemplos de dichos parásitos:
 Del orden Anoplurida: *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp. y *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp..
 Del orden Mallophagida: *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp. y *Felicola* spp..
 10 Del orden Diptera y de los subórdenes Nematocera y Brachycera, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp.,
 15 *Lipoptena* spp. y *Melophagus* spp..
 Del orden Siphonaptera, por ejemplo, *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..
 Del orden Heteroptera, por ejemplo, *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..
 Del orden Blattaria, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica* y *Supella* spp..
 De la subclase Acaria (Acarida) y de los órdenes Meta- y Meso-stigmata, por ejemplo, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp.,
 20 *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp. y *Varroa* spp..
 De los órdenes Actiniedida (Prostigmata) y Acaridida (Astigmata), por ejemplo, *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletiella* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp.,
 25 *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp. y *Laminosioptes* spp..

Las composiciones de acuerdo con la invención también son adecuadas para la protección contra la infestación de insectos en el caso de materiales tales como madera, textiles, plásticos, adhesivos, pegamentos, pinturas, papel y cartulina, cuero, revestimientos de suelos y edificios.

- 30 Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden utilizar, por ejemplo, contra las siguientes plagas: escarabajos tales como *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinax*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus* spp., *Tryptodendron* spp., *Apato monachus*, *Bostrychus capucinus*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon* spp. y *Dinoderus minutus* y también himenópteros tales como *Sirex juvenicus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigastagnus* y *Urocerus digur* y termitas tales como *Kaloterms flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis* y *Coptotermes formosanus* y tisanuros tales como *Lepisma saccharina*.

- 40 Por lo tanto, la invención también se refiere a composiciones plaguicidas tales como concentrados emulsionables, concentrados en suspensión, microemulsiones, aceites dispersables, soluciones que se pueden diluir o pulverizar directamente, pastas untables, emulsiones diluidas, polvos solubles, polvos dispersables, polvos humectables, polvos finos, gránulos o encapsulaciones en sustancias poliméricas que comprenden, al menos, uno de los principios activos de acuerdo con la invención y que se seleccionarán de modo que se ajusten a los objetivos previstos y las circunstancias predominantes.

- 50 En estas composiciones, el principio activo se emplea en forma pura, un principio activo sólido, por ejemplo, con un tamaño de partícula específico o, preferentemente, junto con, al menos, uno de los auxiliares utilizados de manera convencional en la técnica de la formulación tales como diluyentes, por ejemplo, disolventes o portadores sólidos, o tales como compuestos tensioactivos (surfactantes).

- 55 Son ejemplos de disolventes adecuados: hidrocarburos aromáticos no hidrogenados o parcialmente hidrogenados, preferentemente las fracciones de C₈ a C₁₂ de alquilbencenos, tales como mezclas de xileno, naftalenos alquilados o tetrahidronaftaleno, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como parafinas o ciclohexano, alcoholes tales como etanol, propanol o butanol, glicoles y sus éteres y ésteres tales como propilenglicol, éter dipropilenglicólico, etilenglicol o éter monoetilglicólico o éter monoetilglicólico del etilenglicol, cetonas, tales como ciclohexanona, isoforona o alcohol diacetónico, disolventes muy polares, tales como *N*-metilpirrolid-2-ona, sulfóxido de dimetilo o *N,N*-dimetilformamida, agua, aceites vegetales epoxidados o no epoxidados, tales como aceites de colza, ricino, coco o soja y silicona epoxidados o no epoxidados.

- 60 Los soportes sólidos que se utilizan, por ejemplo, para polvos finos y polvos dispersables son, por regla general, minerales naturales triturados tales como calcita, talco, caolín, montmorillonita o atapulgita. Para mejorar las propiedades físicas, también es posible añadir sílices sumamente dispersas o polímeros absorbentes sumamente dispersos. Los soportes adsorbentes adecuados para gránulos son los tipos porosos, tales como piedra pómez, arena de ladrillo, sepiolita o bentonita, y materiales de soporte no absorbentes adecuados son calcita o arena. Además, se

puede utilizar un gran número de materiales granulados de naturaleza inorgánica u orgánica, en particular dolomita o residuos vegetales pulverizados.

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

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

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

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

50 Por regla general, las composiciones comprenden de un 0,1 a un 99%, especialmente de un 0,1 a un 95% del principio activo y de un 1 a un 99,9%, especialmente de un 5 a un 99,9%, de al menos un adyuvante sólido o líquido, siendo posible por regla general que de un 0 a un 25%, especialmente de un 0,1 a un 20% de la composición corresponda a surfactantes (el % en cada caso significa porcentaje en peso). Si bien se suelen preferir las composiciones concentradas para artículos comerciales, el usuario final, por regla general, emplea composiciones diluidas que tienen concentraciones sustancialmente más bajas del principio activo.

55 Habitualmente, una formulación de premezcla para la aplicación foliar comprende de un 0,1 a un 99,9%, especialmente de un 1 a un 95%, de los ingredientes deseados y de un 99,9 a un 0,1%, especialmente de un 99 a un 5%, de un adyuvante sólido o líquido (incluido, por ejemplo, un disolvente tal como el agua), donde los auxiliares pueden ser un surfactante en una cantidad de un 0 a un 50%, especialmente de un 0,5 a un 40%, en función de la formulación de premezcla.

60 Normalmente, una formulación de mezcla en tanque para una aplicación para el tratamiento de semillas comprende de un 0,25 a un 80%, especialmente de un 1 a un 75%, de los ingredientes deseados y de un 99,75 a un 20%, especialmente de un 99 a un 25%, de auxiliares sólidos o líquidos (incluido, por ejemplo, un disolvente tal como el agua), donde los auxiliares pueden ser un surfactante en una cantidad de un 0 a un 40%, especialmente de un 0,5 a un 30%, en función de la formulación de mezcla en tanque.

Normalmente, una formulación de premezcla para una aplicación para el tratamiento de semillas comprende de un 0,5 a un 99,9%, especialmente de un 1 a un 95%, de los ingredientes deseados y de un 99,5 a un 0.1%, especialmente de un 99 a un 5%, de un adyuvante sólido o líquido (incluido, por ejemplo, un disolvente tal como el agua), donde los auxiliares pueden ser un surfactante en una cantidad de un 0 a un 50%, especialmente de un 0,5 a un 40%, en función de la formulación de premezcla.

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

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

En general, las composiciones de premezcla de la invención contienen de un 0,5 a un 99,9, especialmente de un 1 a un 95, convenientemente de un 1 a un 50%, en masa de los ingredientes deseados y de un 99,5 a un 0,1, especialmente de un 99 a un 5%, en masa de un adyuvante sólido o líquido (incluido, por ejemplo, un disolvente tal como el agua), donde los auxiliares (o adyuvantes) pueden ser un surfactante en una cantidad de un 0 a un 50, especialmente de un 0,5 a un 40%, en masa, en función de la masa de la formulación de premezcla.

Son ejemplos de los tipos de formulación foliar para las composiciones de premezcla:

- GR: Gránulos
- PH: polvos humectables
- GD: gránulos dispersables en agua (polvos)
- GS: gránulos solubles en agua
- CS: concentrados solubles
- CE: concentrado emulsionable
- EAg: emulsiones, aceite en agua
- ME: microemulsión
- CS: concentrado en suspensión acuoso
- SC: suspensión en cápsula acuosa
- CAC: concentrado en suspensión de base oleosa, y
- SE: suspo-emulsión acuosa.

Mientras que los ejemplos de tipos de formulación para el tratamiento de semillas para las composiciones de premezcla son:

- PH: polvos humectables para la suspensión espesa para el tratamiento de semillas
- SL: solución para el tratamiento de semillas
- ES: emulsiones para el tratamiento de semillas
- FS: concentrado en suspensión para el tratamiento de semillas
- GAg: gránulos dispersables en agua, y
- SC: suspensión en cápsula acuosa.

Son ejemplos de tipos de formulación adecuados para las composiciones de mezcla en tanque las soluciones, suspensiones, emulsiones diluidas o una mezcla de estas, y polvos finos.

Las composiciones preferidas están compuestas, en particular, según se indica a continuación (% = porcentaje en peso):

Concentrados emulsionables:

- principio activo: de un 1 a un 95%, preferentemente de un 5 a un 20%
- surfactante: de un 1 a un 30%, preferentemente de un 10 a un 20%
- disolvente: de un 5 a un 98%, preferentemente de un 70 a un 85%

Polvos finos:

- principio activo: de un 0,1 a un 10%, preferentemente de un 0,1 a un 1%
- soporte sólido: de un 99,9 a un 90%, preferentemente de un 99,9 a un 99%

Concentrados en suspensión:

- principio activo: de un 5 a un 75%, preferentemente de un 10 a un 50%
- agua: de un 94 a un 24%, preferentemente de un 88 a un 30%
- surfactante: de un 1 a un 40%, preferentemente de un 2 a un 30%

Polvos humectables:

principio activo: de un 0,5 a un 90%, preferentemente de un 1 a un 80%
 surfactante: de un 0,5 a un 20%, preferentemente de un 1 a un 15%
 portador sólido: de un 5 a un 99%, preferentemente de un 15 a un 98%

5

Granulados:

principio activo: de un 0,5 a un 30%, preferentemente de un 3 a un 15%
 portador sólido: de un 99,5 a un 70%, preferentemente de un 97 a un 85%

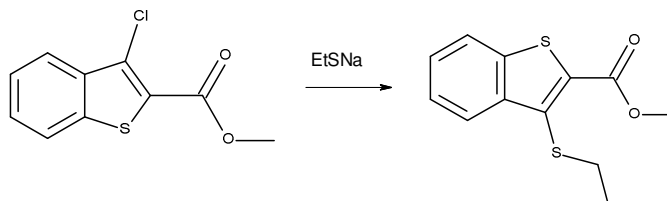
Ejemplos de preparación:

"P.f." significa punto de fusión en °C. Los radicales libres representan grupos metilo. Las medidas de ¹H y ¹⁹F RMN se registraron en espectrómetros Bruker de 400 MHz o 300 MHz, los desplazamientos químicos se dan en ppm respecto a un patrón de TMS. Los espectros se miden en disolventes deuterados según se indica.

Métodos LCMS:**Método A (SQD13):**

Los espectros se registraron en un espectrómetro de masas de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo único SQD) equipado con una fuente de electropulverización (polaridad: iones positivos o negativos, capilar: 3,00 kV, intervalo del cono: 30-60 V, extractor: 2,00 V, temperatura de la fuente: 150 °C, temperatura de desolvatación: 350 °C, flujo del gas del cono: 0 L/h, flujo del gas de desolvatación: 650 L/h, intervalo de masas: de 100 a 900 Da) y un Acquity UPLC de Waters: bomba binaria, compartimiento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Desgasificador de disolvente, bomba binaria, compartimiento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Columna: Waters UPLC HSS T3, 1,8 μm, 30 x 2,1 mm, temp: 60 °C, intervalo de longitudes de onda del DAD (nm): De 210 a 500, gradiente de disolvente: A = agua + 5% de MeOH + 0,05% de HCOOH, B= Acetonitrilo + 0,05% de HCOOH: gradiente: 0 min 0% de B, 100% de A; 1,2-1,5 min 100% B; flujo (mL/min) 0,85.

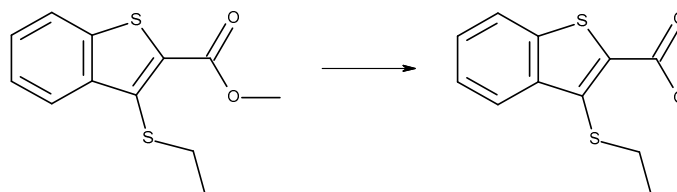
25

Síntesis:**Intermedio 1: Síntesis del ácido 3-etilsulfanilbenzotiofeno-2-carboxílico****Paso A: 3-etilsulfanilbenzotiofeno-2-carboxilato de metilo:**

30

A una solución agitada de 3-clorobenzotiofeno-2-carboxilato de metilo (comercializado, 1 g) en *N,N*-dimetilformamida (8,61 mL) se añadió etanotiolato de sodio (0,506 g, 1 eq.). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. A continuación, se añadieron 0,25 eq. de etanotiolato de sodio. La reacción se controló por TLC. Después de agotar el material de partida, la mezcla de reacción se diluyó con agua y se extrajo con acetato de etilo (2 X). Las fases orgánicas se combinaron y se secaron con Na₂SO₄. Se filtraron, concentraron y purificaron mediante cromatografía en columna utilizando ciclohexano-acetato de etilo para obtener el compuesto deseado (0,92 g; Rendimiento = 85%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8,20 (m, 1H), 7,82(m, 1H), 7,48 (m, 2H), 3,97 (s, 3H), 3,04(c, 2H), 1,20 (t, 3H).

35

Paso B: Ácido 3-etilsulfanilbenzotiofeno-2-carboxílico

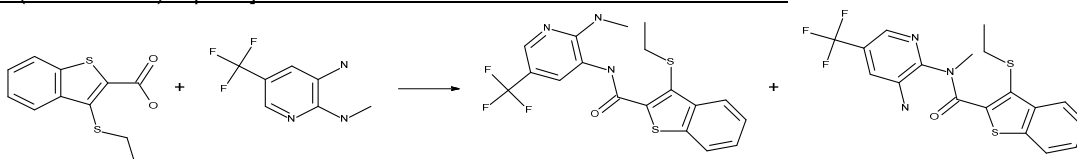
40

A una solución agitada de 3-etilsulfanilbenzotiofeno-2-carboxilato de metilo (0,9 g) en una mezcla de THF (14,3 mL) y agua (3,57 mL) se añadió hidróxido de litio monohidratado (1,1 eq., 0,094 g) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente. La reacción se controló por TLC. Después de agotar el material de partida, la mezcla de reacción se acidificó con cloruro de hidrógeno (1 N) y se extrajo con acetato de etilo (2). Las fases orgánicas se combinaron y se secaron con Na₂SO₄. Se filtraron, concentraron a presión reducida para obtener el sólido crudo, que se utilizó sin una purificación en el siguiente paso (804 mg, Rendimiento de un 94,62%). ¹H RMN (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 8,10 (m, 2H), 7,57 (m, 2H), 3,04 (c, 2H), 1,10 (t, 3H).

45

Ejemplo A1 y A2: Preparación de 2-(3-etilsulfonilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo [4,5-*b*] piridina (A2, 1.002) y 2-(3-etilsulfanilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazof[4,5-*b*]piridina (A1, 1.001):

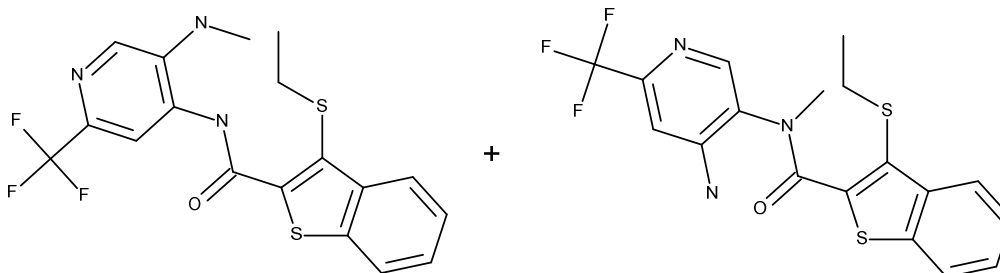
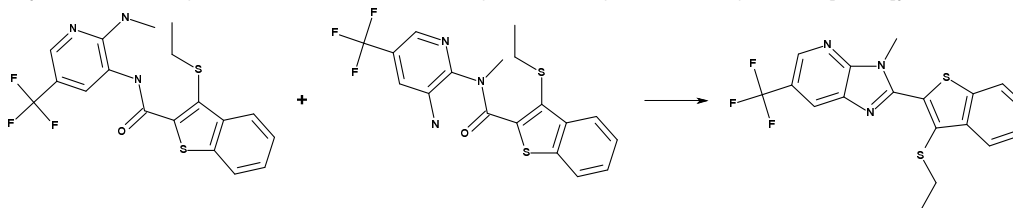
50

Paso A: Preparación de 3-etilsulfanil-*N*-[2-(metilamino)-5-(trifluorometil)-3-piridil]benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[3-amino-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-etilsulfanil-*N*-metilbenzotiofeno-2-carboxamida:

5 A una suspensión de ácido 3-etilsulfanilbenzotiofeno-2-carboxílico (Intermedio 1, 0,26 g) en diclorometano (2 mL) se añadió una gota de *N,N*-dimetilformamida, seguida por cloruro de oxalilo (2,5 eq., 0,2177 mL, 0,317 g). Después de que acabara la producción de gas, la mezcla de reacción estaba en forma de una solución amarilla pálida. Esta última se evaporó a presión reducida con una temperatura de baño de 60 °C. El residuo formó cristales rojo oscuro de cloruro de 5-bromo-3-etilsulfanilpiridin-2-carbonilo y el residuo se redisolvió en 6 mL de THF.

