

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 476**

51 Int. Cl.:

C07D 519/00 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2019** **PCT/EP2019/055824**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2019** **WO19175046**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2019** **E 19708558 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2022** **EP 3765466**

54 Título: **Derivados heterocíclicos bicíclicos condensados como plaguicidas**

30 Prioridad:

12.03.2018 EP 18161214

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

29.11.2022

73 Titular/es:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)

Kaiser-Wilhelm-Allee 1

51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

**HAGER, DOMINIK;
FISCHER, RÜDIGER;
HOFFMEISTER, LAURA;
WILLOT, MATTHIEU;
ILG, KERSTIN;
LINKA, MARC y
GÖRGENS, ULRICH**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

Observaciones:

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

ES 2 929 476 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 heterocíclicos bicíclicos condensados como plaguicidas

La presente invención se refiere a nuevos derivados heterocíclicos bicíclicos fusionados de las fórmulas (Ia) o (Ib), a formulaciones agroquímicas que contienen los compuestos de acuerdo con las fórmulas (Ia) o (Ib) y a su uso como acaricidas y/o insecticidas para controlar plagas animales, especialmente artrópodos y en particular insectos y arácnidos.

Los derivados heterocíclicos bicíclicos condensados con propiedades insecticidas ya se han descrito en la literatura, por ejemplo en los documentos WO 2016/162318, WO 2016/129684, WO 2016/023954, WO 2016/142326, WO 2016/169882, WO 2017/093180, WO 2017/061497, WO 2017/001311, WO 2017/001314, WO 2017/084879, WO 2017/089190, WO 2017/133994, WO 2017/155103, WO2018/033455, WO2018/050825, EP 17194731.0, EP18157886.5.

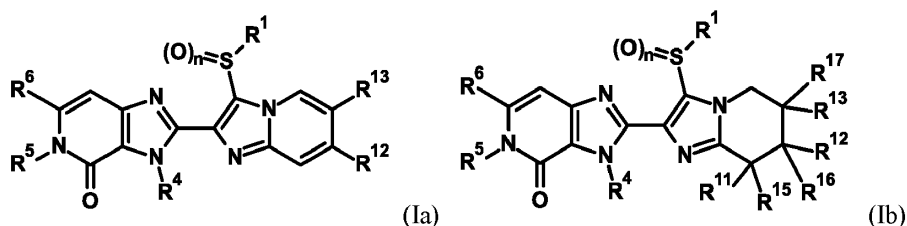
Los insecticidas y acaricidas modernos deben cumplir muchos requisitos, por ejemplo, en cuanto al nivel, la duración y la amplitud de su efecto y su posible uso. Las cuestiones de toxicidad, de protección de los insectos beneficiosos y de los polinizadores, de las propiedades medioambientales, de la degradabilidad en el suelo, de las tasas de aplicación, de la facilidad de combinación con otros ingredientes activos o auxiliares de formulación desempeñan un papel, así como la cuestión del esfuerzo necesario para la síntesis de un ingrediente activo, y la resistencia que puede producirse, por nombrar sólo algunos parámetros. Sólo por estas razones, la búsqueda de nuevos agentes de protección de cultivos no puede considerarse completa y existe una necesidad constante de nuevos compuestos con propiedades mejoradas en comparación con los compuestos conocidos, al menos en lo que respecta a aspectos individuales.

El objeto de la presente invención fue proporcionar compuestos para su uso en el control de plagas animales, mediante los cuales se complementa la gama de agentes de control de plagas desde varios aspectos.

Actualmente se han encontrado nuevos derivados heterocíclicos bicíclicos condensados que presentan ventajas sobre los compuestos ya conocidos, por ejemplo, se mencionan mejores propiedades biológicas o ecológicas, óptima degradabilidad en el suelo, procedimientos de aplicación más amplios, mejor actividad insecticida, acaricida, así como buena compatibilidad con los cultivos. Los derivados heterocíclicos bicíclicos condensados pueden utilizarse en combinación con otros agentes para mejorar la eficacia, especialmente contra insectos difíciles de controlar.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar nuevos

compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) (realización 5)



en donde

R^1 representa alquilo (C_1-C_4),

R^{12} representa hidrógeno, alquilo (C_1-C_4), halógeno, cicloalquilo (C_3-C_6)- haloalquilo (C_1-C_6), cicloalquil (C_3-C_6) sulfonilo, cicloalquil (C_3-C_6) carbonilo, haloalquilo (C_1-C_4) u opcionalmente cicloalquilo (C_3-C_6) sustituido por ciano,

R^{11} , R^{13} , R^{16} independientemente entre sí, representan hidrógeno o alquilo (C_1-C_4),

R^{15} , R^{17} representan hidrógeno, en donde máximo dos de los restos R^{11} , R^{12} , R^{13} o R^{16} representan un sustituyente distinto del hidrógeno, y

R^4 , R^5 independientemente uno del otro representan alquilo (C_1-C_4),

R^6 representa haloalquilo (C_1-C_4) y

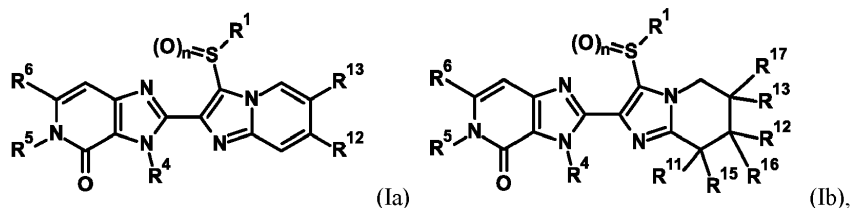
n representa 2.

Además, se descubrió que los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) presentan una muy buena eficacia como pesticidas, preferentemente como insecticidas y/o acaricidas, muestran una óptima degradabilidad en el suelo y, además, son generalmente muy bien tolerados por las plantas, en particular con respecto a las plantas cultivadas.

Los compuestos de acuerdo con la invención se definen generalmente por las fórmulas (Ia) o (Ib). A continuación se explican los sustituyentes o regiones preferidas de los restos enumerados, mencionados en la fórmula anterior y en las siguientes:

Realización 6-1

Compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib)



en las que

R¹ en particular representa etilo,

R¹² en particular representa hidrógeno, cianociclopropilo o trifluorometilo,

R¹³ en particular representa hidrógeno o metilo,

R¹¹, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ en particular, representan hidrógeno,

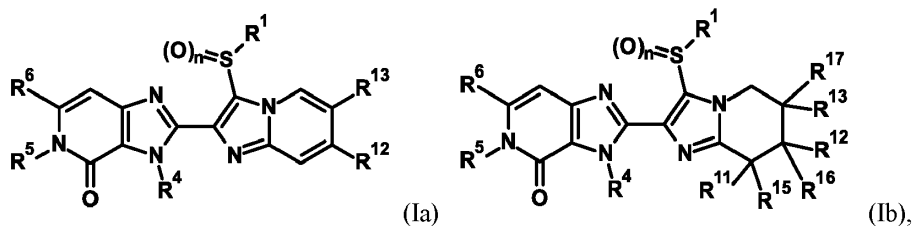
R⁴, R⁵ en particular, representan metilo,

R⁶ en particular, representa trifluorometilo y

n en particular representa 2.

Realización 6-2

Compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib)



en las que

R¹ en particular representa etilo,

R¹² en particular, representa el hidrógeno, el cianociclopropilo, metilo, trifluorometilo, ciclopropilcarbonilo, ciclopropilsulfonilo o ciclopropildifluorometilo,

R¹¹, R¹³, R¹⁶ independientemente entre sí, en particular representan hidrógeno o metilo,

R¹⁵, R¹⁷ en particular, representan hidrógeno, en donde un máximo de dos de los restos R¹¹, R¹², R¹³ o R¹⁶ representan un sustituyente distinto del hidrógeno y

R⁴, R⁵ en particular, representan metilo,

R⁶ en particular, representa trifluorometilo y

n en particular representa 2.

En lo que sigue, las realizaciones sobre los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) se refieren también, naturalmente, a los compuestos de las fórmulas (Ia') y (Ib'), que se engloban en la fórmula (Ia) y (Ib).

En lo que sigue, el término *realización 6* representa la *realización 6-1* o la *realización 6-2*.

En una realización destacada, la invención se refiere a compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib), en las que

R¹ representa etilo y

n, R⁴, R⁵, R⁶, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ tienen los significados descritos en la realización (5).

En una realización destacada, la invención se refiere a compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib), en las que

R⁴ representa metilo y

n, R¹, R⁵, R⁶, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ tienen los significados descritos en la realización (5).

En una realización destacada, la invención se refiere a compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib), en las que

R⁵ representa metilo y

n, R¹, R⁴, R⁶, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ tienen los significados descritos en la realización (5).

En una realización destacada, la invención se refiere a compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib), en las que

R⁶ representa trifluorometilo y

n , R^1 , R^4 , R^5 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} tienen los significados descritos en la realización (5).

En una realización muy particularmente preferida, la invención se refiere a compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib), en las que

R^1 representa etilo,

R^4 representa metilo,

R^5 representa metilo,

R^6 representa trifluorometilo y

n , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} tienen los significados descritos en la realización (5).