10 A una solución de *N*2-metil-5-(trifluorometil)piridino-2,3-diamina (comercializada: CAS 172648-55-4, 187 mg) en acetato de etilo (2 mL) se añadió *N,N*-dietiletanamina (2,5 eq., 0,344 mL, 0,25 g), a continuación la solución resultante se enfrió con un baño de hielo antes de añadir lentamente la solución anterior de cloruro de acilo. La mezcla resultante se agitó durante 2 horas a 0 °C. La solución se neutralizó mediante la adición de una solución saturada acuosa de bicarbonato de sodio y el producto se extrajo dos veces con acetato de etilo. La solución orgánica se secó con sulfato de sodio y se evaporó a presión reducida para generar el producto crudo. Se obtuvo una mezcla de 3-etilsulfanil-*N*-[2-(metilamino)-5-(trifluorometil)-3-piridil]benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[3-amino-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-etilsulfanil-*N*-metilbenzotiofeno-2-carboxamida después de cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con acetato de etilo/ciclohexano, y se utilizó sin una purificación adicional. LC-MS (Método A): RT 1,16 (412, MH⁺)

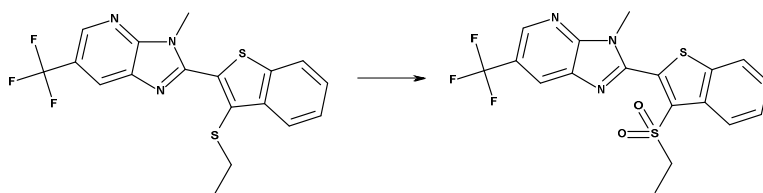
20 Se sintetizó una mezcla de 3-etilsulfanil-*N*-[5-(metilamino)-2-(trifluorometil)-4-piridil]benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[4-amino-6-(trifluorometil)-3-piridil]-3-etilsulfanil-*N*-metilbenzotiofeno-2-carboxamida (tal como se describe en el siguiente esquema) utilizando el mismo protocolo y *N*-3-metil-6-(trifluorometil)piridino-3,4-diamina como material de partida (preparado tal como se describe en el documento WO15000715). LC-MS (Método A): RT 0,99 (412, MH⁺)

**Paso B:** Preparación de 2-(3-etilsulfanilbenzotiofeno-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina **A1**:

30 Una mezcla de 3-etilsulfanil-*N*-[2-(metilamino)-5-(trifluorometil)-3-piridil]benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[3-amino-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-etilsulfanil-*N*-metilbenzotiofeno-2-carboxamida (0,23 g) en ácido acético (2,5 mL) se calentó hasta 150 °C durante 30 minutos en un microondas. La reacción se controló por TLC. Después de agotar el material de partida, la mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo y se lavó con agua. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄. Se filtró, concentró y purificó mediante cromatografía en columna utilizando ciclohexano-acetato de etilo para propocionar el compuesto deseado con un sólido blanco (112 mg; Rendimiento = 58,6%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8,75 (s, 1H), 8,36 (s, 1H), 8,13 (d, 1H), 7,94(d,1H), 7,54(m, 2H), 3,94 (s, 3H), 2,68 (c, 2H), 1,04 (t, 3H).

35 El compuesto 2-(3-etilsulfanilbenzotiofeno-2-il)-1-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*c*]piridina **B1** (2.001), se sintetizó utilizando el mismo procedimiento y como material de partida una mezcla de 3-etilsulfanil-*N*-[5-(metilamino)-2-(trifluorometil)-4-piridil]benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[4-amino-6-(trifluorometil)-3-piridil]-3-etilsulfanil-*N*-metilbenzotiofeno-2-carboxamida preparada anteriormente.

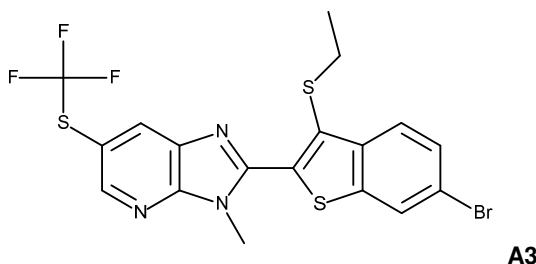
Paso C: Preparación de 2-(3-etilsulfonilbenzotiofeno-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina **A2**:



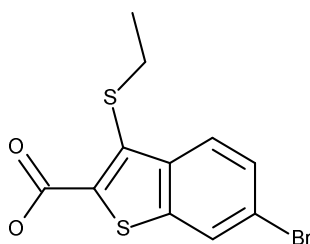
5 A una solución agitada del compuesto 2-(3-etilsulfanilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina (A1, 1.001, 0.112 g) en CH₂Cl₂ (12 mL) se añadió *m*-CPBA (2,3 eq., 0,1614 g) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó después durante 1 hora. La reacción se controló por TLC. Después de agotar el de partida, la mezcla de reacción se desactivó con Na₂S₂O₃, NaHCO₃ saturados y se extrajo con CH₂Cl₂ (2 X). La fase de CH₂Cl₂ se secó con Na₂SO₄. Se filtró, concentró y el crudo purificó mediante cromatografía en columna utilizando ciclohexano-acetato de etilo para proporcionar el compuesto deseado con un sólido blanco (41 mg; Rendimiento = 34%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 8,78 (s, 1H), 8,52 (d, 1H), 8,34 (s, 1H), 7,98(d,1H), 7,64(m, 2H), 3,88 (s, 3H), 3,34 (c, 2H), 1,28 (t, 3H).

15 Se sintetizó 2-(3-etilsulfonilbenzotiofen-2-il)-1-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*c*]piridina **B2** (2.002) utilizando el mismo procedimiento y, como material de partida, el Compuesto 2-(3-etilsulfanilbenzotiofen-2-il)-1-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*c*]piridina **B1** (2.001) preparada anteriormente. LC-MS (Método A) RT 1,11 394,5 (MH⁺).

Ejemplo A3: 2-(6-Bromo-3-etilsulfanilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)imidazo[4,5-*b*]piridina **A3**:

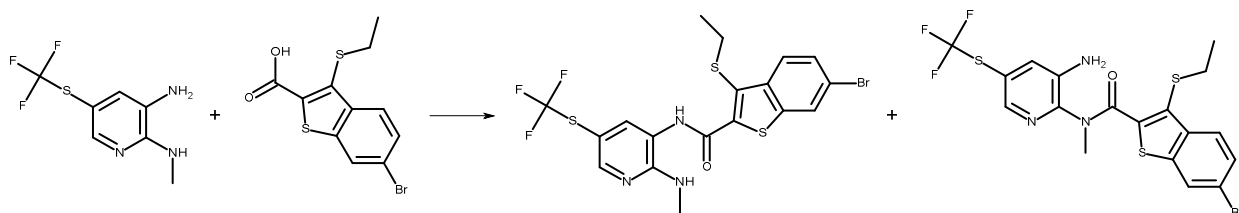


20 **Paso A:** Ácido 6-bromo-3-etilsulfanilbenzotiofeno-2-carboxílico:



25 A una solución agitada de ácido 6-bromo-3-clorobenzotiofeno-2-carboxílico (comercializado, 7.3 g) en *N,N*-dimetilformamida (50 mL) se añadió etanotiolato de sodio (2 eq.). La mezcla de reacción se agitó a 100 °C durante 1,5 horas. La reacción se controló por TLC. Después de agotar el material de partida, la mezcla de reacción se diluyó con agua y se extrajo con acetato de etilo (2 X). Las fases orgánicas se combinaron y se secaron con sulfato de sodio, se filtraron, se concentraron y se purificaron mediante cromatografía en columna utilizando ciclohexano-acetato de etilo para proporcionar el compuesto deseado (0,92 g; Rendimiento = 39%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,29 (t, 3 H), 3,01 (c, 2 H), 7,66 (dd, 1 H), 7,96 (d, 1 H), 8,11 (d, 1 H).

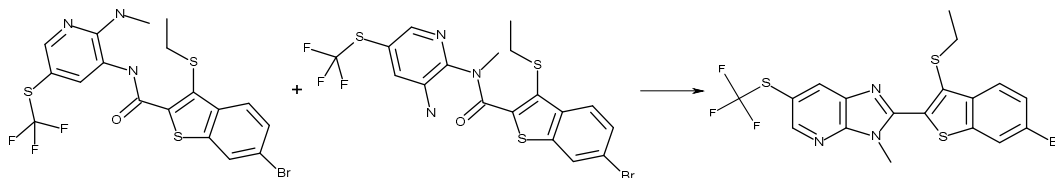
30 **Paso B:** 6-Bromo-3-etilsulfanil-*N*-[2-(metilamino)-5-(trifluorometilsulfanil)-3-piridil]benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[3-amino-5-(trifluorometilsulfanil)-2-piridil]-6-bromo-3-etilsulfanil-*N*-metilbenzotiofeno-2-carboxamida



A una suspensión de ácido 6-bromo-3-etilsulfanilbenzotiofeno-2-carboxílico (preparado en el Paso A, 213 mg) en diclorometano (5 mL) se añadió una gota de *N,N*-dimetilformamida, seguida de cloruro de oxalilo (2,5 eq., 0,107 mL). Después de que acabara la producción de gas, la mezcla de reacción estaba en forma de una solución amarilla pálida. Esta última se evaporó a presión reducida con una temperatura de baño de 60 °C. El residuo formó cristales rojo oscuro de cloruro 5-bromo-5-bromo-3-etilsulfanilbenzotiofeno-2-carboxílico y el residuo se redisolvió en 6 mL de THF.

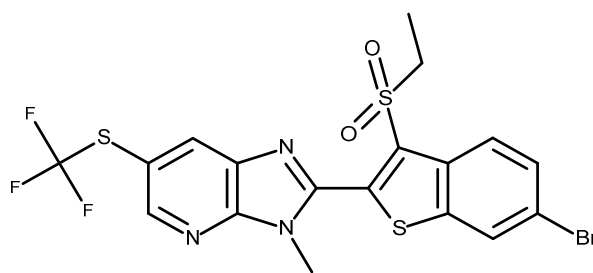
A una solución de *N*2-metil-5-(trifluorometilsulfanil)piridino-2,3-diamina (comercializada, CAS 1383840-73-0, 150 mg) en acetato de etilo (2 mL) se añadió *N,N*-dietiletanamina (2,5 eq., 0,237 mL), a continuación la solución resultante se enfrió con un baño de hielo antes de añadir lentamente la solución anterior de cloruro de acilo. La mezcla resultante se agitó 1 hora a temperatura ambiente. La solución se neutralizó mediante la adición de una solución saturada acuosa de bicarbonato de sodio y el producto se extrajo dos veces con acetato de etilo. La solución orgánica se secó con sulfato de sodio y se evaporó a presión reducida para generar el producto crudo. Se obtuvo una mezcla de 6-bromo-3-etilsulfanil-*N*-[2-(metilamino)-5-(trifluorometilsulfanil)-3-piridil]benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[3-amino-5-(trifluorometilsulfanil)-2-piridil]-6-bromo-3-etilsulfanil-*N*-metilbenzotiofeno-2-carboxamida después de cromatografía en columna de gel de sílice, eluyendo con acetato de etilo/ciclohexano, y se utilizó sin una purificación adicional. LC-MS (Método A): RT 1,32 522 (M+H⁺), 524 (M+H⁺).

Paso C: 2-(6-Bromo-3-etilsulfanilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina A3:



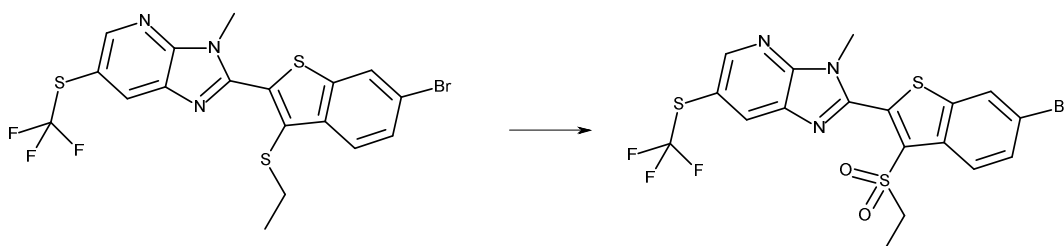
Una mezcla de 6-bromo-3-etilsulfanil-*N*-[2-(metilamino)-5-(trifluorometilsulfanil)-3-piridil]benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[3-amino-5-(trifluorometilsulfanil)-2-piridil]-6-bromo-3-etilsulfanil-*N*-metilbenzotiofeno-2-carboxamida (0,32 g) en ácido acético (4 mL) se calentó hasta 150 °C durante 30 minutos en un microondas. La reacción se controló por TLC. Después de agotar el material de partida, la mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo y se lavó con agua. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄. Se filtró, concentró y purificó mediante cromatografía en columna utilizando ciclohexano-acetato de etilo para proporcionar el Ejemplo A3 con un sólido blanco (310 mg; Rendimiento = 100%). H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,04 (t, 3 H), 2,68 (c, 2 H), 3,93 (s, 3 H) 7,66 (dd, 1 H), 7,98 (d, 1 H), 8,09 (d, 1 H), 8,43 (d, 1 H), 8,70 (d, 1 H). LC-MS (Método A): RT 1,37 (506, MH⁺).

Ejemplo A4: 2-(6-Bromo-3-etilsulfonilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina:



A4

Paso A: Preparación de 2-(6-bromo-3-etilsulfonilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)imidazo[4,5-*b*]piridina A4:

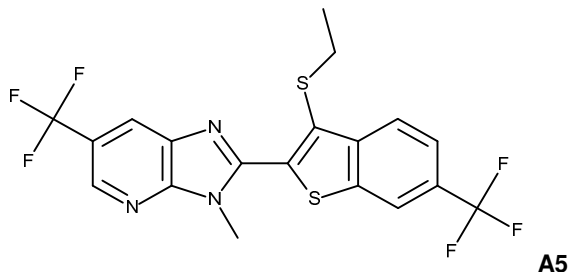


A una solución agitada del compuesto 2-(6-bromo-3-etilsulfanilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)imidazo[4,5-*b*]piridina (Ejemplo A3, 310 mg) en CH₂Cl₂ (20 mL) was added *m*-CPBA (2,05 eq., 290 mg) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó después durante 1 hora. La reacción se controló por TLC. Después de agotar el de partida, la mezcla de reacción se desactivó con Na₂S₂O₃, NaHCO₃ saturados y se

extraído con CH_2Cl_2 (2 x). Las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio, se filtraron, se concentraron y el producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna utilizando ciclohexano-acetato de etilo para proporcionar el compuesto deseado como un sólido blanco (310 mg; Rendimiento = 94%). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 1,30 (t, 4 H), 3,34 (c, 2 H), 3,86 (s, 3 H), 7,75 (dd, 1 H), 8,15 (d, 1 H), 8,40 (m, 2 H), 8,71 (d, 1 H).

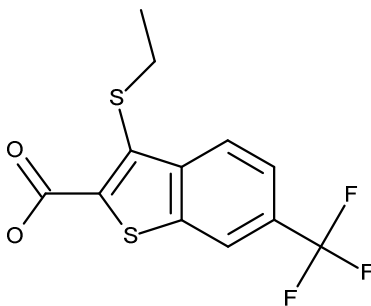
5

Ejemplo A5: 2-[3-Etilsulfanil-6-(trifluorometil)benzotiofen-2-il]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-b]piridina:



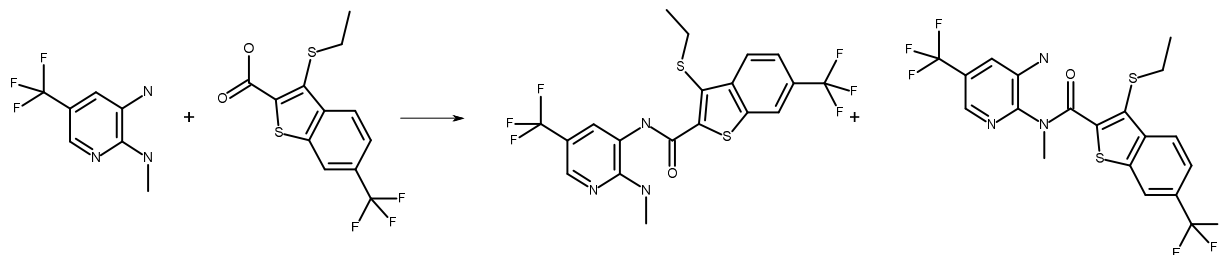
A5

Paso A: Síntesis del ácido 3-etilsulfanil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxílico



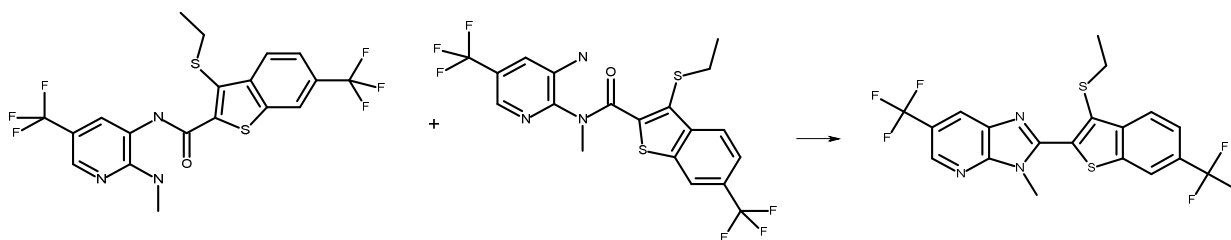
10 A una solución agitada de ácido 3-cloro-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxílico (comercializado, 10 g) en *N,N*-dimetilformamida (71 mL) se añadió etanotiolato de sodio (3,6 eq., 12,13 g). La mezcla de reacción se agitó a 100 °C durante 4 horas. La reacción se controló por TLC. Después de agotar el material de partida, la mezcla de reacción se diluyó con agua y se extrajo con acetato de etilo (2 X). Las fases orgánicas se combinaron y se secaron con Na_2SO_4 , se filtraron, se concentraron y el producto crudo se purificó mediante cromatografía en columna utilizando ciclohexano-acetato de etilo para proporcionar el compuesto deseado (4,21 g; Rendimiento = 38%). ^1H RMN (400 MHz, DMSO) δ ppm 1,08 (t, 3 H), 3 (m, 2 H), 7,84 (dd, 1 H), 7,96 (s, 1 H), 8,3 (m, 1 H), 8,64 (s, 1 H), 13,95 (s, 1 H). LC-MS (Método A): RT 1,08 (307, MH+).

20 **Paso B:** 3-Etinsulfanil-*N*-[2-(metilamino)-5-(trifluorometil)-3-piridil]-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[3-amino-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-etilsulfanil-*N*-metil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxamida.



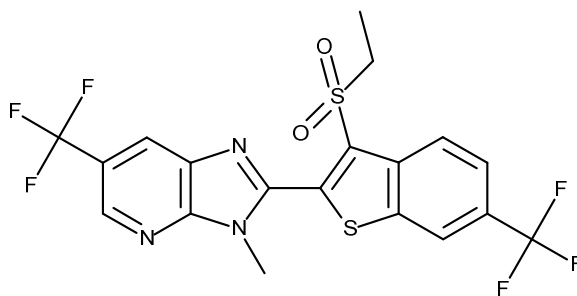
25 Preparadas a partir de *N*2-metil-5-(trifluorometilsulfanil)piridino-2,3-diamina (comercializada: Cas: 172648-55-4) y ácido 3-etilsulfanil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxílico, utilizando un protocolo similar al descrito en el **Ejemplo A3, Paso B**. LC-MS (Método A) RT 1,26, 478 (MH-) 481 (MH+).

Paso C, Ejemplo A5: Preparación de 2-(6-bromo-3-etilsulfonilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)imidazo[4,5-b]piridina **A5**:



Preparada a partir de 3-etilsulfanil-*N*-[2-(metilamino)-5-(trifluorometil)-3-piridil]-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[3-amino-5-(trifluorometil)-2-piridil]-3-etilsulfanil-*N*-metil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxamida, utilizando un protocolo similar al descrito en el **Ejemplo A3 (paso C)**. LC-MS (Método A) RT 1,31, 462 (MH⁻). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,05 (t, 3 H), 2,69 (c, 2 H), 3,96 (s, 3 H), 7,80 (m, 1 H), 8,27 (m, 2 H), 8,38 (m, 1 H), 8,79 (m, 1 H).

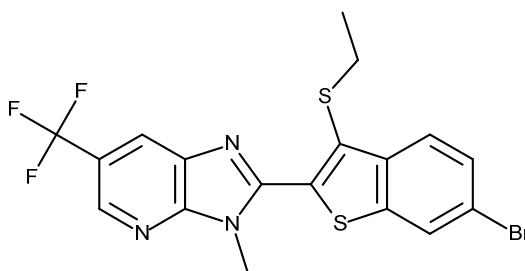
Ejemplo A6: 2-[3-Etilsulfonil-6-(trifluorometil)benzotiofen-2-il]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina.



A6

Preparada a partir del **Ejemplo A5**, utilizando un protocolo similar al descrito en el **Ejemplo A4 (Paso A)**. LC-MS (Método A) RT 1,13, 492 (MH⁻) 495 (MH⁺). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,32 (t, 3 H), 3,38 (c, 2 H), 3,89 (s, 3 H), 7,88 (m, 1 H), 8,30 (s, 1 H), 8,35 (m, 1 H) 8,68 (m, 1 H), 8,78 (m, 1 H).

Ejemplo A7: 2-(6-Bromo-3-etilsulfanilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina:

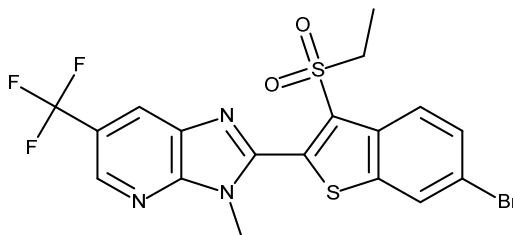


A7

Preparada a partir de *N*2-metil-5-(trifluorometilsulfanil)piridino-2,3-diamina (comercializada: Cas: 172648-55-4) y ácido 6-bromo-3-etilsulfanilbenzotiofeno-2-carboxílico (**Ejemplo A3**, paso A), utilizando un protocolo similar al descrito en el **Ejemplo A3, Paso B** y después **Paso C**.

LC-MS (Método A) RT 1,34, 474 (MH⁺). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,03 (t, 3 H), 2,67 (c, 2 H), 3,94 (m, 3 H), 7,62 - 7,69 (m, 1 H), 7,99 (d, 1 H), 8,08 (m, 1 H), 8,36 (d, 1 H), 8,76 (d, 1 H).

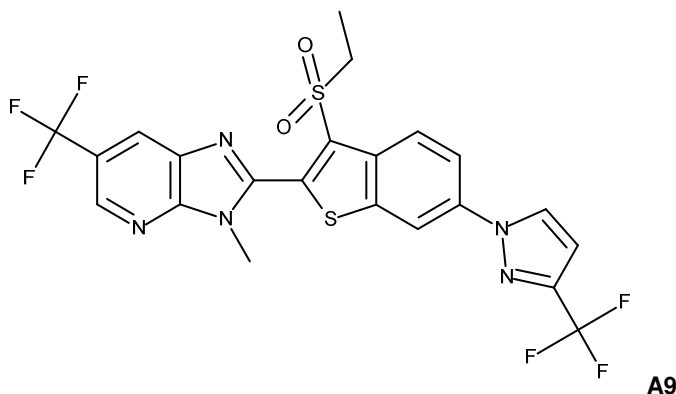
Ejemplo A8: 2-(6-Bromo-3-etilsulfonilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina:



A8

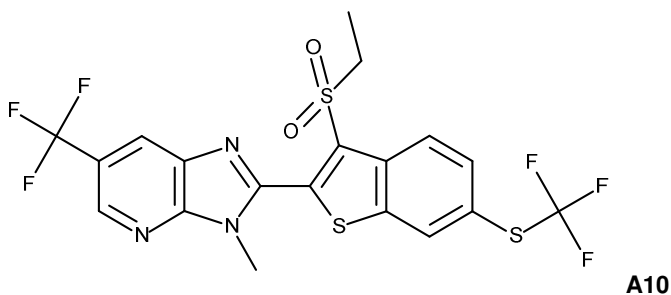
Preparada a partir de 2-(6-bromo-3-etilsulfonilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina **A7**, utilizando un protocolo similar al descrito para el **Ejemplo A4 (Paso A)**. LC-MS (Método A) RT 1,17, 506 (MH⁺). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,30 (t, 3 H), 3,34 (c, 2 H), 3,88 (s, 3 H), 7,75 (dd, 1 H) 8,15 (d, 1 H), 8,34 (d, 1 H), 8,41 (d, 1 H), 8,78 (d,1 H).

5 **Ejemplo A9:** 2-[3-Etilsulfonil-6-[3-(trifluorometil)pirazol-1-il]benzotiofen-2-il]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina **A9**:

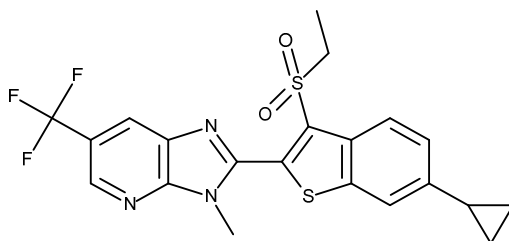


10 Una solución de 2-(6-bromo-3-etilsulfonilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina **A8** (0,200 g, 0,4 mmol), 3-(trifluorometil)-1*H*-pirazol (0,125 g, 0,912 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (5 mL) se desgasificó durante 5 min con argón, a continuación se añadieron yoduro de cobre(I) (0,0152 g, 0,079 mmol), *N,N*-dimetiletilenodiamina (0,0171 mL, 0,159 mmol) y carbonato de potasio (0,0443 g, 0,317 mmol). La mezcla se agitó durante toda la noche a 120 °C y la reacción se controló mediante LC/MS. Se añadió agua y la solución y la fase acuosa se extrajeron 3 veces con acetato de etilo. La fase orgánica combinada se lavó 3 veces con agua, se secó con sulfato de sodio, se filtró y se evaporó al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía combiflash, utilizando un gradiente de ciclohexano/acetato de etilo para proporcionar, después de la precipitación en ciclohexano, el compuesto del título (0,018 g). LC-MS (Método A) RT 1,18, 561 (MH⁺). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,33 (t, 3 H) 3,39 (c, 2 H) 3,91 (s, 3 H) 6,83 (d, 1 H), 7,95 (dd, 1 H) 8,12 (d, 1 H) 8,35 (d,1 H), 8,46 (d,1H), 8,66 (d, 1 H) 8,79 (d, 1 H).

20 **Ejemplo A10:** Preparación de 2-[3-etilsulfonil-6-(trifluorometilsulfanil)benzotiofen-2-il]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina **A10**:

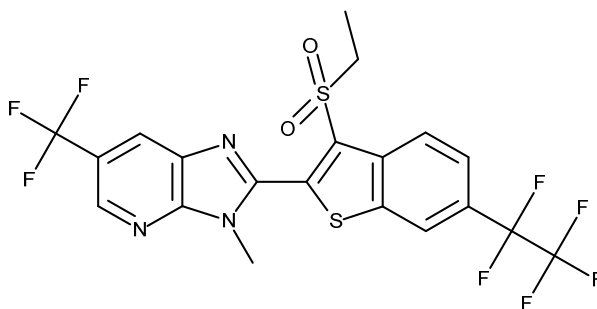


25 Una solución de 2-(6-bromo-3-etilsulfonilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina **A8** (0,200 g, 0,397 mmol) en acetonitrilo (4,72 g, 6 mL, 115 mmol) se gasificó con argón durante 30 min. A continuación, se añadió (bpy)CuSCF₃ (0,384 g, 1,19 mmol) y la solución marrón oscuro se calentó a reflujo durante 20 horas (conversión de un 5% según LC/MS). Se añadieron 6 equivalentes más de (bpy)CuSCF₃ y la reacción se calentó a reflujo durante el fin de semana. Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara hasta la TA, se diluyó con acetato de etilo y se filtró a través de Hyflo para eliminar el residuo insoluble. El filtrado se concentró al vacío y el residuo se purificó mediante cromatografía flash para proporcionar 2-[3-etilsulfonil-6-(trifluorometilsulfanil)benzotiofen-2-il]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina (0,07 g, 33,6% de Rendimiento). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,32 (t, 3 H), 3,37 (c, 2 H), 3,89 (s, 3 H), 7,90 (m, 1 H), 8,30 (m, 2 H), 8,60 (d, 1 H), 8,79 (s, 1 H).

Ejemplo A11: Preparación de 2-(6-ciclopropil-3-etilsulfonilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina **A11****A11**

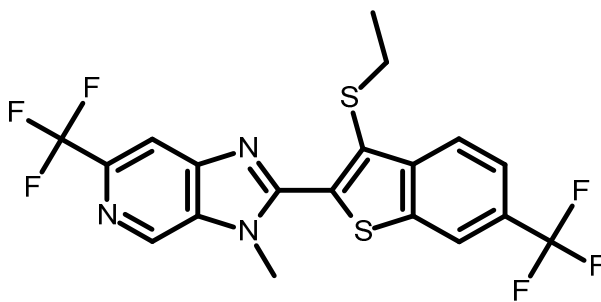
5 A una solución de 2-(6-bromo-3-etilsulfonilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina **A8** (0,200 g, 0,397 mmol) en una mezcla de tolueno (3 mL, 28,1 mmol) y agua (3 mL, 166,5 mmol) se añadió ácido ciclopropilborónico (0,128 g, 1,43 mmol, 3,60), tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (0,0459 g, 0,04 mmol) y fosfato de potasio tribásico (0,521 g, 0,203 mL, 2,38 mmol). La mezcla se calentó a reflujo después durante 4 horas. Después de una conversión total, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo y agua, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio, se filtró y se evaporó al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía combiflash para proporcionar **A11** (0,09 g, 0,19 mmol, 48,8% de Rendimiento). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 0,82 - 0,88 (m, 2 H), 1,09 - 1,17 (m, 2 H), 1,28 (t, 4 H), 2,04 - 2,14 (m, 1 H), 3,32 (c, 2 H), 3,87 (s, 3 H), 7,33 (dd, 1 H), 7,67 (d, 1 H), 8,33 (d, 1 H), 8,37 (d, 1 H), 8,76 (d, 1 H). LC-MS (Método A) RT 1,22, 466 (MH⁺).

15 **Ejemplo A12:** Preparación de 2-[3-etilsulfonil-6-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)benzotiofen-2-il]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina **A12**.

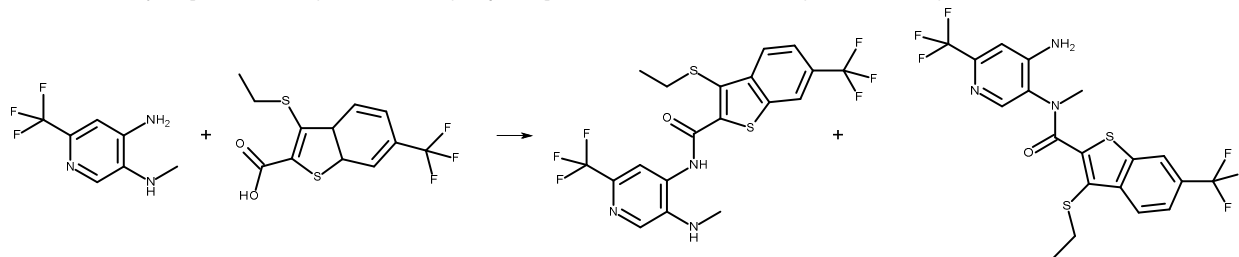
**A12**

20 En un vial para microondas purgado con argón, se disolvió 2-(6-bromo-3-etilsulfonilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*b*]piridina **A8** (0,200 g, 0,397 mmol) en *N*-metil-2-pirrolidona (3 mL) y Pentafluoroethylator (0,303 g, 0,793 mmol). El vial se colocó en un reactor de microondas a 90 °C durante 2 horas. Después de una conversión total, se añadieron agua y acetato de etilo a la mezcla, y a continuación la fase orgánica se secó con sulfato de magnesio y se concentró al vacío. El residuo se purificó mediante cromatografía combiflash para proporcionar **A12** (0,034 g, 0,06257 mmol, 15,8% de Rendimiento).

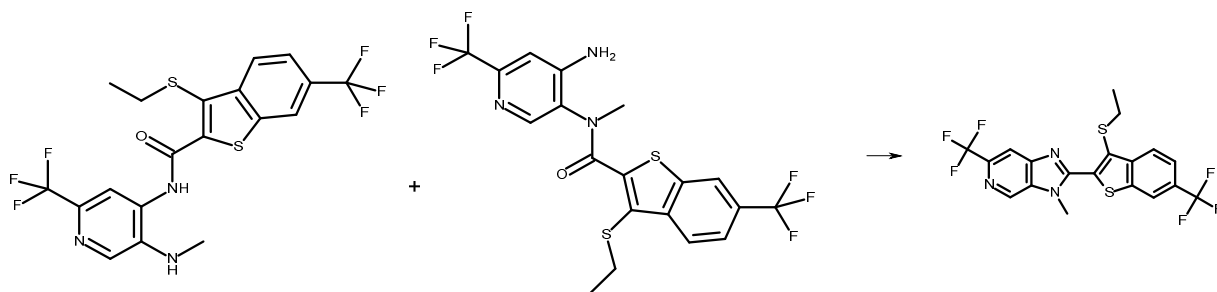
25 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,33 (t, 3 H), 3,38 (c, 2 H), 3,89 (s, 3 H), 7,85 (d, 1 H), 8,28 (s, 1 H), 8,36 (d, 1 H), 8,71 (d, 1 H), 8,79 (d, 1 H). LC-MS (Método A) RT 1,23, 544 (MH⁺).

Ejemplo B3: 2-[3-Etilsulfanil-6-(trifluorometil)benzotiofen-2-il]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*c*]piridina **B3**:**B3**

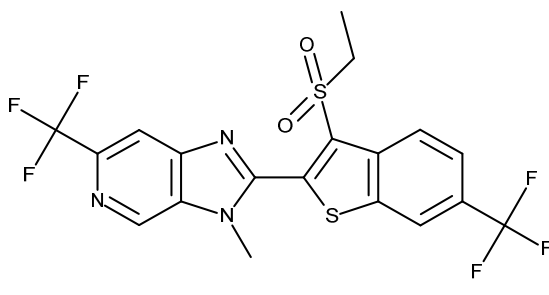
30

Paso A: Síntesis de 3-etilsulfanil-*N*-[5-(metilamino)-2-(trifluorometil)-4-piridil]-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[4-amino-6-(trifluorometil)-3-piridil]-3-etilsulfanil-*N*-metil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxamida

5 Preparadas a partir de *N*3-metil-6-(trifluorometil)piridino-3,4-diamina (comercializada, Cas:1643139-91-6) y ácido 3-etilsulfanil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxílico (tal como se describe en el **Ejemplo A5 (Paso A)**), utilizando un protocolo similar al descrito en el **Ejemplo A3 (Paso B)**. LC-MS (Método A) RT 1,11, 478 (MH⁻). 480 (MH⁺).

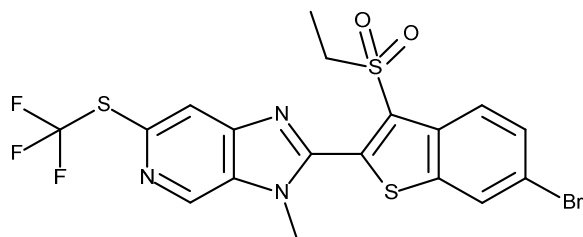
Paso B: Síntesis de 2-[3-etilsulfanil-6-(trifluorometil)benzotiofen-2-il]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*c*]piridina **B3**:

10 Preparada a partir de 3-etilsulfanil-*N*-[5-(metilamino)-2-(trifluorometil)-4-piridil]-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[4-amino-6-(trifluorometil)-3-piridil]-3-etilsulfanil-*N*-metil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxamida, utilizando un protocolo similar al descrito en el **Ejemplo A3 (paso C)**. LC-MS (Método A) RT 1,23, 462 (MH⁺). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,03 (t, 3 H), 2,67 (c, 2 H), 3,98 (s, 3 H), 7,80 (m, 1 H), 8,18 (s, 1 H), 8,26 (s, 2 H), 9,01 (s, 1 H).

Ejemplo B4: 2-[3-Etilsulfonil-6-(trifluorometil)benzotiofen-2-il]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*c*]piridina **B4**

20 Preparada a partir de 2-[3-etilsulfanil-6-(trifluorometil)benzotiofen-2-il]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*c*]piridina **B3**, utilizando un protocolo similar al descrito en el **Ejemplo A4, Paso A**. LC-MS (Método A) RT 1,09, 492 (MH⁻), 494 (MH⁺). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,30 (t, 3 H), 3,33 (c, 2 H), 3,92 (s, 3 H), 7,88 (dd, 1 H), 8,15 (d, 1 H), 8,31 (s, 1 H), 8,69 (d, 1 H), 9,01 (s, 1 H).