En una realización particularmente preferida, la invención se refiere a compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib), en las que

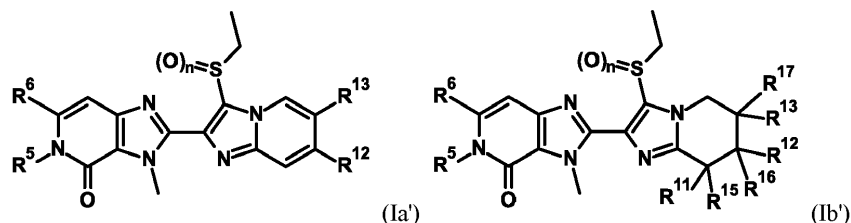
R^{12} representa el hidrógeno, cianociclopropilo, metilo, trifluorometilo, ciclopropilcarbonilo, ciclopropilsulfonilo o ciclopropildifluorometilo,

R^{11} , R^{13} , R^{16} independientemente uno del otro representan hidrógeno o metilo,

R^{14} , R^{15} y R^{17} representa hidrógeno,

en donde máximo dos de los restos R^{11} , R^{12} , R^{13} o R^{16} representan un sustituyente distinto del hidrógeno y n , R^1 , R^4 , R^5 y R^6 tienen los significados descritos en la realización (5).

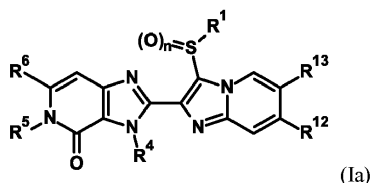
De manera particularmente preferida, las siguientes estructuras (Ia') o (Ib') resultan para las fórmulas (Ia) o (Ib),



en donde R^5 , R^6 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{15} , R^{16} , R^{17} y n tienen los significados descritos anteriormente, en particular los descritos en la realización (5) o la realización (6).

En una realización preferida de la invención, en las fórmulas (Ia) y (Ia') R^{13} representa hidrógeno.

Se prefieren además los compuestos de la fórmula I(a),



en la que R^1 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{12} , R^{13} y n tienen los significados descritos en la realización (5) o la realización (6).

Son particularmente preferidos los compuestos de la fórmula I(a), en la que,

R^1 es alquilo (C_1 - C_4),

R^{12} representa hidrógeno, alquilo (C_1 - C_4), halógeno, cicloalquilo (C_3 - C_6)- haloalquilo (C_1 - C_6), cicloalquil (C_3 - C_6) sulfonilo, cicloalquil (C_3 - C_6) carbonilo, haloalquilo (C_1 - C_4) u opcionalmente cicloalquilo (C_3 - C_6) sustituido una vez por ciano,

R^{11} , representa hidrógeno,

R^4 , R^5 representan independientemente uno de otro f para el alquilo (C_1 - C_4),

R^6 es haloalquilo (C_1 - C_4) y

n representa 2.

Muy particularmente preferidos son los compuestos de la fórmula I(a), en la que,

R^1 representa etilo,

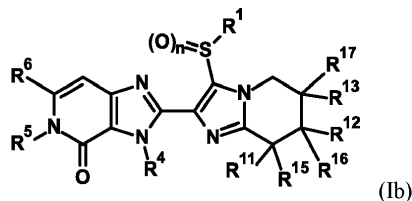
R^{12} representa hidrógeno, cianociclopropilo, metilo, trifluorometilo, ciclopropilcarbonilo, ciclopropilsulfonilo o ciclopropildifluorometilo,

R^{11} , representa hidrógeno,

R^4 , R^5 representa metilo,

R⁶ representa trifluorometilo y
n representa 2.

Se prefieren además los compuestos de la fórmula I(b),



en la que R¹, R⁴, R⁵, R⁶, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ y n tienen los significados descritos en (5) o en la realización (6).

Son particularmente preferidos los compuestos de la fórmula I(b), en la que,

R¹ representa alquilo (C₁-C₄),

R¹² representa hidrógeno, alquilo (C₁-C₄) o haloalquilo (C₁-C₄),

R¹¹, R¹³, R¹⁶ independientemente uno del otro, representan hidrógeno o alquilo (C₁-C₄),

R¹⁵, R¹⁷ representa hidrógeno,

en donde un máximo de dos de los restos R¹¹, R¹², R¹³ o R¹⁶ representan un sustituyente distinto del hidrógeno y
R⁴, R⁵ independientemente uno del otro representan alquilo (C₁-C₄),

R⁶ representa haloalquilo (C₁-C₄) y

n representa 2.

Muy particularmente preferidos son los compuestos de la fórmula I(b), en la que,

R¹ representa etilo,

R¹² representa hidrógeno, metilo o trifluorometilo,

R¹¹, R¹³, R¹⁶ representan independientemente uno de otro hidrógeno o metilo,

R¹⁵, R¹⁷ representa hidrógeno,

en donde un máximo de dos de los restos R¹¹, R¹², R¹³ o R¹⁶ representan un sustituyente distinto del hidrógeno y

R⁴, R⁵ representa metilo,

R⁶ representa trifluorometilo y

n representa 2.

Por definición, a menos que se indique de otro modo, el halógeno se selecciona de la serie que consiste en flúor, cloro, bromo y yodo, preferentemente de nuevo de la serie que consiste en flúor, cloro y bromo.

A menos que se defina de otro modo en otro pasaje, el término "alquilo", solo o en combinación con otros términos como por ejemplo haloalquilo, se entiende en el contexto de la presente invención como un resto de un grupo hidrocarburo alifático saturado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, que puede ser ramificado o no ramificado. Ejemplos de restos alquilo C₁-C₁₂ son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, neopentilo, tert-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 1-etilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo y n-dodecilo.

A menos que se defina de otro modo, el término "alqueno", solo o en combinación con otros términos, es entendido en la invención como un resto alqueno C₂-C₁₂ lineal o ramificado que tiene al menos un doble enlace, por ejemplo vinilo, alilo, 1-propenilo, isopropenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1,3-butadienilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1,3-pentadienilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo y 1,4-hexadienilo.

A menos que se defina de otro modo en otra parte, el término "alquino", solo o en combinación con otros términos, es entendido de acuerdo con la invención como un resto alquino C₂-C₁₂ lineal o ramificado que tiene al menos un triple enlace, por ejemplo etinilo, 1-propinilo y propargilo. El resto alquino también puede tener al menos un doble enlace.

Salvo que se defina de otro modo en otro pasaje, el término "cicloalquilo", solo o en combinación con otros términos, es entendido de acuerdo con la invención como un resto cicloalquilo C₃-C₈, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

El término "alcoxi", ya sea solo o en combinación con otros términos, como, por ejemplo, haloalcoxi, es entendido aquí como un resto O-alquilo, teniendo el término "alquilo" el significado dado anteriormente.

Los restos sustituidos por halógeno, por ejemplo haloalquilo (= haloalquilo), están halogenados una o varias veces hasta el máximo número posible de sustituyentes. En el caso de la halogenación múltiple, los átomos de halógeno

pueden ser iguales o diferentes. Los restos opcionalmente sustituidos pueden, salvo que se indique de otro modo, ser mono- o polisustituidos, en donde en el caso de fusiones múltiples los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes.

A menos que se defina de otro modo en otra parte, el término "arilo" se entiende, de acuerdo con la invención, como un resto aromático que tiene de 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente fenilo, naftilo, antrilo o fenantrenilo, particularmente preferido fenilo.

Salvo que se defina de otro modo en otro pasaje, el término "arilalquilo" es entendido como una combinación de restos "arilo" y "alquilo", tal como se definen en la invención, estando el resto generalmente unido a través del grupo alquilo, siendo ejemplos de ello el bencilo, el feniletilo o el α -metilbencilo, siendo el bencilo particularmente preferido.

Salvo que se defina de otro modo en otra parte, "heterociclo" significa un grupo heterocíclico mono-, bi- o tricíclico de átomos de C y al menos un heteroátomo, siendo al menos uno un ciclo aromático. Preferentemente, el grupo heterociclo contiene 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono y se selecciona de la serie de furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,3-oxadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,5-oxadiazolilo, 1,2,3-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,5-tiadiazolilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, 1,2,3-triazinilo, 1,2,4-triazinilo, 1,3,5-triazinilo, benzofurilo, bencisofurilo, benzotienilo, benzotienilo, indolilo, isoindolilo, indazolilo, benzotiazolilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, bencisoxazolilo, bencimidazolilo, 2,1,3-benzoxadiazoles, quinolinilo, isoquinolinilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, naftiridinilo, benzotriazinilo, purinilo, pteridinilo, imidazopiridinilo e indolizínilo.

Salvo que se defina de otro modo, "heterociclilo" significa un anillo monocíclico, saturado o parcialmente saturado de 4, 5, 6 o 7 miembros de átomos de C y al menos un heteroátomo en el anillo. Preferentemente, el grupo heterociclilo contiene 3, 4, 5 o 6 átomos de C y 1 o 2 heteroátomos de la serie oxígeno, azufre o nitrógeno. Ejemplos de heterociclilo son acetidinilo, azolidinilo, azinanilo, oxetanilo, oxolanilo, oxanilo, dioxanilo, tietanilo, tiolanilo, tianilo, tetrahidrofurilo.

Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) pueden estar presentes en diferentes composiciones como isómeros geométricos y/o como isómeros ópticamente activos o las correspondientes mezclas de isómeros, dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes. Estos estereoisómeros son, por ejemplo, enantiómeros, diastereoisómeros, atropisómeros o isómeros geométricos. La invención abarca, por tanto, los estereoisómeros puros, así como cualquier mezcla de estos isómeros.

Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) también pueden estar presentes como sales, en particular sales de adición de ácidos y complejos de sales metálicas. Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) y sus sales de adición de ácidos y complejos de sales metálicas tienen una buena eficacia, especialmente para el control de plagas animales.

Como sales adecuadas de los compuestos de las fórmulas generales (Ia) o (Ib) pueden mencionarse sales no tóxicas convencionales, es decir, sales con bases correspondientes y sales con ácidos añadidos. Se prefieren las sales con bases inorgánicas, como las sales de metales alcalinos, por ejemplo, sales de sodio, potasio o cesio, sales de metales alcalinotérreos, por ejemplo, sales de calcio o magnesio, sales de amonio, sales con bases orgánicas así como con aminas inorgánicas, por ejemplo sales de trietilamonio, dicitlohexilamonio, N,N'-dibenciletilendiamonio, piridinio, picolinio o etanolamonio, sales con ácidos inorgánicos, por ejemplo clorhidratos, bromhidratos, dihidrosulfatos, trihidrosulfatos o fosfatos, sales con ácidos carboxílicos orgánicos o ácidos sulfónicos orgánicos, por ejemplo formiatos, acetatos, trifluoroacetatos, maleatos, tartratos, metanosulfonatos, bencenosulfonatos o paratoluenosulfonatos, sales con aminoácidos básicos, por ejemplo arginatos, aspartatos o glutamatos y similares.

Las definiciones o explicaciones de los restos enumeradas anteriormente en general o en las áreas preferidas se aplican en consecuencia a los productos finales y a los productos de partida e intermedios. Estas definiciones de restos pueden combinarse entre sí, es decir, también entre las respectivas áreas de preferencia.

De acuerdo con la invención, preferentemente se usan compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) en los que está presente una combinación de los significados enumerados anteriormente como preferidos.

De acuerdo con la invención, se usan de modo particularmente preferido los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) en los que está presente una combinación de los significados enumerados anteriormente como particularmente preferidos.

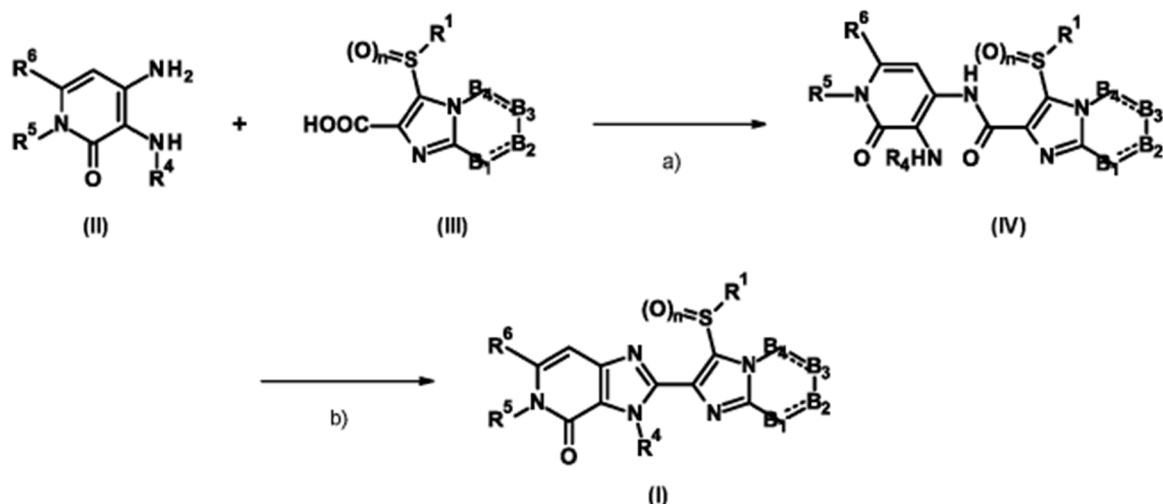
De acuerdo con la invención, se utilizan con especial preferencia compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) en las que está presente una combinación de los significados enumerados anteriormente como particularmente preferidos.

Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) en los que está presente una combinación de los significados enumerados anteriormente como resaltados, son utilizados de acuerdo con la invención.

Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) en los que está presente una combinación de los significados enumerados anteriormente como especiales, son utilizados en particular de acuerdo con la invención.

Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) de acuerdo con la invención pueden obtenerse por los procedimientos mostrados en los siguientes esquemas

Procedimiento A



5

Las variables B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , R^1 , R^4 , R^5 , R^6 y n se definen al respecto como se ha descrito anteriormente de acuerdo con las fórmulas (Ia) o (Ib), en particular en las realizaciones 5 a 6.

10 Paso a)

Los compuestos de la fórmula (IV) pueden prepararse haciendo reaccionar compuestos de la fórmula (II) con ácidos carboxílicos de la fórmula (III) en presencia de un agente de condensación o una base.

15 Los compuestos de la fórmula (II) pueden prepararse de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO2016/023954. Los ácidos carboxílicos de la fórmula (III) pueden prepararse de acuerdo con los procedimientos publicados en el documento WO2016/162318. Otros procedimientos para la preparación de ácidos carboxílicos (III) se describen en los procedimientos B y C.

20 La reacción de los compuestos de la fórmula (II) con los ácidos carboxílicos de la fórmula (III) puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente o en un disolvente, preferentemente la reacción se lleva a cabo en un disolvente seleccionado entre los disolventes comunes inertes en las condiciones de reacción imperantes. Se prefieren éteres como el éter diisopropílico, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano; hidrocarburos halogenados como por ejemplo diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano o clorobenceno; Nitrilos, como por ejemplo acetronitrilo o propionitrilo; hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo tolueno o xileno; disolventes polares apróticos, como por ejemplo la N,N-dimetilformamida o la N-metilpirrolidona; o compuestos que contienen nitrógeno, como la piridina.

30 Los agentes de condensación adecuados son por ejemplo carbodiimidas como el clorhidrato de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida (EDCI), 1,3-diclohexilcarbodiimida, cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo.

Las bases adecuadas son bases inorgánicas comúnmente utilizadas en tales reacciones. Preferentemente, se utilizan bases seleccionadas ejemplarmente del grupo formado por acetatos, fosfatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos. Se prefieren especialmente acetato de sodio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, carbonato de cesio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato ácido de sodio y carbonato ácido de potasio. Otras bases adecuadas son los hidruros de metales alcalinos, como por ejemplo hidruro de sodio.

La reacción puede llevarse a cabo en vacío, a presión normal o bajo sobrepresión y a temperaturas de 0 °C a 180 °C, preferentemente la reacción se lleva a cabo a presión normal y a temperaturas de 20 a 140 °C.

40

Paso b)

Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) pueden prepararse por condensación de los compuestos de la fórmula (IV), por ejemplo, de forma análoga al procedimiento descrito en los documentos WO2009/131237, WO2010/125985, WO2011/043404, WO2011/040629, WO2012/086848, WO2013/018928, WO2015/000715 o WO 2015/121136.

La reacción para dar compuestos de la fórmula (IV) puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente o en un disolvente, preferentemente la reacción se lleva a cabo en un disolvente seleccionado entre los disolventes comunes que son inertes en las condiciones de reacción predominantes. Se prefieren éteres como por ejemplo éter diisopropílico, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, éter metílico de tertbutilo; hidrocarburos halogenados como por ejemplo diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano o clorobenceno; nitrilos como por ejemplo acetonitrilo o propionitrilo; hidrocarburos aromáticos como por ejemplo tolueno o xileno; disolventes polares apróticos como N,N-dimetilformamida o N-metilpirrolidona o compuestos que contienen nitrógeno como por ejemplo la piridina.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia de un agente de condensación, un ácido, una base o un agente de cloración.

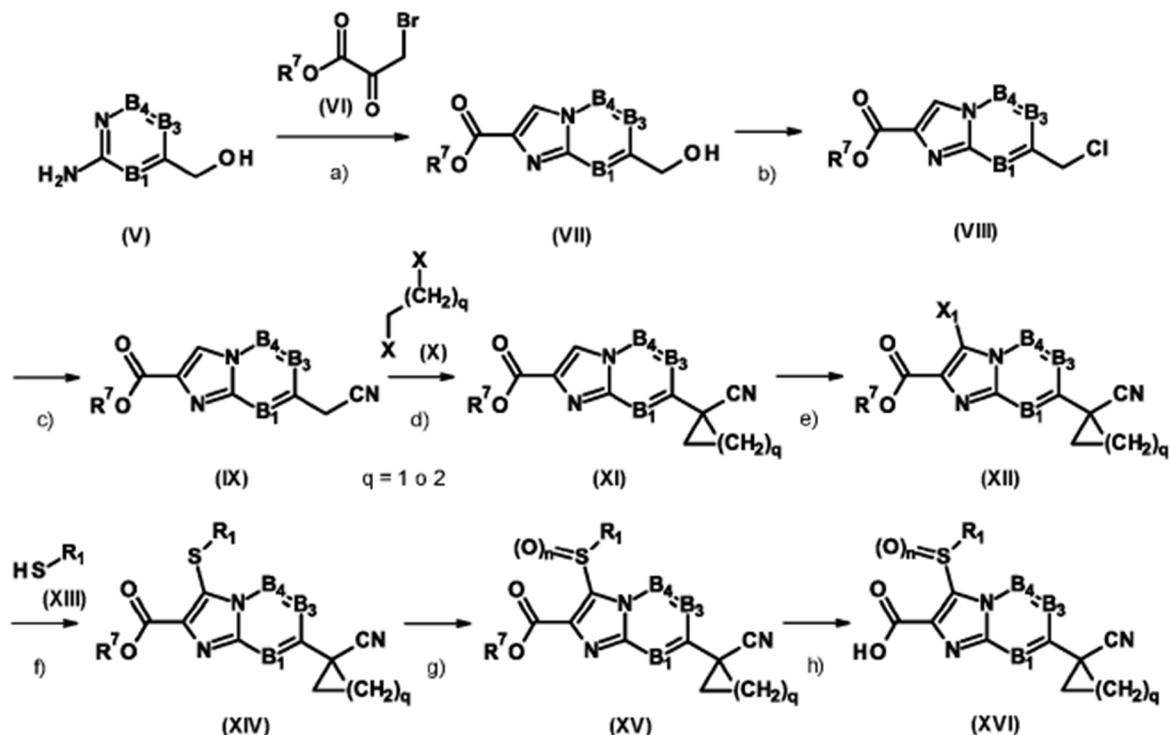
Son ejemplos de agentes de condensación adecuados carbodiimidas como el clorhidrato de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida (EDCI) o 1,3-diclohexilcarbodiimida; anhídridos como el anhídrido acético, el anhídrido trifluoroacético; una mezcla de trifenilfosfina, una base y tetracloruro de carbono; o una mezcla de trifenilfosfina y un azodiéster como por ejemplo ácido dietilazodicarboxílico.

Son ejemplos de ácidos adecuados que pueden utilizarse en la reacción descrita los ácidos sulfónicos, como el ácido para-toluenosulfónico; los ácidos carboxílicos, como el ácido acético o los ácidos polifosfóricos.

Ejemplos de bases adecuadas son los heterociclos que contienen nitrógeno, como la piridina, la picolina, la 2,6-lutidina, el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undeceno (DBU); las aminas terciarias, como la trietilamina y la N,N-diisopropiletilamina; las bases inorgánicas, como el fosfato de potasio, el carbonato de potasio y el hidruro de sodio.

Un ejemplo de agente de cloración adecuado es el oxiclورو de fósforo.

La reacción puede llevarse a cabo en vacío, a presión normal o bajo sobrepresión y a temperaturas de 0 °C a 200 °C

Procedimiento B

Las variables B_1 , B_3 , B_4 , R^1 y n se definen al respecto como se ha descrito anteriormente de acuerdo con las fórmulas (Ia) o (Ib), en particular en las realizaciones 5 a 6. X es Cl, Br o I, R^7 es alquilo (C_1 - C_4) y q es 1 o 2.

Paso a)

Los compuestos de la fórmula (VII), pueden prepararse por analogía con los procedimientos descritos en European Journal of Medicinal Chemistry, 29 (1994) 279-286 WO2006/71752 WO2012/80232 Journal of Medicinal Chemistry, 57 (2014), 4196-4212 WO2012/143599 WO2015/48245 y WO2006/18725 haciendo reaccionar compuestos de la fórmula (V) con un compuesto de carbonilo adecuado, por ejemplo un derivado de bromopiruvato de la fórmula (VI), a temperatura ambiente o en condiciones térmicas en un disolvente adecuado como, por ejemplo, etanol, tetrahidrofurano, acetonitrilo o dimetilformamida.

Los derivados de bromopiruvato de la fórmula (VI) están disponibles comercialmente. Los compuestos de la fórmula (V) están disponibles en el mercado o pueden prepararse por procedimientos conocidos, por ejemplo de modo análogo a los procedimientos descritos en Chemical Communications, 44 (2010), 925-927 Journal of the American Chemical Society, 68 (1946), 453-457 WO2009/29625 Journal of the American Chemical Society, 137 (2015), 8388-8391 Journal of Medicinal Chemistry, 57 (2014), 4196-4212, Helvetica Chimica Acta, 55 (1972), 565-568 y Synthesis, 9 (1985), 884-886.

Paso b)

Los compuestos de la fórmula (VIII) pueden prepararse a partir de compuestos de la fórmula (VII), por ejemplo, de forma análoga al procedimiento descrito en los documentos WO2008/36216, WO2004/22561, WO2006/23707, WO2006/133006, WO2014/60375, US2004/23981 o EP3018125 procedimientos descritos.

La reacción para dar compuestos de la fórmula (VIII) puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente o en un disolvente, preferentemente la reacción se lleva a cabo en un disolvente seleccionado entre los disolventes comunes que son inertes en las condiciones de reacción predominantes. Se prefieren éteres como por ejemplo el éter diisopropílico, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el éter metílico de *tert*-butilo; hidrocarburos halogenados como por ejemplo diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano o clorobenceno; nitrilos como por ejemplo acetonitrilo o propionitrilo; hidrocarburos aromáticos como por ejemplo tolueno o xileno; disolventes polares apróticos como por ejemplo *N,N*-dimetilformamida o *N*-metilpirrolidona o compuestos que contienen nitrógeno como por ejemplo piridina.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia de un agente de cloración y, opcionalmente, de una base.

Ejemplos de agentes de cloración adecuados son el cloruro de tionilo, el cloruro de ácido metanosulfónico o el cloruro de fósforo.

Ejemplos de bases adecuadas son los heterociclos que contienen nitrógeno, como la piridina, la picolina, la 2,6-lutidina, el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undeceno (DBU); las aminas terciarias, como la trietilamina y la *N,N*-diisopropiletilamina; las bases inorgánicas, como el fosfato de potasio, el carbonato de potasio y el hidróxido de sodio.

La reacción puede llevarse a cabo en el vacío, a presión normal o bajo sobrepresión y a temperaturas de 0 °C a 200 °C.

Paso c)

Los compuestos de la fórmula (IX) pueden prepararse por sustitución a partir de compuestos de la fórmula (VIII), por ejemplo, de forma análoga a los procedimientos descritos en los documentos US2014/57914, EP2036905, J. Agric. Food Chem. 2017, 65, 1272-1280, WO2009/114180, o Tetrahedron 2005, 6115.

La reacción para dar compuestos de la fórmula (IX) puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente o en un disolvente, preferentemente la reacción se lleva a cabo en un disolvente seleccionado entre los disolventes comunes que son inertes en las condiciones de reacción predominantes. Se prefieren los disolventes polares como por ejemplo el dimetilsulfóxido o la *N,N*-dimetilformamida o el acetonitrilo.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia de un agente de cianuración.

Ejemplos de agentes cianuración adecuados son el cianuro de sodio o el cianuro de potasio.

La reacción puede llevarse a cabo en vacío, a presión normal o bajo sobrepresión y a temperaturas de 0 °C a 200 °C.

Paso d)

Los compuestos de la fórmula (XI) pueden prepararse haciendo reaccionar los compuestos de la fórmula (IX) con compuestos de la fórmula (X) en presencia de una base, por ejemplo de acuerdo con los procedimientos descritos en WO2016/041819.

5 Los compuestos de la fórmula (X) están disponibles comercialmente,

La conversión a compuestos de la fórmula (IX) se realiza normalmente en un disolvente. Se prefieren los hidrocarburos halogenados como por ejemplo el diclorometano, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el 1,2-dicloroetano o el clorobenceno, los disolventes polares apróticos como por ejemplo la acetona, la N,N-dimetilformamida, la N-metilpirrolidona, el dimetilsulfóxido, los nitrilos como por ejemplo el acetonitrilo o los ésteres como por ejemplo el acetato de etilo.

Ejemplos de bases adecuadas son los heterociclos que contienen nitrógeno, como la piridina, el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undeceno (DBU); aminas terciarias, como la trietilamina y la N,N-diisopropiletilamina; bases inorgánicas, como el fosfato de potasio, el carbonato de cesio, el carbonato de potasio y el hidruro de sodio.

La reacción puede llevarse a cabo en el vacío, a presión normal o bajo sobrepresión y a temperaturas de 0°C a 200 °C.

Paso e)

Los compuestos de la fórmula (XII) pueden prepararse por procedimientos conocidos a partir de compuestos de la fórmula (XI) mediante halogenación, de manera análoga a los procedimientos descritos en los documentos WO2009/23179, WO2010/91411, WO2011/41713 y Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 22 (2012), 3460-3466, por ejemplo con N-clorosuccinimida como agente de halogenación en dimetilformamida como disolvente.