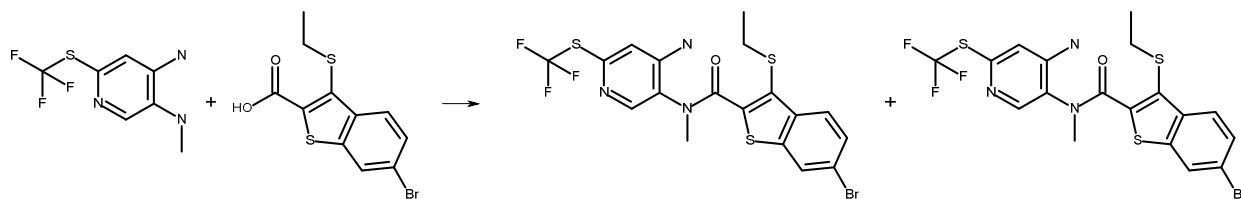
Ejemplo B5: 2-(6-Bromo-3-etilsulfonilbenzotiofen-2-il)-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)imidazo[4,5-*c*]piridina **B5**:



B5

Paso A: *N*-[4-Amino-6-(trifluorometilsulfanil)-3-piridil]-6-bromo-3-etilsulfanil-*N*-metilbenzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[4-amino-6-(trifluorometilsulfanil)-3-piridil]-6-bromo-3-etilsulfanil-*N*-metilbenzotiofeno-2-carboxamida.

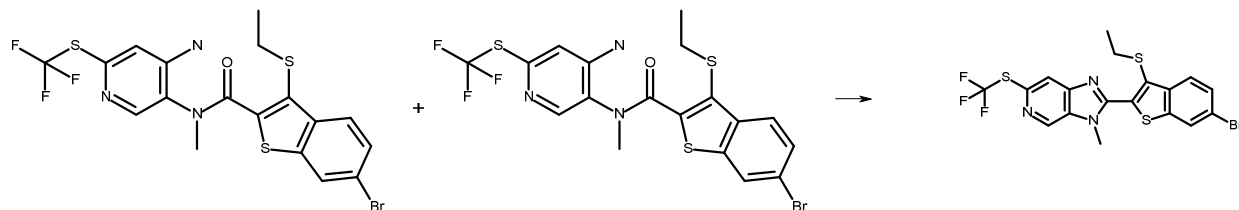
5



Preparada a partir de *N*3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)piridino-3,4-diamina (comercializada, Cas:1383840-73-0) y ácido 6-bromo-3-etilsulfanilbenzotiofeno-2-carboxílico (tal como se ha descrito para el Ejemplo A3 paso A) utilizando un protocolo similar al descrito en A3, Paso B. LC-MS (Método A) RT 1,34, 522 (MH-) 524 (MH+).

10

Paso B: 2-(6-Bromo-3-etilsulfanilbenzotiofeno-2-il)-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)imidazo[4,5-*c*]piridina.

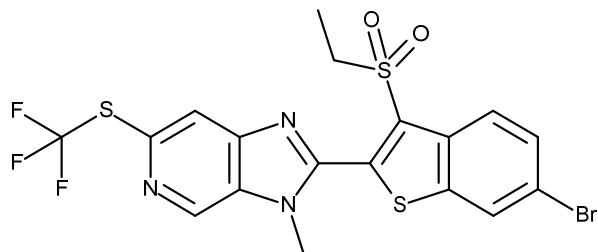


15

Preparada a partir de *N*-[4-amino-6-(trifluorometilsulfanil)-3-piridil]-6-bromo-3-etilsulfanil-*N*-metilbenzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[4-amino-6-(trifluorometilsulfanil)-3-piridil]-6-bromo-3-etilsulfanil-*N*-metilbenzotiofeno-2-carboxamida, utilizando un protocolo similar al descrito en el Ejemplo A3 (paso C). LC-MS (Método A) RT 1,30, 504 (MH+) . ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,02 (t, 3 H), 2,65 (c, 2 H), 3,94 (s, 3 H), 7,67 (dd, 1 H), 7,98 (d, 1 H), 8,10 (d, 1 H), 8,17 (s, 1 H), 8,95 (s, 1 H).

20

Paso C: 2-(6-Bromo-3-etilsulfonilbenzotiofeno-2-il)-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)imidazo[4,5-*c*]piridina B5:



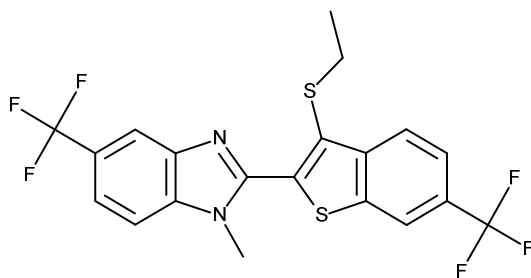
B5

Preparada a partir de 2-(6-bromo-3-etilsulfonilbenzotiofeno-2-il)-3-metil-6-(trifluorometilsulfanil)imidazo[4,5-*c*]piridina, utilizando un protocolo similar al descrito en el Ejemplo A4, Paso A (0,129 g; Rendimiento = 77%). LC-MS (Método A) RT 1,16, 538 (MH+). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,28 (t, 3 H), 3,30 (c, 2 H), 3,88 (s, 3 H), 7,76 (dd, 1 H), 8,11 - 8,18 (m, 2 H), 8,40 (d, 1 H), 8,94 (s, 1 H).

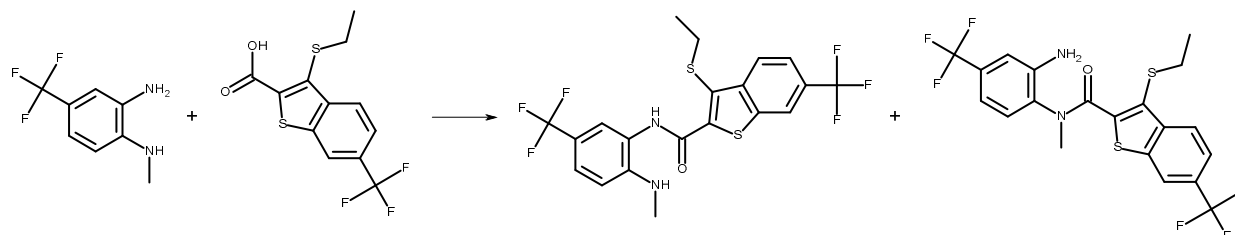
25

Ejemplo C1: 2-[3-Etilsulfonil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-il]-3-metil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-*c*]piridina C1

30

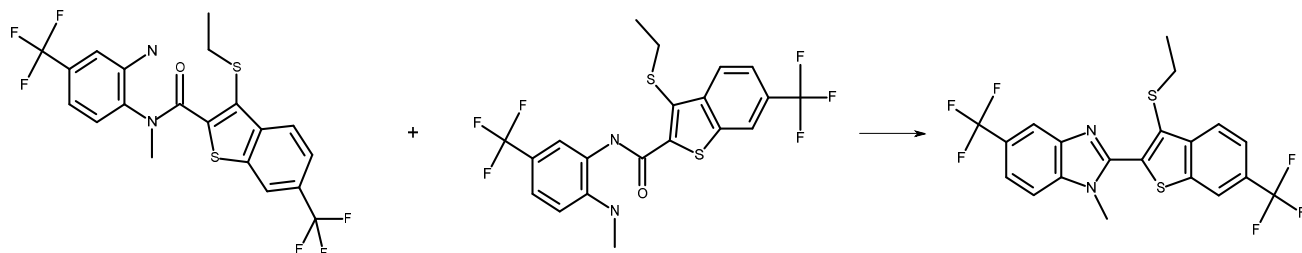
**C1**

Paso A: 3-Etilsulfanil-*N*-[2-(metilamino)-5-(trifluorometil)fenil]-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[2-amino-4-(trifluorometil)fenil]-3-etilsulfanil-*N*-metil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxamida.



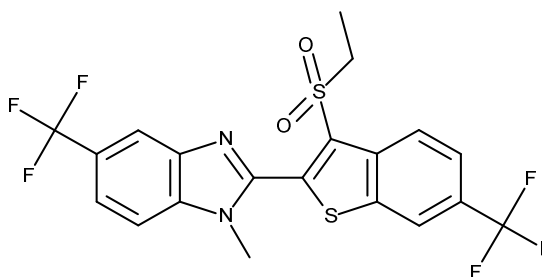
5 Preparadas a partir del intermedio *N*-1-metil-4-(trifluorometil)benzeno-1,2-diamina (comercializada, Cas:35203-49-7) y ácido 3-etilsulfanil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxílico (tal como se describe para el **Ejemplo A5 Paso A**), utilizando un protocolo similar al descrito en el **Ejemplo A3 Paso B**. LC-MS (Método A) RT 1,30, 477 (MH⁻) 479 (MH⁺).

10 **Paso B:** 2-[3-Etilsulfanil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-il]-1-metil-5-(trifluorometil)benzimidazol **C1**



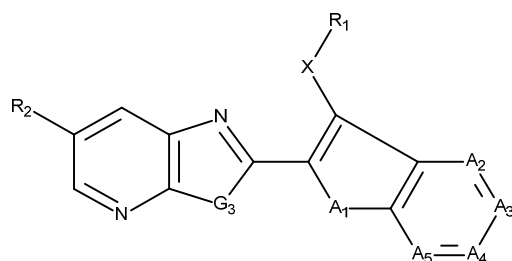
15 Preparado a partir de 3-etilsulfanil-*N*-[2-(metilamino)-5-(trifluorometil)fenil]-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxamida y *N*-[2-amino-4-(trifluorometil)fenil]-3-etilsulfanil-*N*-metil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-carboxamida, utilizando un protocolo similar al descrito en el **Ejemplo A3 (paso C)**. LC-MS (Método A) RT 1,30, 460 (MH⁺). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,03 (t, 3 H), 2,65 (c, 2 H), 3,86 (s, 3 H), 7,58 (m, 1 H), 7,5 (m, 1 H), 7,78 (m, 1 H), 8,16 (s, 1 H), 8,25 (m, 2 H).

Ejemplo C2: 2-[3-Etilsulfonil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-il]-1-metil-5-(trifluorometil)benzimidazol **C2**:

**C2**

20 Preparado a partir de 2-[3-etilsulfanil-6-(trifluorometil)benzotiofeno-2-il]-1-metil-5-(trifluorometil)benzimidazol **C1** (270 mg), utilizando un protocolo similar al descrito en el **Ejemplo A4 (Paso A)** (0,223 g; Rendimiento = 77%). LC-MS (Método A) RT 1,17, 494 (MH⁺). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 1,30 (t, 3 H), 3,35 (c, 2 H), 3,81 (s, 3 H), 7,56 (d, 1 H), 7,67 (dd, 1 H), 7,86 (dd, 1H), 8,12 (s, 1 H), 8,29 (s, 1 H), 8,70 (d, 1 H).

25 La Tabla B describe compuestos preferidos de fórmula I-1a preparados de acuerdo con los ejemplos preparatorios descritos anteriormente:



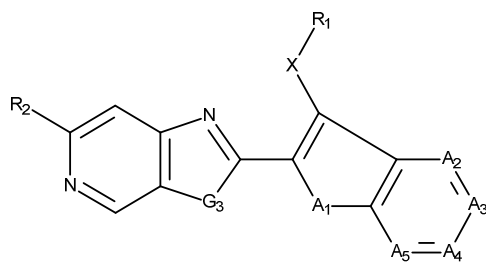
(I-1a).

Tabla B:

Comp. N. ^o	X	R ₁	A ₁	R ₂	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	G ₃
A1 (1.001)	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
A2 (1.002)	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
A3	S	-CH ₂ CH ₃	S	SCF ₃	CH	CH	CBr	CH	N-CH ₃
A4	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	SCF ₃	CH	CH	CBr	CH	N-CH ₃
A5	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CCF ₃	CH	N-CH ₃
A6	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CCF ₃	CH	N-CH ₃
A7	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CBr	CH	N-CH ₃
A8	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CBr	CH	N-CH ₃
A9	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C(N-(3-(trifluorometil)pirazol))	CH	N-CH ₃
A10	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CSCF ₃	CH	N-CH ₃
A11	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C ₃ H ₅	CH	N-CH ₃
A12	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	C ₂ F ₅	CH	N-CH ₃

La Tabla C describe compuestos preferidos de fórmula I-1b preparados de acuerdo con los ejemplos preparatorios descritos anteriormente:

5

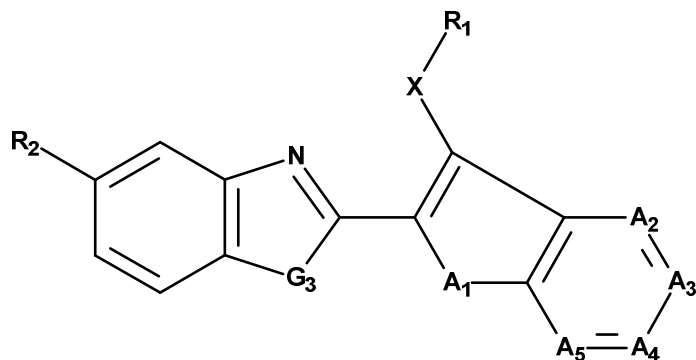


(I-1b).

Tabla C:

Comp. N.º	X	R ₁	A ₁	R ₂	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	G ₃
B1 (2.001)	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
B2 (2.002)	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CH	CH	N-CH ₃
B3	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CCF ₃	CH	N-CH ₃
B4	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CCF ₃	CH	N-CH ₃
B5	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	SCF ₃	CH	CH	CBr	CH	N-CH ₃

La Tabla D describe compuestos preferidos de fórmula I-1b preparados de acuerdo con los ejemplos preparatorios descritos anteriormente:



(I-1c).

5

Tabla D:

Comp. N.º	X	R ₁	A ₁	R ₂	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	G ₃
C1	S	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CCF ₃	CH	N-CH ₃
C2	SO ₂	-CH ₂ CH ₃	S	CF ₃	CH	CH	CCF ₃	CH	N-CH ₃

Ejemplos de formulaciones (% = porcentaje en peso)

Ejemplo F1 Concentrados en emulsión

	a)	b)	c)
Principio activo	25 %	40 %	50 %
Dodecilsulfonato de calcio	5 %	8 %	6 %
Éter polietilenglicólico de aceite de ricino (36 mol de OE)	5 %	-	-
Éter tributilfenoxipolietilenglicólico (30 mol de OE)	-	12 %	4 %
Ciclohexanona	-	15 %	20 %
Mezcla de xilenos	65 %	25 %	20 %

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

Ejemplo F2: Soluciones

	a)	b)	c)	d)
Principio activo	80 %	10 %	5 %	95 %

ES 2 762 936 T3

Éter monomético de etilenglicol	20 %	-	-	-
Polietilenglicol PM 400	-	70 %	-	-
N-Metilpirrolid-2-ona	-	20 %	-	-
Aceite de coco epoxidado	-	-	1 %	5 %
Éter de petróleo (intervalo de ebullición: 160-190°)	-	-	94 %	-

Las soluciones son adecuadas para su uso en forma de microgotas.

<u>Ejemplo F3: Gránulos</u>	a)	b)	c)	d)
Principio activo	5 %	10 %	8 %	21 %
Caolín	94 %	-	79 %	54 %
Sílice sumamente dispersa	1 %	-	13 %	7 %
Atapulgita	-	90 %	-	18 %

5 Se disuelve el principio activo en diclorometano, se pulveriza la solución sobre el(los) portador(es) y posteriormente se evapora el disolvente al vacío.

<u>Ejemplo F4: Polvos finos</u>	a)	b)
Principio activo	2 %	5 %
Sílice sumamente dispersa	1 %	5 %
Talco	97 %	-
Caolín	-	90 %

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

<u>Ejemplo F5: Polvos humectables</u>	a)	b)	c)
Principio activo	25 %	50 %	75 %
Lignosulfonato de sodio	5 %	5 %	-
Laurilsulfato de sodio	3 %	-	5 %
Diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	6 %	10 %
Éter octilfenoxipolietilenglicólico (7-8 mol de EO)	-	2 %	-
Sílice sumamente dispersa	5 %	10 %	10 %
Caolín	62 %	27 %	-

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

15 <u>Ejemplo F6: Gránulos extrusores</u>	
Principio activo	10%
Lignosulfonato de sodio	2%
Carboximetilcelulosa	1%
Caolín	87%

20 El principio activo se mezcla con los aditivos y la mezcla se muele, se humedece con agua, se extruye, se granula y se seca en una corriente de aire.

25 <u>Ejemplo F7: Gránulos recubiertos</u>	
Principio activo	3%
Polietilenglicol (PM 200)	3%
Caolín	94%

30 En una mezcladora, se aplica uniformemente el principio activo finamente molido al caolín, que se ha humedecido con el polietilenglicol. Esto proporciona gránulos recubiertos exentos de polvo.

35 <u>Ejemplo F8: Concentrado en suspensión</u>	
Principio activo	40%
Etilenglicol	10%
Éter nonilfenoxipolietilenglicólico (15 mol de OE)	6%
Lignosulfonato de sodio	10%
Carboximetilcelulosa	1%
Solución acuosa de formaldehído al 37%	0,2%
Aceite de silicona (emulsión acuosa al 75%)	0,8%
40 Agua	32%

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

<u>Ejemplo F9: Polvos para el tratamiento de semillas en seco</u>	a)	b)	c)
principio activo	25 %	50 %	75 %
Aceite mineral ligero	5 %	5 %	5 %
Ácido silícico sumamente disperso	5 %	5 %	-
Caolín	65 %	40 %	-
Talco	-	-	20 %

- 5 La combinación se mezcla exhaustivamente con los adyuvantes y la mezcla se muele exhaustivamente en un molino adecuado, lo que proporciona polvos que pueden utilizarse directamente para el tratamiento de semillas.

Ejemplo F10: Concentrado emulsionable

Principio activo	10 %
Éter octilfenólico de polietilenglicol (4-5 mol de óxido de etileno)	3 %
Dodecibencenosulfonato de calcio	3 %
Éter poliglicólico de aceite de ricino (35 mol de óxido de etileno)	4 %
Ciclohexanona	30 %
mezcla de xilenos	50 %

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

Ejemplo F11: Concentrado fluido para el tratamiento de semillas

Principios activos	40 %
Propilenglicol	5 %
Copolímero de butanol OP/OE	2 %
Triestirefenol con 10-20 moles de OE	2 %
1,2-bencisotiazolin-3-ona (en forma de una solución al 20% en agua)	0,5 %
sal de calcio de pigmento monoazo	5 %
aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	0,2 %
Agua	45,3 %

- 15 La combinación finamente molida se mezcla de manera íntima con los adyuvantes, lo que proporciona un concentrado de suspensión a partir del que pueden obtenerse suspensiones de cualquier dilución deseada diluyendo con agua. Usando dichas diluciones se pueden tratar y proteger contra la infestación por parte de microorganismos tanto plantas vivas como el material de propagación vegetal mediante pulverización, vertido o inmersión.