Paso f)

Los compuestos de la fórmula (XIV) pueden prepararse haciendo reaccionar los compuestos de la fórmula (XII) con los compuestos de la fórmula (XIII) en presencia de una base.

Los derivados de mercaptano de la fórmula (XIII) como, por ejemplo, el metilmercaptano, el etilmercaptano o el isopropilmercaptano están disponibles en el mercado o pueden prepararse mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, de modo análogo al procedimiento descrito en los documentos US2006/25633, US2006/111591, US2820062, Chemical Communications, 13 (2000), 1163-1164 o Journal of the American Chemical Society, 44 (1922), p. 1329.

La reacción para dar el compuesto de la fórmula (XII) puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente o en un disolvente, preferentemente la reacción se lleva a cabo en un disolvente seleccionado entre los disolventes comunes que son inertes en las condiciones de reacción predominantes. Se prefieren éteres como por ejemplo el éter diisopropílico, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el tert-butil metil éter; nitrilos como por ejemplo el acetonitrilo o el propionitrilo; hidrocarburos aromáticos como por ejemplo tolueno o el xileno; disolventes polares apróticos como por ejemplo N,N-dimetilformamida, la N-metilpirrolidona o el dimetilsulfóxido.

Ejemplos de bases adecuadas son las bases inorgánicas del grupo formado por acetatos, fosfatos y carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos. Son preferidos el carbonato de cesio, el carbonato de sodio y el carbonato de potasio. Otras bases adecuadas son los hidruros de metales alcalinos, como por ejemplo el hidruro de sodio.

Paso g)

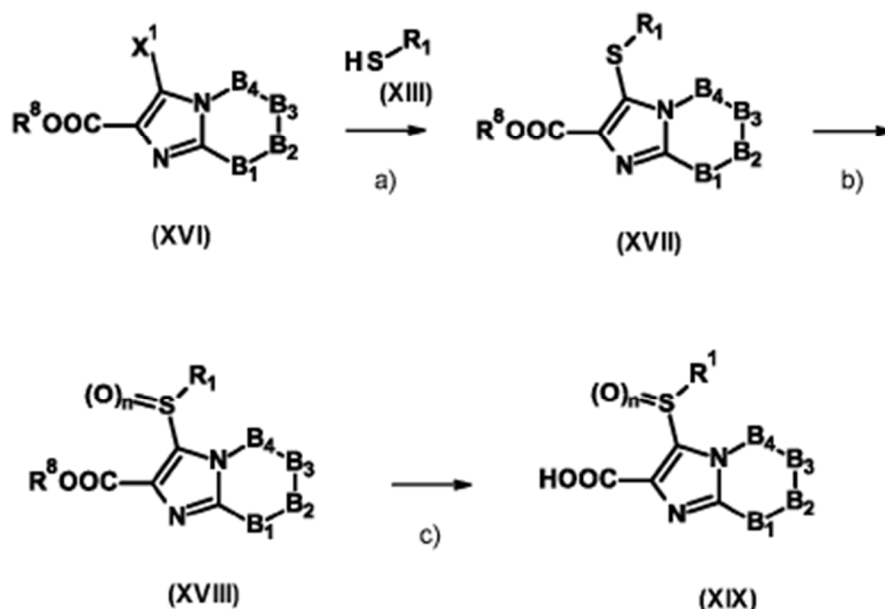
Los compuestos de la fórmula (XV) pueden prepararse por oxidación de los compuestos de la fórmula (XIV). La oxidación se realiza generalmente en un disolvente. Se prefieren los hidrocarburos halogenados como por ejemplo el diclorometano, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el 1,2-dicloroetano o el clorobenceno; los alcoholes como el metanol o el etanol; el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico o agua.

Ejemplos de agentes oxidantes adecuados son el peróxido de hidrógeno y el ácido metacloroperbenzoico.

La reacción puede llevarse a cabo en vacío, a presión normal o bajo sobrepresión y a temperaturas de -20 °C a 120 °C.

Paso h)

Los ésteres de la fórmula (XV) pueden ser transformados mediante el uso de procedimientos estándar, véanse los documentos DE 2221647 y WO2011/41713, en el ácido de la fórmula (XVI), por ejemplo con un hidróxido alcalino como base, como hidróxido de sodio o hidróxido de litio, en un alcohol como disolvente, como etanol o una mezcla de tetrahidrofurano y agua.

Procedimiento C

Las variables B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , R^1 y n se definen al respecto como se ha descrito anteriormente de acuerdo con las fórmulas (Ia) o (Ib), en particular en las realizaciones 5 a 6. X^1 es Cl, Br o I y R^8 es alquilo (C_1 - C_4).

Paso a)

Los compuestos de la fórmula (XVII) pueden prepararse haciendo reaccionar los compuestos de la fórmula (XVI) con los compuestos de la fórmula (XIII) en presencia de una base.

Los ésteres de ácidos carboxílicos de la fórmula (XVI) están disponibles en el mercado o pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo, de modo análogo al procedimiento descrito en el documento WO2018/033455.

Los derivados de mercaptano de la fórmula (XIII) como, por ejemplo, el metilmercaptano, el etilmercaptano o el isopropilmercaptano están disponibles en el mercado o pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo, de modo análogo al procedimiento descrito en los documentos US2006/25633, US2006/111591, US2820062, Chemical Communications, 13 (2000), 1163-1164 o Journal of the American Chemical Society, 44 (1922), p. 1329.

La reacción para dar el compuesto de la fórmula (XVII) puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente o en un disolvente, preferentemente la reacción se lleva a cabo en un disolvente seleccionado entre los disolventes comunes que son inertes en las condiciones de reacción predominantes. Se prefieren éteres como por ejemplo el éter diisopropílico, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el tert-butilmetiléter; nitrilos como por ejemplo el acetonitrilo o el propionitrilo; hidrocarburos aromáticos como por ejemplo el tolueno o el xileno; disolventes polares apróticos como por ejemplo la N,N-dimetilformamida, la N-metilpirrolidona o el dimetilsulfóxido.

Ejemplos de bases adecuadas son las bases inorgánicas del grupo formado por acetatos, fosfatos y carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos. Son preferidos al respecto el carbonato de cesio, el carbonato de sodio y el carbonato de potasio. Otras bases adecuadas son los hidruros de metales alcalinos, como por ejemplo el hidruro de sodio.

Paso b)

Los compuestos de la fórmula (XVIII) pueden prepararse por oxidación de los compuestos de la fórmula (XVII). La oxidación se realiza generalmente en un disolvente. Se prefieren los hidrocarburos halogenados como por ejemplo

diclorometano, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el 1,2-dicloroetano o el clorobenceno; los alcoholes como el metanol o el etanol; el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico o el agua.

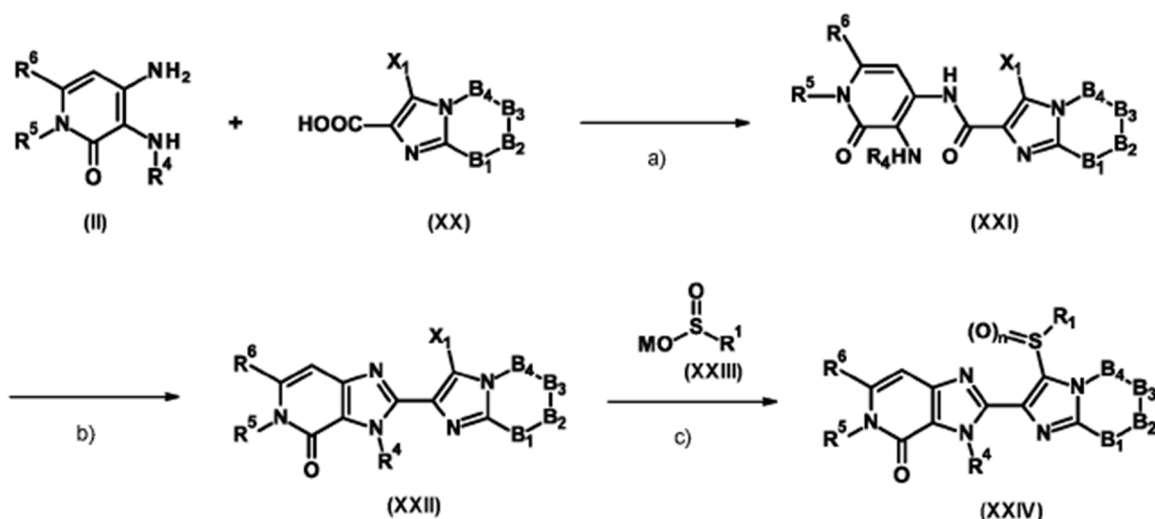
Ejemplos de agentes oxidantes adecuados son el peróxido de hidrógeno y el ácido metacloroperbenzoico.

La reacción puede llevarse a cabo en el vacío, a presión normal o bajo sobrepresión y a temperaturas de -20 °C a 120 °C.

Paso c)

Los ésteres de la fórmula (XVIII) pueden convertirse mediante el uso de procedimientos estándar, véanse los documentos DE 2221647 y WO2011/41713, en el ácido de la fórmula (XIX), por ejemplo con un hidróxido alcalino como base, como hidróxido de sodio o hidróxido de litio, en un alcohol como disolvente, como por ejemplo etanol o una mezcla de tetrahidrofurano y agua.