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

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

- 35 Se prefieren las siguientes mezclas de los compuestos de fórmula I con principios activos (la abreviatura "TX" significa "un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los compuestos descritos en las Tablas 1 a 4 y A, B, C y D de la presente invención"):

- un adyuvante seleccionado del grupo de sustancias que consiste en aceites de petróleo (628) + TX, un acaricida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 1,1-bis(4-clorofenil)-2-etoxietanol (nombre según la IUPAC) (910) + TX, bencensulfonato de 2,4-diclorofenilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1059) + TX, 2-fluoro-N-metil-N-1-naftilacetamida (nombre según la IUPAC) (1295) + TX, sulfona 4-clorofenil fenólica (nombre según la IUPAC) (981) + TX, abamectina (1) + TX, acequinocilo (3) + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, amiditió (870) + TX, amidoflumet [CCN] + TX, amidotioato (872) + TX, amitón (875) + TX, hidrogenooxalato de amitón (875) + TX, amitraz (24) + TX, aramita (881) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, AVI 382 (código de compuesto) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX azinfós-etilo (44) + TX, azinfós-metilo (45) + TX, azobenceno (nombre según la IUPAC) (888) + TX, azociclotina (46) + TX, azotoato (889) + TX, benomilo (62) + TX, benoxafós [CCN] + TX, benzoximato (71) + TX, benzoato de bencilo

(nombre según la IUPAC) [CCN] + TX, bifenazato (74) + TX, bifentrina (76) + TX, binapacril (907) + TX, brofenvalerato + TX, bromocicleno (918) + TX, bromofós (920) + TX, bromofós-etilo (921) + TX, bromopropilato (94) + TX, buprofezina (99) + TX, butocarboxim (103) + TX, butoxicarboxim (104) + TX, butilpiridabeno + TX, polisulfuro de calcio (nombre según la IUPAC) (111) + TX, camfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbarilo (115) + TX, 5 carbofurano (118) + TX, carbobenotión (947) + TX, CGA 50'439 (código de desarrollo) (125) + TX, quinometionato (126) + TX, clorbensida (959) + TX, clordimeform (964) + TX, clorhidrato de clordimeform (964) + TX, clorfenapir (130) + TX, clorfenetol (968) + TX, clorfensón (970) + TX, sulfuro de clorfensón (971) + TX, clorfenvinfos (131) + TX, clorobencilato (975) + TX, cloromebuform (977) + TX, clorometiurón (978) + TX, cloropropilato (983) + TX, clorpirifós (145) + TX, clorpirifós-metilo (146) + TX, clortiofós (994) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerinas (696) + TX, clofentezine (158) + TX, closantel [CCN] + TX, coumafós (174) + TX, crotamitón [CCN] + TX, 10 crotiofós (1010) + TX, cufraneb (1013) + TX, ciantoato (1020) + TX, ciflumetofeno (n.º de Reg. CAS: 400882-07-7) + TX, cihalotrina (196) + TX, cihexatina (199) + TX, cipermetrina (201) + TX, DCPM (1032) + TX, DDT (219) + TX, demefión (1037) + TX, demefión-O (1037) + TX, demefión-S (1037) + TX, demetón (1038) + TX, demetón-metilo (224) + TX, demetón-O (1038) + TX, demetón-O-metilo (224) + TX, demetón-S (1038) + TX, demetón-S-metilo (224) + TX, demetón-S-metilsulfón (1039) + TX, diafentiurón (226) + TX, dialifós (1042) + TX, diazinona (227) + TX, diclofluanida (230) + TX, diclorvós (236) + TX, diclifós + TX, dicofol (242) + TX, dicrotiofós (243) + TX, dienoclor (1071) + TX, dimefox (1081) + TX, dimetoato (262) + TX, dinactina (653) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinobutón (269) + TX, dinocap (270) + TX, dinocap-4 [CCN] + TX, dinocap-6 [CCN] + TX, dinoción (1090) + TX, dinopentón (1092) + TX, dinosulfón (1097) + TX, dinoterbón (1098) + TX, dioxatión (1102) + TX, sulfona difenilica (nombre según la IUPAC) (1103) + TX, disulfiram [CCN] + TX, disulfotón (278) + TX, DNOC (282) + TX, dofenapina (1113) + TX, doramectina [CCN] + TX, endosulfano (294) + TX, endotión (1121) + TX, EPN (297) + TX, eprinomectina [CCN] + TX, etión (309) + TX, etoato-metilo (1134) + TX, etoxazol (320) + TX, etrimfos (1142) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenazaquina (328) + TX, óxido de fenbutatina (330) + TX, fenotiocarb (337) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fenpirad + TX, fenpiroximato (345) + TX, fensón (1157) + TX, fentrifanilo (1161) + TX, 25 fenvalerato (349) + TX, fipronilo (354) + TX, fluacripirim (360) + TX, fluazurón (1166) + TX, flubencimina (1167) + TX, fluciclofurón (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetilo (1169) + TX, flufenoxurón (370) + TX, flumetrina (372) + TX, fluorbensida (1174) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + TX, formetanato (405) + TX, clorhidrato de formetanato (405) + TX, formotión (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, gamma-HCH (430) + TX, gliodina (1205) + TX, halfenprox (424) + TX, heptenofós (432) + TX, ciclopropanocarboxilato de hexadecilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1216) + TX, hexitiazox (441) + TX, yodometano (nombre según la IUPAC) (542) + TX, isocarbofós (473) + TX, O-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre según la IUPAC) (473) + TX, ivermectina [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, jodfenfos (1248) + TX, lindano (430) + TX, lufenurón (490) + TX, malatión (492) + TX, malonobeno (1254) + TX, mecarbam (502) + TX, mefosfolano (1261) + TX, mesulfeno [CCN] + TX, metacrifós (1266) + TX, metamidofós (527) + TX, metidatión (529) + TX, metiocarb (530) + TX, metomilo (531) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, metolcarb (550) + TX, mevinfós (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, oxima de milbemectina [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, monocrotiofós (561) + TX, morfotión (1300) + TX, moxidectina [CCN] + TX, naled (567) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, NC-512 (código de compuesto) + TX, nifluridida (1309) + TX, nikkomicinas [CCN] + TX, nitrilacarb (1313) + TX, complejo de nitrilacarb y cloruro de zinc 1:1 (1313) + TX, NNI-0101 (código de compuesto) + TX, NNI-0250 (código de compuesto) + TX, ometoato (594) + TX, oxamilo (602) + TX, oxideprofós (1324) + TX, oxidisulfotón (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, paratión (615) + TX, permetrina (626) + TX, aceites del petróleo (628) + TX, fenkaptón (1330) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosalona (637) + TX, fosfolán (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosfamidón (639) + TX, foxim (642) + TX, pirimifós-metilo (652) + TX, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + TX, polinactinas (653) + TX, proclonol (1350) + TX, profenofós (662) + TX, promacilo (1354) + TX, propargita (671) + TX, propetamfós (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidatión (1360) + TX, protoato (1362) + TX, piretrina I (696) + TX, piretrina II (696) + TX, piretrinas (696) + TX, piridabeno (699) + TX, piridafentión (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, quinalfós (711) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + TX, RA-17 (código de desarrollo) (1383) + TX, rotenona (722) + TX, escradán (1389) + TX, sebufos + TX, selamectina [CCN] + TX, SI-0009 (código de compuesto) + TX, sofamida (1402) + TX, espiroclifeno (738) + TX, espiromesifeno (739) + TX, SSI-121 (código de desarrollo) (1404) + TX, sulfiram [CCN] + TX, sulfluramida (750) + TX, sulfotep (753) + TX, azufre (754) + TX, SZI-121 (código de desarrollo) (757) + TX, tau-fluvalinato (398) + TX, tebufenpirad (763) + TX, TEPP (1417) + TX, terbam + TX, tetraclorvinfos (777) + TX, tetradifón (786) + TX, tetranactina (653) + TX, tetrasul (1425) + TX, tiafenox + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometón (801) + TX, tioquinox (1436) + TX, turingiensina [CCN] + TX, triamifós (1441) + TX, triarateno (1443) + TX, triazofós (820) + TX, triazuron + TX, triclorfón (824) + TX, trifenofós (1455) + TX, trinactina (653) + TX, vamidotión (847) + TX, vaniliprol [CCN] e YI-5302 (código del compuesto) + TX, un algicida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en betoxazina [CCN] + TX, dioctanoato de cobre (nombre según la IUPAC) (170) + TX, sulfato de cobre (172) + TX, cibutrina [CCN] + TX, diclono (1052) + TX, diclorofeno (232) + TX, endotal (295) + TX, fentina (347) + TX, cal hidratada [CCN] + TX, nabam (566) + TX, 60 quinoclamina (714) + TX, quinonamida (1379) + TX, simazina (730) + TX, acetato de trifenilestaño (nombre según la IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestaño (nombre según la IUPAC) (347) + TX, un antihelmíntico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en abamectina (1) + TX, crufomato (1011) + TX, doramectina [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina [CCN] + TX, ivermectina [CCN] + TX, oxima de milbemectina [CCN] + TX, moxidectina [CCN] + TX, piperazina [CCN] + TX, 65 selamectina [CCN] + TX, espinosad (737) y tiofanato (1435) + TX,

- un avicida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en cloralosa (127) + TX, endrina (1122) + TX, fentión (346) + TX, piridin-4-amina (nombre según la IUPAC) (23) y estricnina (745) + TX,
- un bactericida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 1-hidroxi-1*H*-piridin-2-tiona (nombre según la IUPAC) (1222) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)bencenosulfonamida (nombre según la IUPAC) (748) + TX, sulfato de 8-hidroxiquinolina (446) + TX, bronopol (97) + TX, dioctanoato de cobre (nombre según la IUPAC) (170) + TX, hidróxido de cobre (nombre según la IUPAC) (169) + TX, cresol [CCN] + TX, diclorofeno (232) + TX, dipiritiona (1105) + TX, dodicina (1112) + TX, fenaminosulf (1144) + TX, formaldehído (404) + TX, hidrargafeno [CCN] + TX, kasugamicina (483) + TX, clorhidrato de kasugamicina hidratada (483) + TX, bis(dimetilditiocarbamato) de níquel (nombre según la IUPAC) (1308) + TX, nitrapirina (580) + TX, octilina (590) + TX, ácido oxolínico (606) + TX, oxitetraciclina (611) + TX, hidroxiquinolinsulfato de potasio (446) + TX, probenazol (658) + TX, estreptomina (744) + TX, sesquisulfato de estreptomina (744) + TX, teclotalam (766) + TX, y tiomersal [CCN] + TX,
- un agente biológico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en *Adoxophyes orana* GV (12) + TX, *Agrobacterium radiobacter* (13) + TX, *Amblyseius* spp. (19) + TX, *Anagrapha falcifera* NPV (28) + TX, *Anagrus atomus* (29) + TX, *Aphelinus abdominalis* (33) + TX, *Aphidius colemani* (34) + TX, *Aphidoletes aphidimyza* (35) + TX, *Autographa californica* NPV (38) + TX, *Bacillus firmus* (48) + TX, *Bacillus sphaericus* Neide (nombre científico) (49) + TX, *Bacillus thuringiensis* Berliner (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subesp. *aizawai* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subesp. *israelensis* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subesp. *japonensis* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subesp. *kurstaki* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subesp. *tenebrionis* (nombre científico) (51) + TX, *Beauveria bassiana* (53) + TX, *Beauveria brongniartii* (54) + TX, *Chrysoperla carnea* (151) + TX, *Cryptolaemus montrouzieri* (178) + TX, *Cydia pomonella* GV (191) + TX, *Dacnusa sibirica* (212) + TX, *Diglyphus isaea* (254) + TX, *Encarsia formosa* (nombre científico) (293) + TX, *Eretmocerus eremicus* (300) + TX, *Helicoverpa zea* NPV (431) + TX, *Heterorhabditis bacteriophora* y *H. megidis* (433) + TX, *Hippodamia convergens* (442) + TX, *Leptomastix dactylopii* (488) + TX, *Macrolophus caliginosus* (491) + TX, *Mamestra brassicae* NPV (494) + TX, *Metaphycus helvolus* (522) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *acidum* (nombre científico) (523) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae* (nombre científico) (523) + TX, *Neodiprion sertifer* NPV y *N. lecontei* NPV (575) + TX, *Orius* spp. (596) + TX, *Paecilomyces fumosoroseus* (613) + TX, *Phytoseiulus persimilis* (644) + TX, virus de la polihedrosis nuclear multicapsídico de *Spodoptera exigua* (nombre científico) (741) + TX, *Steinernema bibionis* (742) + TX, *Steinernema carpocapsae* (742) + TX, *Steinernema feltiae* (742) + TX, *Steinernema glaseri* (742) + TX, *Steinernema riobrave* (742) + TX, *Steinernema riobravis* (742) + TX, *Steinernema scapterisci* (742) + TX, *Steinernema* spp. (742) + TX, *Trichogramma* spp. (826) + TX, *Typhlodromus occidentalis* (844) y *Verticillium lecanii* (848) + TX,
- un esterilizante del suelo seleccionado del grupo de sustancias que consiste en yodometano (nombre según la IUPAC) (542) y bromuro de metilo (537) + TX,
- un quimioesterilizante seleccionado del grupo de sustancias que consiste en afolato [CCN] + TX, bisazir [CCN] + TX, busulfán [CCN] + TX, diflubenzurón (250) + TX, dimatif [CCN] + TX, hemel [CCN] + TX, hempa [CCN] + TX, metepa [CCN] + TX, metiotepa [CCN] + TX, afolato de metilo [CCN] + TX, morzid [CCN] + TX, penflurona [CCN] + TX, tepa [CCN] + TX, tiohempa [CCN] + TX, tiotepa [CCN] + TX, tretamina [CCN] y uredepa [CCN] + TX,
- una feromona de insecto seleccionada del grupo de sustancias que consiste en acetato de (*E*)-dec-5-en-1-ilo con (*E*)-dec-5-en-1-ol (nombre según la IUPAC) (222) + TX, acetato de (*E*)-tridec-4-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (829) + TX, (*E*)-6-metilhept-2-en-4-ol (nombre según la IUPAC) (541) + TX, acetato de (*E,Z*)-tetradeca-4,10-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (779) + TX, acetato de (*Z*)-dodec-7-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (285) + TX, (*Z*)-hexadec-11-enal (nombre según la IUPAC) (436) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-11-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (437) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-13-en-11-in-1-ilo (nombre según la IUPAC) (438) + TX, (*Z*)-icos-13-en-10-ona (nombre de la IUPAC) (448) + TX, (*Z*)-tetradec-7-en-1-al (nombre según la IUPAC) (782) + TX, (*Z*)-tetradec-9-en-1-ol (nombre de la IUPAC) (783) + TX, acetato de (*Z*)-tetradec-9-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (784) + TX, acetato de (*7E,9Z*)-dodeca-7,9-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (283) + TX, acetato de (*9Z,11E*)-tetradeca-9,11-dien-1-ilo (nombre de la IUPAC) (780) + TX, acetato de (*9Z,12E*)-tetradeca-9,12-dien-1-ilo (nombre de la IUPAC) (781) + TX, 14-metiloctadec-1-eno (nombre de la IUPAC) (545) + TX, 4-metilnonan-5-ol con 4-metilnonan-5-ona (nombre según la IUPAC) (544) + TX, alfa-multistriatina [CCN] + TX, brevicomina [CCN] + TX, codelura [CCN] + TX, codlemona (167) + TX, cuclura (179) + TX, dispartura (277) + TX, acetato de dodec-8-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (286) + TX, acetato de dodec-9-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (287) + TX, dodeca-8 + TX, acetato de 10-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (284) + TX, dominicalura [CCN] + TX, 4-metiloctanoato de etilo (nombre según la IUPAC) (317) + TX, eugenol [CCN] + TX, frontalina [CCN] + TX, gossiplus (420) + TX, grandlura (421) + TX, grandlura I (421) + TX, grandlura II (421) + TX, grandlura III (421) + TX, grandlura IV (421) + TX, hexalura [CCN] + TX, ipsdienol [CCN] + TX, ipsenol [CCN] + TX, japonilura (481) + TX, lineatina [CCN] + TX, litlura [CCN] + TX, looplura [CCN] + TX, medlura [CCN] + TX, ácido megatomoico [CCN] + TX, metileugenol (540) + TX, muscalura (563) + TX, acetato de octadeca-2,13-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (588) + TX, acetato de octadeca-3,13-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (589) + TX, orfuralura [CCN] + TX, orictalura (317) + TX, ostramona [CCN] + TX, siglura [CCN] + TX, sordidina (736) + TX, sulcatol [CCN] + TX, acetato de tetradec-11-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (785) + TX, trimedlura (839) + TX, trimedlura A (839) + TX, trimedlura B₁ (839) + TX, trimedlura B₂ (839) + TX, trimedlura C (839) y trunc-call [CCN] + TX,
- un repelente de insectos seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 2-(octiltio)etanol (nombre según la IUPAC) (591) + TX, butopironoxilo (933) + TX, butoxi(polipropilenglicol) (936) + TX, adipato de dibutilo (nombre según la IUPAC) (1046) + TX, ftalato de dibutilo (1047) + TX, succinato de dibutilo (nombre según la IUPAC) (1048) + TX, dietiltoluamida [CCN] + TX, carbato de dimetilo [CCN] + TX, ftalato de dimetilo [CCN] + TX, etilhexanodiol