Procedimiento D



Las variables B₁, B₂, B₃, B₄, R¹, R⁴, R⁵, R⁶ y n se definen al respecto como se ha descrito anteriormente de acuerdo con las fórmulas (Ia) o (Ib), en particular en las realizaciones 5 a 6. X¹ representa Cl, Br o I y M representa Na, K o Li.

Paso a)

Los compuestos de la fórmula (XXII) pueden prepararse mediante la reacción de compuestos de la fórmula (II) con ácidos carboxílicos de la fórmula (XX) en presencia de un agente de condensación o una base.

Los compuestos de la fórmula (II) pueden prepararse de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento WO2016/023954. Los ácidos carboxílicos de la fórmula (XX) están disponibles en el mercado o pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo análogos al procedimiento descrito en el documento WO2018/033455.

La reacción de los compuestos de la fórmula (II) con los ácidos carboxílicos de la fórmula (XX) puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente o en un disolvente, preferentemente la reacción se lleva a cabo en un disolvente seleccionado entre los disolventes comunes inertes en las condiciones de reacción imperantes. Se prefieren éteres como por ejemplo el éter diisopropílico, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano; hidrocarburos halogenados como por ejemplo el diclorometano, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el 1,2-dicloroetano o el clorobenceno; nitrilos, como por ejemplo el acetonitrilo o el propionitrilo; hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo el tolueno o el xileno; disolventes polares apróticos, como por ejemplo N,N-dimetilformamida o la N-metilpirrolidona; o compuestos que contienen nitrógeno, como por ejemplo piridina.

Los agentes de condensación adecuados son por ejemplo carbodiimidas como el clorhidrato de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida (EDCI), 1,3-diclohexilcarbodiimida, cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo.

Las bases adecuadas son bases inorgánicas comúnmente utilizadas en tales reacciones. Preferentemente, se utilizan

bases seleccionadas ejemplarmente del grupo formado por acetatos, fosfatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos. Se prefieren especialmente el acetato de sodio, el fosfato de sodio, el fosfato de potasio, el carbonato de cesio, el carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato ácido de sodio, carbonato ácido de potasio. Otras bases adecuadas son los hidruros de metales alcalinos, como por ejemplo hidruro de sodio.

La reacción puede llevarse a cabo en vacío, a presión normal o bajo sobrepresión y a temperaturas de 0 °C a 180 °C, preferentemente la reacción se lleva a cabo a presión normal y a temperaturas de 20 a 140 °C.

Paso b)

Los compuestos de la fórmula (XXII) pueden prepararse por condensación de los compuestos de la fórmula (XI), por ejemplo de forma análoga al procedimiento descrito en los documentos WO2009/131237, WO2010/125985, WO2011/043404, WO2011/040629, WO2012/086848, WO2013/018928, WO2015/000715 o WO 2015/121136.

La reacción para dar compuestos de la fórmula (XXII) puede llevarse a cabo en ausencia de disolvente o en un disolvente, preferentemente la reacción se lleva a cabo en un disolvente seleccionado entre los disolventes comunes que son inertes en las condiciones de reacción predominantes. Se prefieren éteres como por ejemplo el éter diisopropílico, el dioxano, el tetrahidrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el éter metílico de tertbutilo; hidrocarburos halogenados como por ejemplo diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano o clorobenceno; nitrilos como por ejemplo acetonitrilo o propionitrilo; hidrocarburos aromáticos como por ejemplo tolueno o xileno; disolventes polares apróticos como por ejemplo N,N-dimetilformamida o N-metilpirrolidona o compuestos que contienen nitrógeno como por ejemplo piridina.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia de un agente de condensación, un ácido, una base o un agente de cloración.

Ejemplos de agentes de condensación adecuados son las carbodiimidas, como el clorhidrato de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida (EDCI) o la 1,3-diclohexilcarbodiimida; los anhídridos, como el anhídrido acético, el anhídrido trifluoroacético; una mezcla de trifenilfosfina, una base y tetracloruro de carbono; o una mezcla de trifenilfosfina y un azodiéster, como por ejemplo el ácido dietilazodicarboxílico.

Ejemplos de ácidos adecuados que pueden utilizarse en la reacción descrita son los ácidos sulfónicos, como el ácido para-toluenosulfónico; los ácidos carboxílicos, como el ácido acético o los ácidos polifosfóricos.

Ejemplos de bases adecuadas son los heterociclos que contienen nitrógeno como la piridina, la picolina, la 2,6-lutidina, el 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undeceno (DBU); las aminas terciarias como la trietilamina y la N,N-diisopropiletilamina; las bases inorgánicas como el fosfato de potasio, el carbonato de potasio y el hidruro de sodio.

Un ejemplo de agente de cloración adecuado es el oxiclورو de fósforo.

La reacción puede llevarse a cabo en el vacío, a presión normal o bajo sobrepresión y a temperaturas de 0 °C a 200 °C.

Paso c)

Los compuestos de la fórmula (XXIV) pueden prepararse, por ejemplo, de manera análoga a los procedimientos descritos en Journal of Organic Chemistry 2005, 70, 2696-2700, mediante un intercambio halógeno-sulfona a partir de compuestos de la fórmula (XXII) con un compuesto de la fórmula (XXIII) en presencia de una fuente de cobre.

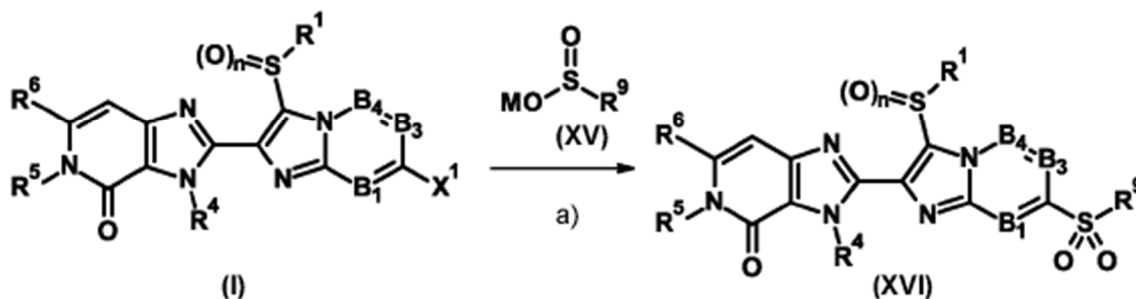
Los compuestos de la fórmula (XXIII) están disponibles comercialmente o pueden prepararse por procedimientos conocidos, por ejemplo análogos a los procedimientos descritos en Tetrahedron Letters, 2014, 55, 3851-3855.

La reacción del compuesto de la fórmula (XXII) con el compuesto de la fórmula (XXIII) y la fuente de cobre se realiza generalmente en un disolvente. Se prefieren los disolventes apróticos polares, como por ejemplo dimetilsulfóxido y N,N-dimetilformamida.

Como fuente de cobre se utiliza usualmente CuBr, CuI o Cu(OAc)₂.

Ejemplos de reactivos de azufre adecuados son las sales de sodio de los ácidos sulfínicos.

La reacción puede llevarse a cabo en el vacío, a presión normal o bajo sobrepresión y a temperaturas de 20 °C a 200 °C.

Procedimiento E

Los restos R^1 , R^4 , R^5 , R^6 , B^1 , B^3 , B^4 , n y R^9 tienen los significados descritos anteriormente de acuerdo con las fórmulas (Ia) o (Ib), X^1 representa el halógeno. La M representa un átomo de metal, especialmente Li, Na o K.

Paso a)

Los compuestos de la fórmula (XVI) pueden prepararse, por ejemplo, de manera análoga con los compuestos descritos en Journal of Organic Chemistry 2005, 70, 2696-2700 mediante un intercambio de halógeno-sulfona a partir de compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) con un compuesto de la fórmula (XV) en presencia de una fuente de cobre.

Los compuestos de la fórmula (XV) están disponibles comercialmente o pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo análogos a los procedimientos descritos en Tetrahedron Letters, 2014, 55, 3851-3855.

La reacción del compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) con el compuesto de la fórmula (XV) y la fuente de cobre se realiza generalmente en un disolvente. Se prefieren los disolventes apróticos polares, como por ejemplo dimetilsulfóxido y la N,N-dimetilformamida.

Como fuente de cobre se utiliza usualmente CuBr, CuI o Cu(OAc)₂.

Ejemplos de reactivos de azufre adecuados son las sales de sodio de los ácidos sulfínicos.

La reacción puede llevarse a cabo en el vacío, a presión normal o bajo sobrepresión y a temperaturas de 20 °C a 200 °C.

Los compuestos correspondientes con $n=0$ o $n=1$ pueden ser preparados de forma análoga.

Procedimientos y usos

La invención también se refiere a procedimientos para controlar las plagas animales, que comprenden permitir que los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) actúen sobre las plagas animales y/o su hábitat. Se da preferencia al control de las plagas animales en la agricultura, la silvicultura y la protección de materiales. Esto excluye los procedimientos para el tratamiento quirúrgico o terapéutico del cuerpo humano o animal y los procedimientos de diagnóstico realizados en el cuerpo humano o animal.

La invención se refiere además al uso de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) como plaguicidas, en particular como agentes fitosanitarios.

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

Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) son adecuados, con una buena compatibilidad con las plantas, una toxicidad de sangre caliente favorable y una buena compatibilidad con el medio ambiente, para proteger las plantas y los órganos de las plantas contra los factores de estrés biótico y abiótico, para aumentar el rendimiento de los cultivos, mejorar la calidad de la cosecha y el control de las plagas animales, en particular de insectos, arácnidos, helmintos, especialmente nematodos, y moluscos, que ocurren en la agricultura, la horticultura, la cría de animales, la acuicultura, la silvicultura, los jardines y las instalaciones recreativas, en la protección de inventarios y del material y en el sector de la higiene.

En el contexto de la presente solicitud de patente, debe entenderse que el término "higiene" se refiere a todas y cada

- una de las medidas, reglamentos y prácticas que tienen por objeto prevenir las enfermedades, en particular las infecciosas, y que sirven para proteger la salud humana y animal y/o para proteger el medio ambiente, y/o para mantener la limpieza. De acuerdo con la invención, esto incluye en particular medidas para limpiar, desinfectar y esterilizar, por ejemplo, textiles o superficies duras, en particular superficies de vidrio, madera, cemento, porcelana, cerámica, plástico o también metal(es), con el fin de garantizar que estén libres de plagas de higiene y/o sus excreciones. Se excluyen preferentemente del ámbito de protección de la invención a este respecto, las prescripciones de tratamiento quirúrgico o terapéutico aplicables al cuerpo humano o a los cuerpos de los animales y las prescripciones de diagnóstico realizadas en el cuerpo humano o en los cuerpos de los animales.
- El término "sector de la higiene" abarca todos los ámbitos, campos técnicos y aplicaciones industriales en los que estas medidas, reglamentos y prácticas de higiene son importantes, por ejemplo, en lo que respecta a la higiene en cocinas, panaderías, aeropuertos, baños, piscinas, grandes almacenes, hoteles, hospitales, establos, cría de animales, etc.
- Por lo tanto, el término "plaga de la higiene" debe entenderse como indicativo de una o varias plagas animales cuya presencia en el sector de la higiene es problemática, especialmente por razones de salud. Por lo tanto, es un objetivo clave evitar o minimizar la presencia de las plagas de la higiene y/o la exposición a las plagas de la higiene en el sector de la higiene. Esto puede lograrse, en particular, aplicando un plaguicida que pueda utilizarse tanto para prevenir una infestación como para evitar una infestación existente. También se pueden utilizar preparaciones que eviten o reduzcan la exposición a las plagas. Las plagas de higiene incluyen, por ejemplo, los organismos mencionados a continuación.
- El término "protección de la higiene" abarca, pues, todas las acciones destinadas a mantener y/o mejorar estas medidas, normas y prácticas de higiene.
- Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) pueden utilizarse preferentemente como pesticidas. Son eficaces contra las especies normalmente sensibles y resistentes y contra todas o algunas de las fases de desarrollo. Las plagas mencionadas anteriormente incluyen:
- Plagas del filo Arthropoda, especialmente de la clase Arachnida por ejemplo *Acarus* spp., por ejemplo *Acarus siro*, *Aceria kuko*, *Aceria sheldoni*, *Aculops* spp., *Aculus* spp., por ejemplo *Aculus fockeui*, *Aculus schlechtendali*, *Amblyomma* spp., *Amphitetranychus viennensis*, *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., por ejemplo *Brevipalpus phoenicis*, *Bryobia graminum*, *Bryobia praetiosa*, *Centruroides* spp., *Choriotptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Dermatophagoides pteronyssinus*, *Dermatophagoides farinae*, *Dermacentor* spp., *Eotetranychus* spp., por ejemplo *Eotetranychus hicoriae*, *Epitrimerus pyri*, *Eutetranychus* spp., por ejemplo *Eutetranychus banksi*, *Eriophyes* spp., por ejemplo *Eriophyes pyri*, *Glycyphagus domesticus*, *Halotydeus destructor*, *Hemitarsonemus* spp., por ejemplo *Hemitarsonemus latus* (=Polyphagotarsonemus latus), *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Latrodectus* spp., *Loxosceles* spp., *Neutrombicula autumnalis*, *Nuphersa* spp., *Oligonychus* spp., por ejemplo *Oligonychus coffeae*, *Oligonychus coniferarum*, *Oligonychus ilicis*, *Oligonychus indicus*, *Oligonychus mangiferus*, *Oligonychus pratensis*, *Oligonychus punicae*, *Oligonychus yothersi*, *Ornithodoros* spp., *Ornithonyssus* spp., *Panonychus* spp., por ejemplo *Panonychus citri* (=Metatetranychus citri), *Panonychus ulmi* (=Metatetranychus ulmi), *Phyllocoptruta oleivora*, *Platytetranychus multidigituli*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Scorpio maurus*, *Steneotarsonemus* spp., *Steneotarsonemus spinki*, *Tarsonemus* spp., por ejemplo *Tarsonemus confusus*, *Tarsonemus pallidus*, *Tetranychus* spp., por ejemplo *Tetranychus canadensis*, *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus turkestanus*, *Tetranychus urticae*, *Trombicula alfreddugesi*, *Vaejovis* spp., *Vasates lycopersici*;
- de la clase Chilopoda, por ejemplo, *Geophilus* spp., *Scutigera* spp;
- del orden o clase Collembola, por ejemplo, *Onychiurus armatus*; *Sminthurus viridis*;
- de la clase Diplopoda, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*;
- de la clase Insecta, por ejemplo, del orden Blattodea, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Blattella asahinai*, *Blattella germanica*, *Leucophaea maderae*, *Loboptera decipiens*, *Neostylopyga rhombifolia*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta* spp., por ejemplo *Periplaneta americana*, *Periplaneta australasiae*, *Pycnoscelus surinamensis*, *Supella longipalpa*;
- del orden Coleoptera, por ejemplo, *Acalymma vittatum*, *Acanthoscelides obtectus*, *Adoretus* spp., *Aethina tumida*, *Agelastica alni*, *Agrilus* spp., por ejemplo *Agrilus planipennis*, *Agrilus coxalis*, *Agrilus bilineatus*, *Agrilus anxius*, *Agriotes* spp., por ejemplo *Agriotes linneatus*, *Agriotes mancus*, *Alphitobius diaperinus*, *Amphimallon solstitialis*, *Anobium punctatum*, *Anoplophora* spp., por ejemplo *Anoplophora glabripennis*, *Anthonomus* spp., por ejemplo *Anthonomus grandis*, *Anthrenus* spp., *Apion* spp., *Apogonia* spp., *Atomaria* spp., por ejemplo *Atomaria linearis*, *Attagenus* spp., *Baris caerulea*, *Bruchidius obtectus*, *Bruchus* spp., por ejemplo *Bruchus pisorum*, *Bruchus rufimanus*, *Cassida* spp., *Ceratomyza trifurcata*, *Ceutorrhynchus* spp.,