(1137) + TX, hexamida [CCN] + TX, metoquin-butilo (1276) + TX, metilneodecanamida [CCN] + TX, oxamato [CCN] y picaridina [CCN] + TX,
 un insecticida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 1-dicloro-1-nitroetano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1058) + TX, 1,1-dicloro-2,2-bis(4-etilfenil)etano (nombre según la IUPAC) (1056), + TX,
 5 1,2-dicloropropano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (nombre según la IUPAC) (1063) + TX, 1-bromo-2-cloroetano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (916) + TX, acetato de 2,2,2-tricloro-1-(3,4-diclorofenil)etilo (nombre según la IUPAC) (1451) + TX, metilfosfato de 2,2-diclorovinilo y 2-etilsulfinito (nombre según la IUPAC) (1066) + TX, dimetilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1109) + TX, tiocianato de 2-(2-butoxi)etilo (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (935) + TX, metilcarbamato de 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)fenilo (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1084) + TX, 2-(4-cloro-3,5-xililoxi)etanol (nombre según la IUPAC) (986) + TX, fosfato dietílico de 2-clorovinilo (nombre según la IUPAC) (984) + TX, 2-imidazolidona (nombre de la IUPAC) (1225) + TX, 2-isovalerilindan-1,3-diona (nombre de la IUPAC) (1246) + TX, metilcarbamato de 2-metil(prop-2-inil)aminofenilo (nombre según la IUPAC) (1284) + TX, laurato de 2-tiocianatoetilo (nombre según la IUPAC) (1433) + TX, 3-bromo-1-cloroprop-1-eno (nombre según la IUPAC) (917) + TX, dimetilcarbamato de 3-metil-1-fenilpirazol-5-ilo (nombre según la IUPAC) (1283) + TX, metilcarbamato de 4-metil(prop-2-inil)amino-3,5-xililo (nombre de la IUPAC) (1285) + TX, dimetilcarbamato de 5,5-dimetil-3-oxociclohex-1-enilo (nombre de la IUPAC) (1085) + TX, abamectina (1) + TX, acefato (2) + TX, acetamiprid (4) + TX, acetión [CCN] + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, acrilonitrilo (nombre de la IUPAC) (861) + TX, alanicarb (15) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, aldrina (864) + TX, aletrina (17) + TX, alosamidina [CCN] + TX, alixicarb (866) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, alfa-ecdisona [CCN] + TX, fosforo de aluminio (640) + TX, amiditió (870) + TX, amidotiato (872) + TX, aminocarb (873) + TX, amitón (875) + TX, hidrogenooxalato de amitón (875) + TX, amitraz (24) + TX, anabasina (877) + TX, atidatió (883) + TX, AVI 382 (código de compuesto) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX, azadiractina (41) + TX, azametifós (42) + TX, azinfós-etilo (44) + TX, azinfós-metilo (45) + TX, azotoato (889) + TX, delta endotoxinas de *Bacillus thuringiensis* (52) + TX, hexafluorosilicato de bario [CCN] + TX, polisulfuro de bario (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (892) + TX, bartrina [CCN] + TX, Bayer 22/190 (código de desarrollo) (893) + TX, Bayer 22408 (código de desarrollo) (894) + TX, bendiocarb (58) + TX, benfuracarb (60) + TX, bensultap (66) + TX, beta-ciflutrina (194) + TX, beta-cipermetrina (203) + TX, bifentrina (76) + TX, bioaletrina (78) + TX, isómero de bioaletrina S-ciclopentenilo (79) + TX, bioetanometrina [CCN] + TX, biopermetrina (908) + TX, biorresmetrina (80) + TX, éter bis(2-cloroetilico) (nombre según la IUPAC) (909) + TX, bistriflurón (83) + TX, bórax (86) + TX, brofenvalerato + TX, bromfenvinfós (914) + TX, bromocicleno (918) + TX, bromo-DDT [CCN] + TX, bromofós (920) + TX, bromofós-etilo (921) + TX, bufencarb (924) + TX, buprofezina (99) + TX, butacarb (926) + TX, butatiófós (927) + TX, butocarboxim (103) + TX, butonato (932) + TX, butoxicarboxim (104) + TX, butilpiridabeno + TX, cadusafós (109) + TX, arseniato de calcio [CCN] + TX, cianuro de calcio (444) + TX, polisulfuro de calcio (nombre según la IUPAC) (111) + TX, camfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbarilo (115) + TX, carbofurano (118) + TX, disulfuro de carbono (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (945) + TX, tetracloruro de carbono (nombre según la IUPAC) (946) + TX, carbofenotión (947) + TX, carbosulfán (119) + TX, cartap (123) + TX, clorhidrato de cartap (123) + TX, cevadina (725) + TX, clorbicicleno (960) + TX, clordano (128) + TX, clordecona (963) + TX, clordimeform (964) + TX, clorhidrato de clordimeform (964) + TX, cloretoxifós (129) + TX, clorfenapir (130) + TX, clorfenvinfós (131) + TX, clorfluazurón (132) + TX, clormefós (136) + TX, cloroformo [CCN] + TX, cloropicrina (141) + TX, clorfoxim (989) + TX, clorprazofós (990) + TX, clorpirifós (145) + TX, clorpirifós-metilo (146) + TX, clortiofos (994) + TX, cromafenoazida (150) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerinas (696) + TX, cis-resmetrina + TX, cismetrina (80) + TX, clocitrina + TX, cloetocarb (999) + TX, closantel [CCN] + TX, clotianidina (165) + TX, acetoarsenito de cobre [CCN] + TX, arseniato de cobre [CCN] + TX, oleato de cobre [CCN] + TX, coumafós (174) + TX, coumitoato (1006) + TX, crotamitón [CCN] + TX, crotoxifós (1010) + TX, crufomato (1011) + TX, criolita (177) + TX, CS 708 (código de desarrollo) (1012) + TX, cianofenós (1019) + TX, cianofós (184) + TX, ciantoato (1020) + TX, cicletrina [CCN] + TX, cicloprotrina (188) + TX, ciflutrina (193) + TX, cihalotrina (196) + TX, cipermetrina (201) + TX, cifenotrina (206) + TX, ciromazina (209) + TX, citioato [CCN] + TX, *d*-limoneno [CCN] + TX, *d*-tetrametrina (788) + TX, DAEP (1031) + TX, dazomet (216) + TX, DDT (219) + TX, decarbofurano (1034) + TX, deltametrina (223) + TX, demefión (1037) + TX, demefión-O (1037) + TX, demefión-S (1037) + TX, demeton (1038) + TX, demeton-metilo (224) + TX, demeton-O (1038) + TX, demeton-O-metilo (224) + TX, demeton-S (1038) + TX, demeton-S-metil (224) + TX, demeton-S-metilsulfona (1039) + TX, diafentiurón (226) + TX, dialifós (1042) + TX, diamidafós (1044) + TX, diazinona (227) + TX, dicaptón (1050) + TX, diclofentió (1051) + TX, diclorvós (236) + TX, diclifós + TX, dicresilo [CCN] + TX, dicrotofós (243) + TX, diciclanilo (244) + TX, dieldrina (1070) + TX, fosfato dietílico de 5-metilpirazol-3-ilo (nombre según la IUPAC) (1076) + TX, diflubenzurón (250) + TX, dilor [CCN] + TX, dimeflutrina [CCN] + TX, dimefox (1081) + TX, dimetán (1085) + TX, dimetoato (262) + TX, dimetrina (1083) + TX, dimetilvinós (265) + TX, dimetilán (1086) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinoprop (1093) + TX, dinosam (1094) + TX, dinoseb (1095) + TX, dinotefurano (271) + TX, diofenolán (1099) + TX, dioxabenzofós (1100) + TX, dioxacarb (1101) + TX, dioxatió (1102) + TX, disulfotón (278) + TX, diticrofós (1108) + TX, DNOC (282) + TX, doramectina [CCN] + TX, DSP (1115) + TX, ecdisterona [CCN] + TX, EI 1642 (código de desarrollo) (1118) + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, EMPC (1120) + TX, empentrina (292) + TX, endosulfán (294) + TX, endotió (1121) + TX, endrina (1122) + TX, EPBP (1123) + TX, EPN (297) + TX, epofenonano (1124) + TX, eprinomectina [CCN] + TX, esfenvalerato (302) + TX, etafós [CCN] + TX, etiofencarb (308) + TX, etiona (309) + TX, etiprol (310) + TX, etoato-metilo (1134) + TX, etopofós (312) + TX, formiato de etilo (nombre según la IUPAC) [CCN] + TX, etil-DDD (1056) + TX, dibromuro de etileno (316) + TX, dicloruro de etileno (nombre químico) (1136) + TX, óxido de etileno [CCN] + TX, etofenprox (319) + TX, etrimfos (1142) + TX, EXD (1143) + TX, famfur (323) + TX, fenamifós (326) + TX,

fenazaflor (1147) + TX, fenclorfós (1148) + TX, fenetacarb (1149) + TX, fenflutrina (1150) + TX, fenitrotión (335) + TX, fenobucarb (336) + TX, fenoxacrim (1153) + TX, fenoxicarb (340) + TX, fenpiritrina (1155) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fenpirad + TX, fensulfotión (1158) + TX, fentiión (346) + TX, fentiión-etilo [CCN] + TX, fenvalerato (349) + TX, fipronilo (354) + TX, flonicamid (358) + TX, flubendiamida (N.º de Reg. CAS: 272451-65-7) + TX, flucofurona (1168) + TX, flucicloxurón (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetilo (1169) + TX, flufenerim [CCN] + TX, flufenoxurón (370) + TX, flufenprox (1171) + TX, flumetrina (372) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + TX, fonofós (1191) + TX, formetanato (405) + TX, clorhidrato de formetanato (405) + TX, formotion (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, fosmetilán (1194) + TX, fospirato (1195) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietán (1196) + TX, furatiocarb (412) + TX, furetrina (1200) + TX, gamma-cihalotrina (197) + TX, gamma-HCH (430) + TX, guazatina (422) + TX, acetatos de guazatina (422) + TX, GY-81 (código de desarrollo) (423) + TX, halfenprox (424) + TX, halofenozida (425) + TX, HCH (430) + TX, HEOD (1070) + TX, heptaclor (1211) + TX, heptenofós (432) + TX, heterofós [CCN] + TX, hexaflumurón (439) + TX, HHDN (864) + TX, hidrametilnona (443) + TX, cianuro de hidrógeno (444) + TX, hidropreno (445) + TX, hiqincarb (1223) + TX, imidacloprid (458) + TX, imiprotrina (460) + TX, indoxacarb (465) + TX, yodometano (nombre según la IUPAC) (542) + TX, IPSP (1229) + TX, isazofós (1231) + TX, isobenzán (1232) + TX, isocarbofós (473) + TX, isodrina (1235) + TX, isofenfos (1236) + TX, isolano (1237) + TX, isoprocarb (472) + TX, *O*-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre según la IUPAC) (473) + TX, isoprotiolano (474) + TX, isotioato (1244) + TX, isoxatión (480) + TX, ivermectina [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, jodfenfós (1248) + TX, hormona juvenil I [CCN] + TX, hormona juvenil II [CCN] + TX, hormona juvenil III [CCN] + TX, keleván (1249) + TX, kinopreno (484) + TX, lambda-cihalotrina (198) + TX, arseniato de plomo [CCN] + TX, lepimectina (CCN) + TX, leptofós (1250) + TX, lindano (430) + TX, lirimfós (1251) + TX, lufenurón (490) + TX, litidación (1253) + TX, metilcarbamato de *m*-cumenilo (nombre según la IUPAC) (1014) + TX, fosfuro de magnesio (nombre de la IUPAC) (640) + TX, malatión (492) + TX, malonobeno (1254) + TX, mazidox (1255) + TX, mecarbam (502) + TX, mecarfón (1258) + TX, menazón (1260) + TX, mefosfolano (1261) + TX, cloruro mercurioso (513) + TX, mesulfenfós (1263) + TX, metaflumizona (CCN) + TX, metam (519) + TX, metam-potasio (519) + TX, metam-sodio (519) + TX, metacrifós (1266) + TX, metamidofós (527) + TX, fluoruro de metanosulfonilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1268) + TX, metidación (529) + TX, metiocarb (530) + TX, metocrotofós (1273) + TX, metomilo (531) + TX, metopreno (532) + TX, metoquin-butilo (1276) + TX, metotrina (533) + TX, metoxiclor (534) + TX, metoxifenozida (535) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, isotiocianato de metilo (543) + TX, metilcloroformo [CCN] + TX, cloruro de metileno [CCN] + TX, metoflutrina [CCN] + TX, metolcarb (550) + TX, metoxadiazona (1288) + TX, mevinfós (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, oxima de milbemicina [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, mirex (1294) + TX, monocrotofós (561) + TX, morfotión (1300) + TX, moxidectina [CCN] + TX, naftalofós [CCN] + TX, naled (567) + TX, naftaleno (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1303) + TX, NC-170 (código de desarrollo) (1306) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, nicotina (578) + TX, sulfato de nicotina (578) + TX, nifluridida (1309) + TX, nitenpiram (579) + TX, nitiazina (1311) + TX, nitrilacarb (1313) + TX, complejo de nitrilacarb y cloruro de zinc 1:1 (1313) + TX, NNI-0101 (código de compuesto) + TX, NNI-0250 (código de compuesto) + TX, nornicotina (nombre tradicional) (1319) + TX, novalurón (585) + TX, noviflumurón (586) + TX, etilfosfonotioato de *O*-5-dicloro-4-yodofenilo y *O*-etilo (nombre según la IUPAC) (1057) + TX, fosforotioato de *O,O*-dietilo y *O*-4-metil-2-oxo-2*H*-cromen-7-ilo (nombre según la IUPAC) (1074) + TX, fosforotioato de *O,O*-dietilo y *O*-6-metil-2-propilpirimidin-4-ilo (nombre según la IUPAC) (1075) + TX, ditiopirofosfato de *O,O,O,O*-tetrapropilo (nombre según la IUPAC) (1424) + TX, ácido oleico (nombre de la IUPAC) (593) + TX, ometoato (594) + TX, oxamilo (602) + TX, oxidemetón-metilo (609) + TX, oxideprofós (1324) + TX, oxidisulfotón (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, para-diclorobenceno [CCN] + TX, paratión (615) + TX, paratión-metilo (616) + TX, penflurón [CCN] + TX, pentaclorofenol (623) + TX, laurato de pentaclorofenilo (nombre según la IUPAC) (623) + TX, permetrina (626) + TX, aceites del petróleo (628) + TX, PH 60-38 (código de desarrollo) (1328) + TX, fenkaptón (1330) + TX, fenotrina (630) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosalona (637) + TX, fosfolán (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosnicloro (1339) + TX, fosfamidón (639) + TX, fosfina (nombre según la IUPAC) (640) + TX, foxim (642) + TX, foxim-metilo (1340) + TX, pirimetafós (1344) + TX, pirimicarb (651) + TX, pirimifós-etilo (1345) + TX, pirimifós-metilo (652) + TX, isómeros de policlorodidiclopentadieno (nombre según la IUPAC) (1346) + TX, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + TX, arsenito de potasio [CCN] + TX, tiocianato de potasio [CCN] + TX, praletrina (655) + TX, precoceno I [CCN] + TX, precoceno II [CCN] + TX, precoceno III [CCN] + TX, primidofós (1349) + TX, profenofós (662) + TX, proflutrina [CCN] + TX, promacilo (1354) + TX, promecarb (1355) + TX, propafós (1356) + TX, propetamfós (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidación (1360) + TX, protiofós (686) + TX, protoato (1362) + TX, protrifenbuto [CCN] + TX, pimetrozina (688) + TX, piraclófós (689) + TX, pirazofós (693) + TX, piresmetrina (1367) + TX, piretrina I (696) + TX, piretrina II (696) + TX, piretrinas (696) + TX, piridabeno (699) + TX, piridalilo (700) + TX, piridafentiión (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, piriproxifeno (708) + TX, quassia [CCN] + TX, quinalfós (711) + TX, quinalfós-metilo (1376) + TX, quinotión (1380) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + TX, rafoxanida [CCN] + TX, resmetrina (719) + TX, rotenona (722) + TX, RU 15525 (código de desarrollo) (723) + TX, RU 25475 (código de desarrollo) (1386) + TX, riania (1387) + TX, rianodina (nombre tradicional) (1387) + TX, sabadilla (725) + TX, escradán (1389) + TX, sebufós + TX, selamectina [CCN] + TX, SI-0009 (código de compuesto) + TX, SI-0205 (código de compuesto) + TX, SI-0404 (código de compuesto) + TX, SI-0405 (código de compuesto) + TX, silafluofeno (728) + TX, SN 72129 (código de desarrollo) (1397) + TX, arsenito de sodio [CCN] + TX, cianuro de sodio (444) + TX, fluoruro de sodio (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1399) + TX, hexafluorosilicato de sodio (1400) + TX, pentaclorofenóxido de sodio (623) + TX, seleniato de sodio (nombre según la IUPAC) (1401) + TX, tiocianato de sodio [CCN] + TX, sofamida (1402) + TX, espinosad (737) + TX, espiromesifeno (739) + TX, espirotetramat (CCN) + TX, sulcofurón (746) + TX, sulcofurón-sodio (746) + TX, sulfluramid (750) + TX, sulfotep (753) + TX, fluoruro de sulfurilo (756) + TX, sulprofós (1408) + TX, aceites de

alquitrán (758) + TX, tau-fluvalinato (398) + TX, tazimcarb (1412) + TX, TDE (1414) + TX, tebufenozida (762) + TX, tebufenpirad (763) + TX, tebupirimfós (764) + TX, teflubenzurón (768) + TX, teflutrina (769) + TX, temefós (770) + TX, TEPP (1417) + TX, teraletrina (1418) + TX, terbam + TX, terbufós (773) + TX, tetracloroetano [CCN] + TX, tetraclorvinfós (777) + TX, tetrametrina (787) + TX, teta-cipermetrina (204) + TX, tiaclopid (791) + TX, tiafenox + TX, tiametoxam (792) + TX, ticrofós (1428) + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiociclám (798) + TX, hidrogenooxalato de tiociclám (798) + TX, tiodicarb (799) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometón (801) + TX, tionazina (1434) + TX, tiosultap (803) + TX, tiosultap-sodio (803) + TX, turingiensina [CCN] + TX, tolfenpirad (809) + TX, tralometrína (812) + TX, transflutrina (813) + TX, transpermetrina (1440) + TX, triamifós (1441) + TX, triazamato (818) + TX, triazofós (820) + TX, triazuron + TX, triclorfón (824) + TX, triclorometafós-3 [CCN] + TX, tricloronat (1452) + TX, trifenofós (1455) + TX, triflumurón (835) + TX, trimetacarb (840) + TX, tripreno (1459) + TX, vamidotión (847) + TX, vaniliprol [CCN] + TX, veratridina (725) + TX, veratrína (725) + TX, XMC (853) + TX, xililcarb (854) + TX, YI-5302 (código de compuesto) + TX, zeta-cipermetrina (205) + TX, zetametrina + TX, fosfuro de cinc (640) + TX, zolapofós (1469) y ZXI 8901 (código de desarrollo) (858) + TX, ciantraniliprol [736994-63-19 + TX, clorantraniliprol [500008-45-7] + TX, cienopirafeno [560121-52-0] + TX, ciflumetofeno [400882-07-7] + TX, pirifluquinazón [337458-27-2] + TX, espinetoram [187166-40-1 + 187166-15-0] + TX, espirotetramat [203313-25-1] + TX, sulfoxaflor [946578-00-3] + TX, flupiprol [704886-18-0] + TX, meperflutrina [915288-13-0] + TX, tetrametilflutrina [84937-88-2] + TX, triflumezopirim (divulgado en el documento WO 2012/092115) + TX, fluxametamida (documento WO 2007/026965) + TX, un moluscicida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en óxido de bis(tributilestaño) (nombre según la IUPAC) (913) + TX, bromoacetamida [CCN] + TX, arseniato de calcio [CCN] + TX, cloetocarb (999) + TX, acetoarsenito de cobre [CCN] + TX, sulfato de cobre (172) + TX, fentina (347) + TX, fosfato férrico (nombre según la IUPAC) (352) + TX, metaldehído (518) + TX, metiocarb (530) + TX, niclosamida (576) + TX, niclosamida-olamina (576) + TX, pentaclorofenol (623) + TX, pentaclorofenóxido de sodio (623) + TX, tazimcarb (1412) + TX, tiodicarb (799) + TX, óxido de tributilestaño (913) + TX, trifenmorf (1454) + TX, trimetacarb (840) + TX, acetato de trifenilestaño (nombre según la IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestaño (nombre según la IUPAC) (347) + TX, piriprol [394730-71-3] + TX, un nematocida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en AKD-3088 (código de compuesto) + TX, 1,2-dibromo-3-cloropropano (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1045) + TX, 1,2-dicloropropano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (nombre según la IUPAC) (1063) + TX, 1,3-dicloropropeno (233) + TX, 1,1-dióxido de 3,4-diclorotetrahidrotiofeno (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1065) + TX, 3-(4-clorofenil)-5-metilrodanina (nombre según la IUPAC) (980) + TX, ácido 5-metil-6-tioxo-1,3,5-tiadiazinan-3-ilacético (nombre según la IUPAC) (1286) + TX, 6-isopentenilaminopurina (210) + TX, abamectina (1) + TX, acetoprol [CCN] + TX, alanilcarb (15) + TX, aldilcarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX, benclotiaz [CCN] + TX, benomilo (62) + TX, butilpiridabeno + TX, cadusafós (109) + TX, carbofurano (118) + TX, disulfuro de carbono (945) + TX, carbosulfán (119) + TX, cloropicrina (141) + TX, clorpirifós (145) + TX, cloetocarb (999) + TX, citocininas (210) + TX, dazomet (216) + TX, DBCP (1045) + TX, DCIP (218) + TX, diamidafós (1044) + TX, diclofenión (1051) + TX, diclilfós + TX, dimetoato (262) + TX, doramectina [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina [CCN] + TX, etopofós (312) + TX, dibromuro de etileno (316) + TX, fenamifós (326) + TX, fempirad + TX, fensulfotión (1158) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietán (1196) + TX, furfural [CCN] + TX, GY-81 (código de desarrollo) (423) + TX, heterofós [CCN] + TX, yodometano (nombre según la IUPAC) (542) + TX, isamidofós (1230) + TX, isazofós (1231) + TX, ivermectina [CCN] + TX, cinetina (210) + TX, mecarfón (1258) + TX, metam (519) + TX, metam-potasio (519) + TX, metam-sodio (519) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, isotiocianato de metilo (543) + TX, oxima de milbemicina [CCN] + TX, moxidectina [CCN] + TX, composición de *Myrothecium verrucaria* (565) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, oxamilo (602) + TX, forato (636) + TX, fosfamidón (639) + TX, fosfocarb [CCN] + TX, sebufós + TX, selamectina [CCN] + TX, espinosad (737) + TX, terbam + TX, terbufós (773) + TX, tetraclorotiofeno (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1422) + TX, tiafenox + TX, tionazina (1434) + TX, triazofós (820) + TX, triazuron + TX, xilenoles [CCN] + TX, YI-5302 (código de compuesto) y zeatina (210) + TX, fluensulfona [318290-98-1] + TX, un inhibidor de la nitrificación seleccionado del grupo de sustancias que consiste en etilxantato de potasio [CCN] y nitrapirina (580) + TX, un activador vegetal seleccionado del grupo de sustancias que consiste en acibenzolar (6) + TX, acibenzolar-S-metilo (6) + TX, probenazol (658) y extracto de *Reynoutria sachalinensis* (720) + TX, un rodenticida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 2-isovalerilindan-1,3-diona (nombre según la IUPAC) (1246) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)benzenosulfonamida (nombre según la IUPAC) (748) + TX, alfa-clorohidrina [CCN] + TX, fosfuro de aluminio (640) + TX, antu (880) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, carbonato de bario (891) + TX, bistiosemi (912) + TX, brodifacoum (89) + TX, bromadiolona (91) + TX, brometalina (92) + TX, cianuro de calcio (444) + TX, cloralosa (127) + TX, clorofacinona (140) + TX, colecalciferol (850) + TX, coumacloro (1004) + TX, coumafurilo (1005) + TX, coumatetralilo (175) + TX, crimidina (1009) + TX, difenacoum (246) + TX, difetialona (249) + TX, difacinona (273) + TX, ergocalciferol (301) + TX, flocoumafeno (357) + TX, fluoroacetamida (379) + TX, flupropadina (1183) + TX, clorhidrato de flupropadina (1183) + TX, gamma-HCH (430) + TX, HCH (430) + TX, cianuro de hidrógeno (444) + TX, yodometano (nombre según la IUPAC) (542) + TX, lindano (430) + TX, fosfuro de magnesio (nombre según la IUPAC) (640) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, norbormida (1318) + TX, fosacetim (1336) + TX, fosfina (nombre según la IUPAC) (640) + TX, fósforo [CCN] + TX, pindona (1341) + TX, arsenito de potasio [CCN] + TX, pirinurón (1371) + TX, escilirrosida (1390) + TX, arsenito de sodio [CCN] + TX, cianuro de sodio (444) + TX, fluoroacetato de sodio (735) + TX, estricnina (745) + TX, sulfato de talio [CCN] + TX, warfarina (851) y fosfuro de cinc (640) + TX,

un compuesto sinérgico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en piperonilato de 2-(2-butoxi)etilo (nombre según la IUPAC) (934) + TX, 5-(1,3-benzodioxol-5-il)-3-hexilciclohex-2-enona (nombre según la IUPAC) (903) + TX, farnesol con nerolidol (324) + TX, MB-599 (código de desarrollo) (498) + TX, MGK 264 (código de desarrollo) (296) + TX, butóxido de piperonilo (649) + TX, piprotal (1343) + TX, isómero de propilo (1358) + TX S421 (código de desarrollo) (724) + TX, sesamex (1393) + TX, sesamolina (1394) y sulfóxido (1406) + TX,

5 un repelente de animales seleccionado del grupo de sustancias que consiste en antraquinona (32) + TX, cloralosa (127) + TX, naftenato de cobre [CCN] + TX, oxocloruro de cobre (171) + TX, diazinona (227) + TX, dicitlopentadieno (nombre químico) (1069) + TX, guazatina (422) + TX, acetatos de guazatina (422) + TX, metiocarb (530) + TX, piridin-4-amina (nombre de la IUPAC) (23) + TX, tiram (804) + TX, trimetacarb (840) + TX, naftenato de cinc [CCN] y ziram (856) + TX,

10 un virucida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en manina [CCN] y ribavirina [CCN] + TX, un protector de lesiones seleccionado del grupo de sustancias que consiste en óxido mercúrico (512) + TX, octilina (590) y tiofanato-metilo (802) + TX,

15 y compuestos biológicamente activos seleccionados del grupo que consiste en azaconazol (60207-31-0) + TX, bitertanol [70585-36-3] + TX, bromuconazol [116255-48-2] + TX, ciproconazol [94361-06-5] + TX, difenoconazol [119446-68-3] + TX, diniconazol [83657-24-3] + TX, epoxiconazol [106325-08-0] + TX, fenbuconazol [114369-43-6] + TX, fluquinconazol [136426-54-5] + TX, flusilazol [85509-19-9] + TX, flutriafol [76674-21-0] + TX, hexaconazol [79983-71-4] + TX, imazalil [35554-44-0] + TX, imibenconazol [86598-92-7] + TX, ipconazol [125225-28-7] + TX, metconazol [125116-23-6] + TX, miclobutanil [88671-89-0] + TX, pefurazoato [101903-30-4] + TX, penconazol [66246-88-6] + TX, protioconazol [178928-70-6] + TX, pirifenox [88283-41-4] + TX, procloraz [67747-09-5] + TX, propiconazol [60207-90-1] + TX, simeconazol [149508-90-7] + TX, tebuconazol [107534-96-3] + TX, tetraconazol [112281-77-3] + TX, triadimefón [43121-43-3] + TX, triadimenol [55219-65-3] + TX, triflumizol [99387-89-0] + TX, triticonazol [131983-72-7] + TX, ancimidol [12771-68-5] + TX, fenarimol [60168-88-9] + TX, nuarimol [63284-71-9] + TX, bupirimato [41483-43-6] + TX, dimetirimol [5221-53-4] + TX, etirimol [23947-60-6] + TX, dodemorf [1593-77-7] + TX, fenpropidina [67306-00-7] + TX, fenpropimorf [67564-91-4] + TX, espiroxamina [118134-30-8] + TX, tridemorf [81412-43-3] + TX, ciprodinilo [121552-61-2] + TX, mepanipirim [110235-47-7] + TX, pirimetanilo [53112-28-0] + TX, fenciclonilo [74738-17-3] + TX, fludioxonilo [131341-86-1] + TX, benalaxilo [71626-11-4] + TX, furalaxilo [57646-30-7] + TX, metalaxilo [57837-19-1] + TX, R-metalaxilo [70630-17-0] + TX, ofurace [58810-48-3] + TX, oxadixilo [77732-09-3] + TX, benomilo [17804-35-2] + TX, carbendazim [10605-21-7] + TX, debacarb [62732-91-6] + TX, fuberidazol [3878-19-1] + TX, tiabendazol [148-79-8] + TX, clozolinato [84332-86-5] + TX, diclozolina [24201-58-9] + TX, iprodiona [36734-19-7] + TX, miclozolina [54864-61-8] + TX, procimidona [32809-16-8] + TX, vinclozolina [50471-44-8] + TX, boscalid [188425-85-6] + TX, carboxina [5234-68-4] + TX, fenfuram [24691-80-3] + TX, flutolanilo [66332-96-5] + TX, mepronilo [55814-41-0] + TX, oxicarboxina [5259-88-1] + TX, pentiopirad [183675-82-3] + TX, tifulzamida [130000-40-7] + TX, guazatina [108173-90-6] + TX, dodina [2439-10-3] [112-65-2] (base libre) + TX, iminoctadina [13516-27-3] + TX, azoxiestrobina [131860-33-8] + TX, dimoxiestrobina [149961-52-4] + TX, enestrobrina {Proc. BCPC, Int. Congr., Glasgow, 2003, 1, 93} + TX, fluoaestrobina [361377-29-9] + TX, kresoxim-metilo [143390-89-0] + TX, metominostrobrina [133408-50-1] + TX, trifloxiestrobina [141517-21-7] + TX, orisaestrobina [248593-16-0] + TX, picoxiestrobina [117428-22-5] + TX, piracloestrobina [175013-18-0] + TX, ferbam [14484-64-1] + TX, mancozeb [8018-01-7] + TX, maneb [12427-38-2] + TX, metiram [9006-42-2] + TX, propineb [12071-83-9] + TX, tiram [137-26-8] + TX, zineb [12122-67-7] + TX, ziram [137-30-4] + TX, captafol [2425-06-1] + TX, captán [133-06-2] + TX, diclofluanid [1085-98-9] + TX, fluoroimida [41205-21-4] + TX, folpet [133-07-3] + TX, tolilfluanida [731-27-1] + TX, caldo bordelés [8011-63-0] + TX, hidróxido de cobre [20427-59-2] + TX, oxocloruro de cobre [1332-40-7] + TX, sulfato de cobre [7758-98-7] + TX, óxido de cobre [1317-39-1] + TX, mancozeb [53988-93-5] + TX, oxina-cobre [10380-28-6] + TX, dinocap [131-72-6] + TX, nitrotal-isopropilo [10552-74-6] + TX, edifenfós [17109-49-8] + TX, iprobenfós [26087-47-8] + TX, isoprotiolano [50512-35-1] + TX, fosdifeno [36519-00-3] + TX, pirazofós [13457-18-6] + TX, tolclofós-metilo [57018-04-9] + TX, acibenzolar-S-metilo [135158-54-2] + TX, anilazina [101-05-3] + TX, bentiavalicarb [413615-35-7] + TX, blasticidina-S [2079-00-7] + TX, quinometionato [2439-01-2] + TX, cloroneb [2675-77-6] + TX, clorotalonilo [1897-45-6] + TX, ciflufenamida [180409-60-3] + TX, cimoxanilo [57966-95-7] + TX, diclona [117-80-6] + TX, diclocimet [139920-32-4] + TX, diclomezina [62865-36-5] + TX, diclorán [99-30-9] + TX, dietofencarb [87130-20-9] + TX, dimetomorf [110488-70-5] + TX, SYP-LI90 (Flumorf) [211867-47-9] + TX, ditianona [3347-22-6] + TX, etaboxam [162650-77-3] + TX, etridiazol [2593-15-9] + TX, famoxadona [131807-57-3] + TX, fenamidona [161326-34-7] + TX, fenoxanilo [115852-48-7] + TX, fentina [668-34-8] + TX, ferimzona [89269-64-7] + TX, fluazinam [79622-59-6] + TX, fluopicolida [239110-15-7] + TX, flusulfamida [106917-52-6] + TX, fenhexamida [126833-17-8] + TX, fosetil-aluminio [39148-24-8] + TX, himexazol [10004-44-1] + TX, iprovalicarb [140923-17-7] + TX, IKF-916 (Ciazofamid) [120116-88-3] + TX, kasugamicina [6980-18-3] + TX, metasulfocarb [66952-49-6] + TX, metrafenona [220899-03-6] + TX, pencicurón [66063-05-6] + TX, ftalida [27355-22-2] + TX, polioxinas [11113-80-7] + TX, probenazol [27605-76-1] + TX, propamocarb [25606-41-1] + TX, proquinazid [189278-12-4] + TX, piroquilon [57369-32-1] + TX, quinoxifeno [124495-18-7] + TX, quintozeno [82-68-8] + TX, azufre [7704-34-9] + TX, tiadinilo [223580-51-6] + TX, triazóxido [72459-58-6] + TX, triciclazol [41814-78-2] + TX, triforina [26644-46-2] + TX, validamicina [37248-47-8] + TX, zoxamida (RH7281) [156052-68-5] + TX, mandipropamida [374726-62-2] + TX, isopirazam [881685-58-1] + TX, sedaxano [874967-67-6] + TX, (9-diclorometileno-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (divulgada en el documento WO 2007/048556) + TX, (3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (divulgada en el documento WO 2006/087343) + TX, [(3*S*,4*R*,4*aR*,6*S*,6*aS*,12*R*,12*aS*,12*bS*)-3-[(ciclopropilcarbonil)oxil]-1,3,4,4*a*,5,6,6*a*,12,12*a*,12*b*-decahidro-6,12-dihidroxi-4,6*a*,12*b*-trimetil-11-oxo-9-(3-piridinil)-2*H*,11*H*nafto[2,1-*b*]pirano[3,4-*e*]piran-4-il]metil-

65

ciclopropanocarboxilato [915972-17-7] + TX y 1,3,5-trimetil-*N*-(2-metil-1-oxopropil)-*N*-[3-(2-metilpropil)-4-[2,2,2-trifluoro-1-metoxi-1-(trifluorometil)etil]fenil]-1-*H*-pirazol-4-carboxamida [926914-55-8] + TX.

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

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

25 La mezcla de principios activos de los compuestos de fórmula I seleccionados de las Tablas 1 a 4 y A, B, C y D con principios activos descritos anteriormente comprende un compuesto seleccionado de las Tablas 1 a 4 y A, B, C y D y un principio activo como se ha descrito anteriormente, preferentemente en una relación de mezcla de 100:1 a 1:6000, especialmente de 50:1 a 1:50, más especialmente en una relación de 20:1 a 1:20, incluso más especialmente de 10:1 a 1:10, muy especialmente de 5:1 y 1:5, dándose preferencia especial a una relación de 2:1 a 1:2, y siendo asimismo preferida una relación de 4:1 a 2:1, por encima de todo en una relación de 1:1, o 5:1, o 5:2, o 5:3, o 5:4, o 4:1, o 4:2, o 4:3, o 3:1, o 3:2, o 2:1, o 1:5, o 2:5, o 3:5, o 4:5, o 1:4, o 2:4, o 3:4, o 1:3, o 2:3, o 1:2, o 1:600, o 1:300, o 1:150, o
30 1:35, o 2:35, o 4:35, o 1:75, o 2:75, o 4:75, o 1:6000, o 1:3000, o 1:1500, o 1:350, o 2:350, o 4:350, o 1:750, o 2:750, o 4:750. Estas relaciones de mezcla están en peso.

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

40 Las mezclas que comprenden un compuesto de fórmula I seleccionado de las Tablas 1 a 4 y A, B, C y D y uno o más principios activos como se han descrito anteriormente pueden aplicarse, por ejemplo, en una única forma "de mezcla preparada", en una mezcla de pulverización combinada compuesta de formulaciones separadas de los componentes que son principios activos individuales, tal como una "mezcla en tanque", y en un uso combinado de los principios activos individuales cuando se aplican de una manera secuencial, es decir, uno detrás del otro en un periodo razonablemente corto, tal como unas pocas horas o días. El orden de aplicación de los compuestos de fórmula I seleccionados de las Tablas 1 a 4 y A, B, C y D y los principios activos como se han descrito anteriormente no es
45 esencial para llevar a cabo la presente invención.

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

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

60 Los métodos de aplicación para las composiciones, es decir, los métodos para controlar las plagas del tipo mencionado anteriormente, por ejemplo, mediante pulverización, atomización, espolvoreación, con cepillo, revestimiento, dispersión o vertido, que deben seleccionarse para adecuarse a los fines deseados de las circunstancias predominantes, y el uso de las composiciones para controlar las plagas del tipo mencionado anteriormente son otros objetos de la invención. Las tasas habituales de concentración se encuentran entre 0,1 y 1000 ppm, preferentemente entre 0,1 y 500 ppm, de principio activo. La tasa de aplicación por hectárea es generalmente de 1 a 2000 g de principio
65 activo por hectárea, en particular de 10 a 1000 g/ha, preferentemente de 10 a 600 g/ha.

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

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

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

25 La presente invención también comprende semillas recubiertas o tratadas con un compuesto de fórmula I o que lo contienen. La expresión "recubierto o tratado con y/o que lo contiene" generalmente significa que el principio activo está en su mayor parte en la superficie de la semilla en el momento de la aplicación, aunque una parte mayor o menor del principio puede penetrar en el material seminal, dependiendo del método de aplicación. Cuando dicho producto seminal se (re)planta, puede absorber el principio activo. En una realización, la presente invención proporciona un material de propagación vegetal en el que se ha adherido un compuesto de fórmula I. Además, proporciona de esta manera una composición que comprende un material de propagación vegetal tratado con un compuesto de fórmula I.

35 El tratamiento de semillas comprende todas las técnicas adecuadas de tratamiento de semillas conocidas en la técnica, tales como el revestimiento de semillas, el recubrimiento de semillas, el espolvoreado de semillas, el empapado de semillas y la granulación de semillas. La aplicación de tratamiento de semillas del compuesto de fórmula I puede llevarse a cabo mediante cualesquiera métodos conocidos, tal como pulverización o espolvoreo de las semillas antes de la siembra o durante la siembra / plantación de las semillas.

Ejemplos Biológicos:

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

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

Los siguientes compuestos provocaron al menos un 80% de mortalidad a una tasa de aplicación de 200 ppm: A4, A6, A8, B4, B5 y C2.

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

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

Los siguientes compuestos proporcionaron un efecto de al menos un 80% en al menos una de las dos categorías (mortalidad o inhibición del crecimiento) con una tasa de aplicación de 200 ppm:

A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, B1, B2, B3, B4, B5, C1 y C2.

Ejemplo B3: *Euschistus heros* (Chinche Marrón Neotropical):

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

ninfas N2. Las muestras se evaluaron para determinar la mortalidad y la inhibición del crecimiento en comparación con muestras no tratadas 5 días después de la infestación.

Los siguientes compuestos proporcionaron un efecto de al menos un 80% en al menos una de las dos categorías (mortalidad o inhibición del crecimiento) con una tasa de aplicación de 200 ppm:

A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A10, A11, A12, B2, B3, B4 y B5.

Ejemplo B4: *Myzus persicae* (áfido verde del melocotón): Actividad de alimentación/contacto

Sobre discos foliares de girasol colocados en agar en una placa de microtitulación de 24 pocillos se pulverizaron soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de 10'000 ppm en DMSO. Después de secarlos, los discos foliares se infestaron con una población de áfidos de edades variadas. Las muestras se evaluaron para determinar la mortalidad 6 días después de la infestación.

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

A1, A2, A4, A6, A8, A10, A11, B1, B2, B4 y B5.

Ejemplo B5: *Myzus persicae* (áfido verde del melocotón): Actividad intrínseca

Los compuestos de ensayo preparados a partir de soluciones madre de 10'000 ppm en DMSO se aplicaron con una pipeta en placas de microtitulación de 24 pocillos y se mezclaron con una solución de sacarosa. Las placas se cerraron con un Parafilm estirado. Se colocó una plantilla de plástico con 24 orificios en la placa y se colocaron plántulas de guisantes infestadas directamente en el Parafilm. La placa infestada se cerró con un papel de transferencia de gel y otra plantilla de plástico y luego se puso boca abajo. Las muestras se evaluaron para determinar la mortalidad 5 días después de la infestación.

Los siguientes compuestos dieron como resultado al menos 80% de mortalidad con una tasa de ensayo de 12 ppm: B1 y B3.

Ejemplo B6: *Plutella xylostella* (palomilla dorso de diamante):

Se trataron placas de microtitulación de 24 pocillos con dieta artificial con soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de 10'000 ppm en DMSO mediante pipeteo. Después del secado, las placas se infestaron con larvas L2 (de 10 a 15 por pocillo). Las muestras se evaluaron para determinar la mortalidad y la inhibición del crecimiento en comparación con muestras no tratadas 5 días después de la infestación.

Los siguientes compuestos proporcionaron un efecto de al menos un 80% en al menos una de las dos categorías (mortalidad o inhibición del crecimiento) con una tasa de aplicación de 200 ppm:

A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, B1, B2, B3, B4, B5, C1 y C2.

Ejemplo B7: *Spodoptera littoralis* (gusano de la hoja de algodón egipcio):

Sobre discos foliares de algodón colocados en agar en placas de microtitulación de 24 pocillos se pulverizaron soluciones de ensayo acuosas preparadas a partir de soluciones madre de 10'000 ppm en DMSO. Después de secarlos, los discos foliares se infestaron con cinco larvas L1. Las muestras se evaluaron para determinar la mortalidad, el efecto contra la alimentación y la inhibición del crecimiento en comparación con muestras no tratadas 3 días después de la infestación. Se produce control de *Spodoptera littoralis* mediante una muestra de ensayo cuando al menos una de las categorías de mortalidad, efecto contra la alimentación e inhibición del crecimiento es mayor que en la muestra no tratada.

Los siguientes compuestos dieron como resultado un control de al menos 80% con una tasa de aplicación de 200 ppm:

A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, B2, B3, B4, B5, C1 y C2.

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

Los compuestos de ensayo se aplicaron mediante pipeta a partir de soluciones madre de 10'000 ppm en DMSO en placas de 24 pocillos y se mezclaron con agar. Se colocaron semillas de lechuga sobre agar y la placa de múltiples pocillos se cerró con otra placa que contenía también agar. Después de 7 días, el compuesto fue absorbido por las raíces y la lechuga creció hasta la placa que hacía de tapa. Las hojas de lechuga se cortaron a continuación y se colocaron en la placa que hacía de tapa. Se pipetearon huevos de *Spodoptera* a través de una plantilla de plástico en un papel de transferencia de gel húmedo y la placa de la tapa se cerró con él. Las muestras se evaluaron para determinar la mortalidad, el efecto contra la alimentación y la inhibición del crecimiento en comparación con las muestras no tratadas 6 días después de la infestación.

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

A3, A4, A5, A6, A8, A10, B3, B4, B5 y C2.

Ejemplo B9: *Tetranychus urticae* (arañuela de dos manchas): Actividad de alimentación/contacto

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

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

A3.

Ejemplo B10: *Aedes aegypti* (Mosquito de la fiebre amarilla):

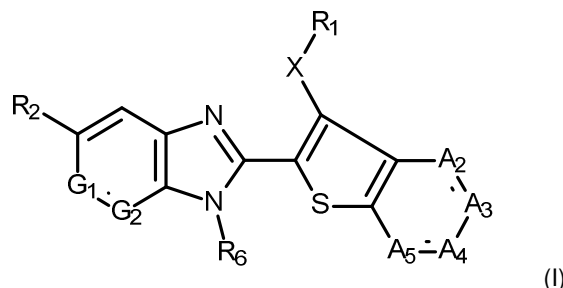
Se aplicaron soluciones de ensayo, con una tasa de aplicación de 200 ppm en etanol, a placas de cultivo tisular de 12 pocillos. Una vez que los depósitos estuvieron secos, se añadieron cinco *Aedes aegypti* hembra adultas de dos a cinco días de edad a cada pocillo, y se mantuvieron con una solución de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

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

A3, A4, A5, A6, A7, A8, A10, A12, B3, B4, B5 y C2.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula I



donde

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, representan CR₃;

X es S, SO o SO₂

R₁ es alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄; o es cicloalquilo C₃-C₆ mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄; o es cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄;

R₂ es hidrógeno, halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, O(haloalquilo C₁-C₄), -SF₅, -C(O)haloalquilo C₁-C₄, ciano, haloalquilo C₁-C₆ o es haloalquilo C₁-C₆ sustituido con uno o dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, metoxi y ciano; o es cicloalquilo C₃-C₆, que puede estar mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano, haloalquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄;

R₃ es hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, -SF₅, hidroxilo, amino, -NR₉R₁₀, C(O)NR₉ R₁₀, haloalquilo C₁-C₆, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, haloalquino C₂-C₆, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, alquil C₁-C₄sulfanilo, alquil C₁-C₄sulfinilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, O(haloalquilo C₁-C₄), -C(O)haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquilcarbonilo C₂-C₄, alcoxycarbonilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ que puede estar mono- o polisustituido con R₇, o es cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ que puede estar mono- o polisustituido con R₈;

R₃ es pirazolilo que puede estar mono- o polisustituido con halógeno, ciano o haloalquilo C₁-C₆

G₁ es N o CR₄;

G₂ es N o CR₅;

R₆ es alquilo C₁-C₄, que puede estar mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno y alquil C₁-C₂sulfinilo;

R₄ y R₅ son, independientemente el uno del otro, hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, o son cicloalquilo C₃-C₆ que puede estar mono- o polisustituido con R₇; o son cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ que puede estar mono- o polisustituido con R₈; o

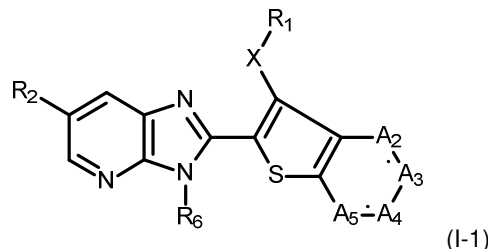
R₄ y R₅, independientemente el uno del otro, son alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalquino C₂-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, alquil C₁-C₆sulfanilo, alquil C₁-C₄sulfonilo, alquil C₁-C₆sulfinilo, haloalquil C₁-C₆sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalquil C₁-C₆sulfinilo o hidroxilo;

R₇ y R₈, independientemente el uno del otro, son halógeno, nitro, ciano, haloalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄;

R₉ y R₁₀, independientemente el uno del otro, son hidrógeno, ciano, alcoxi C₁-C₃ o alquilo C₁-C₆; y

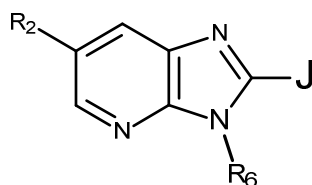
sales, estereoisómeros, enantiómeros, tautómeros y *N*-óxidos agroquímicamente aceptables de estos compuestos.

2. Un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, representado por los compuestos de fórmula I-1

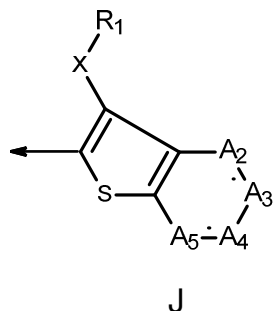


donde los sustituyentes X, R₁, R₂, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I en la reivindicación 1.

3. Un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, representado por los compuestos de fórmula I-1a



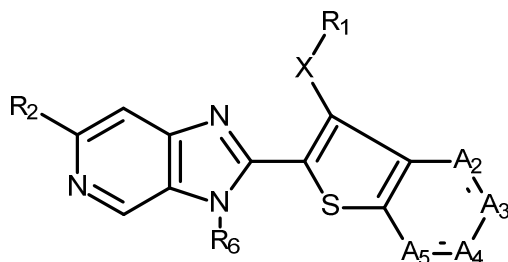
donde J es (I-1a),



donde

R₁ es alquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆;
 R₂ es halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, ciano o es cicloalquilo C₃-C₆, que puede estar mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄; y
 X, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I en la reivindicación 1.

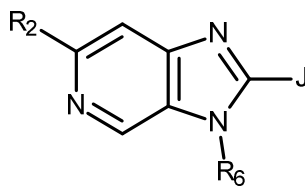
4. Un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, representado por los compuestos de fórmula I-2



(I-2),

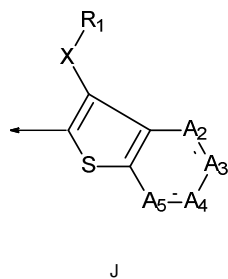
donde los sustituyentes X, R₁, R₂, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I en la reivindicación 1.

5. Un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, representado por los compuestos de fórmula I-2a



(I-2a),

donde J es

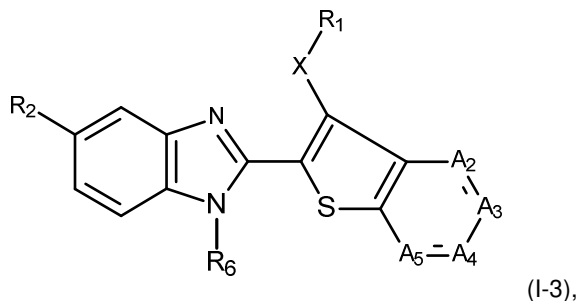


donde

R₁ es alquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆;

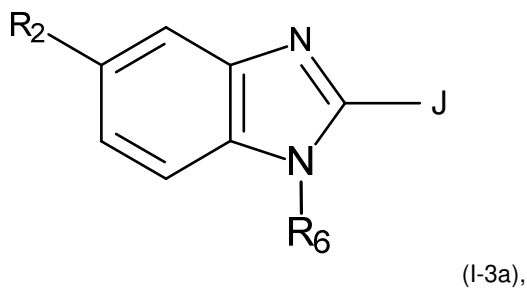
R₂ es halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfino, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, ciano o es cicloalquilo C₃-C₆, que puede estar mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄; y X, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I en la reivindicación 1.

6. Un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, representado por los compuestos de fórmula I-3

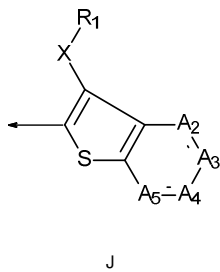


donde los sustituyentes X, R₁, R₂, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I en la reivindicación 1.

7. Un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, representado por los compuestos de fórmula I-3a



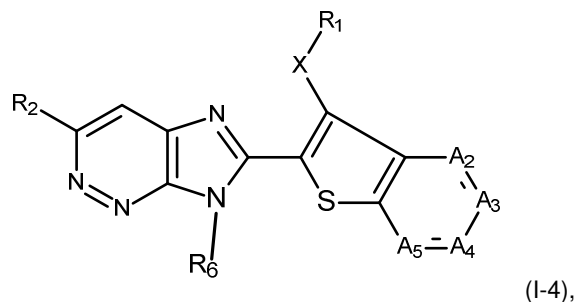
donde J es



donde

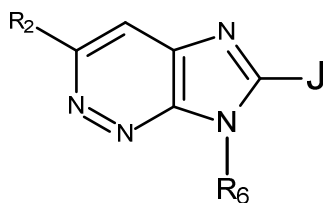
R₁ es alquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆;
 R₂ es halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfino, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, ciano o es cicloalquilo C₃-C₆, que puede estar mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄; y X, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I en la reivindicación 1.

8. Un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, representado por los compuestos de fórmula I-4



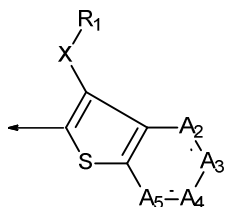
donde los sustituyentes X, R₁, R₂, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I en la reivindicación 1.

9. Un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, representado por los compuestos de fórmula I-4a



(I-4a),

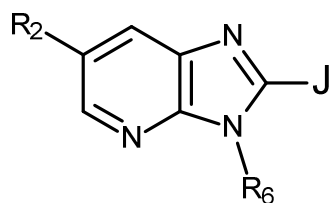
donde J es



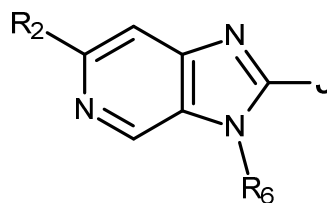
donde

R₁ es alquilo C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₆;
 R₂ es halógeno, haloalquil C₁-C₄sulfanilo, haloalquil C₁-C₄sulfinilo, haloalquil C₁-C₄sulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, ciano o es cicloalquilo C₃-C₆, que puede estar mono- o polisustituido con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, ciano y alquilo C₁-C₄; y
 X, A₂, A₃, A₄ y A₅ son como se han definido en la fórmula I en la reivindicación 1.

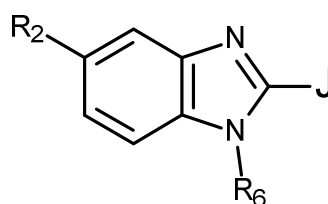
10. Un compuesto de fórmula I como se reivindica en la reivindicación 1 seleccionado entre las fórmulas I-1a, I-2a e I-3a



(I-1a),

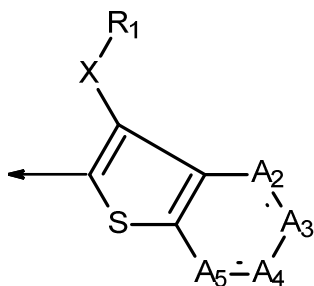


(I-2a),



(I-3a),

donde J es como se define como



R₂ es haloalquilo C₁-C₂, haloalquil C₁-C₂sulfanilo, haloalquil C₁-C₂ sulfinilo o haloalquil C₁-C₂ sulfonilo;
 R₆ es alquilo C₁-C₂; y

A₂, A₃, A₄ y A₅, independientemente los unos de los otros, son CR₃ donde R₃ es haloalquilo C₁-C₄, hidrógeno, halógeno, ciclopropilo o pirazolilo, o ciclopropilo o pirazolilo que pueden estar sustituidos con haloalquilo C₁-C₂.

11. Una composición plaguicida, que comprende al menos un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1 o, cuando proceda, un tautómero de este, en cada caso en forma libre o en forma salina que se pueda utilizar agroquímicamente, como principio activo y al menos un auxiliar.

12. Un método para controlar plagas, que comprende aplicar una composición de acuerdo con la reivindicación 11 a las plagas o a su entorno, con la excepción de un método para el tratamiento de un cuerpo humano o animal mediante cirugía o terapia y métodos de diagnóstico practicados en el cuerpo humano o animal.

13. Un método para la protección de semillas frente al ataque de plagas, que comprende tratar las semillas o el sitio en el que se plantan las semillas con una composición de acuerdo con la reivindicación 11.