por ejemplo *Ceutorrhynchus assimilis*, *Ceutorrhynchus quadridens*, *Ceutorrhynchus rapae*, *Chaetocnema* spp., por ejemplo *Chaetocnema confinis*, *Chaetocnema denticulata*, *Chaetocnema ectypa*, *Cleonus mendicus*, *Conoderus* spp., *Cosmopolites* spp., por ejemplo *Cosmopolites sordidus*, *Costelytra zealandica*, *Ctenicera* spp., *Curculio* spp., por ejemplo *Curculio caryae*, *Curculio caryatrypes*, *Curculio obtusus*, *Curculio sayi*, *Cryptolestes ferrugineus*, *Cryptolestes pusillus*, *Cryptorhynchus lapathi*, *Cryptorhynchus mangiferae*, *Cylindrocopturus* spp., *Cylindrocopturus adpersus*, *Cylindrocopturus furnissi*, *Dendroctonus* spp., por ejemplo *Dendroctonus ponderosae*, *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., por ejemplo *Diabrotica balteata*, *Diabrotica barberi*, *Diabrotica undecimpunctata howardi*, *Diabrotica undecimpunctata*, *Diabrotica virgifera*, *Diabrotica virgifera zea*, *Dichocrocis* spp., *Dicladispa armigera*, *Diloboderus* spp., *Epicaerus* spp., *Epilachna* spp., por ejemplo *Epilachna borealis*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix* spp., por ejemplo *Epitrix cucumeris*, *Epitrix fuscata*, *Epitrix hirtipennis*, *Epitrix subcristata*, *Epitrix tuberis*, *Faustinus* spp., *Gibbium psyllioides*, *Gnathocerus cornutus*, *Hellula undalis*, *Heteronychus arator*, *Heteronyx* spp., *Hylamorpha elegans*, *Hylotrupes bajulus*, *Hypera postica*, *Hypomeces squamosus*, *Hypothenemus* spp., por ejemplo *Hypothenemus hampei*, *Hypothenemus obscurus*, *Hypothenemus pubescens*, *Lachnostema consanguinea*, *Lasioderma serricorne*, *Lathridius oryzae*, *Lathridius* spp., *Lema* spp., *Leptinotarsa decemlineata*, *Leucoptera* spp., por ejemplo *Leucoptera coffeella*, *Limonius ectypus*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Listronotus (=Hyperodes)* spp., *Lixus* spp., *Luperodes* spp., *Luperomorpha xanthodera*, *Lyctus* spp., *Megacyllene* spp., por ejemplo *Megacyllene robiniae*, *Megascelis* spp., *Melanotus* spp., por ejemplo *Melanotus longulus oregonensis*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha* spp., por ejemplo *Melolontha melolontha*, *Migdolus* spp., *Monochamus* spp., *Naupactus xanthographus*, *Necrobia* spp., *Neogalerucella* spp., *Niptus hololeucus*, *Oryctes rhinoceros*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Oryzaphagus oryzae*, *Otiorhynchus* spp., por ejemplo *Otiorhynchus cribricollis*, *Otiorhynchus ligustici*, *Otiorhynchus ovatus*, *Otiorhynchus rugosostriatus*, *Otiorhynchus sulcatus*, *Oulema* spp., por ejemplo *Oulema melanopus*, *Oulema oryzae*, *Oxycetonia jucunda*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllophaga* spp., *Phyllophaga helleri*, *Phyllotreta* spp., por ejemplo *Phyllotreta armoraciae*, *Phyllotreta pusilla*, *Phyllotreta ramosa*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Premnotrypes* spp., *Prostephanus truncatus*, *Psylliodes* spp., por ejemplo *Psylliodes affinis*, *Psylliodes chrysocephala*, *Psylliodes punctulata*, *Ptinus* spp., *Rhizobius ventralis*, *Rhizophorthera dominica*, *Rhynchophorus* spp., *Rhynchophorus ferrugineus*, *Rhynchophorus palmarum*, *Scolytus* spp., por ejemplo *Scolytus multistriatus*, *Sinoxylon perforans*, *Sitophilus* spp., por ejemplo *Sitophilus granarius*, *Sitophilus linearis*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Sphenophorus* spp., *Stegobium paniceum*, *Sternechus* spp., por ejemplo *Sternechus paludatus*, *Symphyletes* spp., *Tanymecus* spp., por ejemplo *Tanymecus dilaticollis*, *Tanymecus indicus*, *Tanymecus palliatus*, *Tenebrio molitor*, *Tenebrioides mauretanicus*, *Tribolium* spp., por ejemplo *Tribolium audax*, *Tribolium castaneum*, *Tribolium confusum*, *Trogoderma* spp., *Tychius* spp., *Xylotrechus* spp., *Zabrus* spp., por ejemplo *Zabrus tenebrioides*;

del orden *Dermaptera*, por ejemplo, *Anisulabis maritime*, *Forficula auricularia*, *Labidura riparia*;

del orden de los dípteros, por ejemplo, *Aedes* spp., por ejemplo *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes sticticus*, *Aedes vexans*, *Agromyza* spp., por ejemplo *Agromyza frontella*, *Agromyza parvicornis*, *Anastrepha* spp., *Anopheles* spp., por ejemplo *Anopheles quadrimaculatus*, *Anopheles gambiae*, *Asphondylia* spp., *Bactrocera* spp., por ejemplo *Bactrocera cucurbitae*, *Bactrocera dorsalis*, *Bactrocera oleae*, *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Calliphora vicina*, *Ceratitis capitata*, *Chironomus* spp., *Chrysomya* spp., *Chrysops* spp., *Chrysosoma pluvialis*, *Cochliomya* spp., *Contarinia* spp., por ejemplo *Contarinia johnsoni*, *Contarinia nasturtii*, *Contarinia pyrivora*, *Contarinia schulzi*, *Contarinia sorghicola*, *Contarinia tritici*, *Cordylobia anthrophaga*, *Cricotopus sylvestris*, *Culex* spp., por ejemplo *Culex pipiens*, *Culex quinquefasciatus*, *Culicoides* spp., *Culiseta* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus oleae*, *Dasineura* spp., por ejemplo *Dasineura brassicae*, *Delia* spp., por ejemplo *Delia antiqua*, *Delia coarctata*, *Delia florilega*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Dermatobia hominis*, *Drosophila* spp., por ejemplo *Drosophila melanogaster*, *Drosophila suzukii*, *Echinocnemus* spp., *Euleia heraclei*, *Fannia* spp., *Gasterophilus* spp., *Glossina* spp., *Haematopota* spp., *Hydrellia* spp., *Hydrellia griseola*, *Hylemya* spp., *Hippobosca* spp., *Hypoderma* spp., *Liriomyza* spp., por ejemplo *Liriomyza brassicae*, *Liriomyza huidobrensis*, *Liriomyza sativae*, *Lucilia* spp., por ejemplo *Lucilia cuprina*, *Lutzomyia* spp., *Mansonia* spp., *Musca* spp., por ejemplo *Musca domestica*, *Musca domestica vicina*, *Oestrus* spp., *Oscinella frit*, *Paratanytarsus* spp., *Paralauterborniella subcincta*, *Pegomya* oder *Pegomyia* spp., por ejemplo *Pegomya betae*, *Pegomya hyoscyami*, *Pegomya rubivora*, *Phlebotomus* spp., *Phorbia* spp., *Phormia* spp., *Piophilina casei*, *Platyparea poeciloptera*, *Prodiplosis* spp., *Psila rosae*, *Rhagoletis* spp., por ejemplo *Rhagoletis cingulata*, *Rhagoletis completa*, *Rhagoletis fausta*, *Rhagoletis indifferens*, *Rhagoletis mendax*, *Rhagoletis pomonella*, *Sarcophaga* spp., *Simulium* spp., por ejemplo *Simulium meridionale*, *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tetanops* spp., *Tipula* spp., por ejemplo *Tipula paludosa*, *Tipula simplex*, *Toxotrypana curvicauda*;

del orden *Hemiptera* por ejemplo *Acizzia acaciaebaileyanae*, *Acizzia dodonaeae*, *Acizzia uncatoides*, *Acrida turrita*, *Acyrtosiphon* spp., por ejemplo *Acyrtosiphon pisum*, *Acrogonia* spp., *Aeneolamia* spp., *Agonoscena* spp., *Aleurocanthus* spp., *Aleyrodes proletella*, *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrix floccosus*, *Allocaridara malayensis*, *Amrasca* spp., por ejemplo *Amrasca bigutulla*, *Amrasca devastans*, *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., por ejemplo *Aonidiella aurantii*, *Aonidiella citrina*, *Aonidiella inornata*, *Aphanostigma piri*, *Aphis* spp., por ejemplo *Aphis citricola*, *Aphis craccivora*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis glycines*, *Aphis gossypii*, *Aphis hederiae*, *Aphis illinoisensis*, *Aphis middletoni*, *Aphis nasturtii*, *Aphis nerii*, *Aphis pomi*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis*

viburniphila, Arboridia apicalis, Arytainilla spp., Aspidiella spp., Aspidiotus spp., por ejemplo Aspidiotus nerii, Atanus spp., Aulacorthum solani, Bemisia tabaci, Blastopsylla occidentalis, Boreioglycaspis melaleucae, Brachycaudus helichrysi, Brachycolus spp., Brevicoryne brassicae, Cacopsylla spp., por ejemplo Cacopsylla pyricola, Calligypona marginata, Capulinia spp., Carneiocephala fulgida, Ceratovacuna lanigera, Cercopidae, Ceroplastes spp., Chaetosiphon fragaefolii, Chionaspis tegalensis, Chlorita onukii, Chondracris rosea, Chromaphis juglandicola, Chrysomphalus aonidum, Chrysomphalus ficus, Cicadulina mbila, Coccomytilus halli, Coccus spp., por ejemplo Coccus hesperidum, Coccus longulus, Coccus pseudomagnoliarum, Coccus viridis, Cryptomyzus ribis, Cryptoneossa spp., Ctenarytaina spp., Dalbulus spp., Dialeurodes chittendeni, Dialeurodes citri, Diaphorina citri, Diaspis spp., Diuraphis spp., Doralis spp., Drosicha spp., Dysaphis spp., por ejemplo Dysaphis apiifolia, Dysaphis plantaginea, Dysaphis tulipae, Dymicoccus spp., Empoasca spp., por ejemplo Empoasca abrupta, Empoasca fabae, Empoasca maligna, Empoasca solana, Empoasca stevensi, Eriosoma spp., por ejemplo Eriosoma americanum, Eriosoma lanigerum, Eriosoma pyricola, Erythroneura spp., Eucalyptolyma spp., Euphyllura spp., Euscelis bilobatus, Ferrisia spp., Fiorinia spp., Furcaspis oceanica, Geococcus coffeae, Glycaspis spp., Heteropsylla cubana, Heteropsylla spinulosa, Homalodisca coagulata, Hyalopteris arundinis, Hyalopteris pruni, Icerya spp., por ejemplo Icerya chittendeni, Idiocerus spp., Idioscopus spp., Laodelphax striatellus, Lecanium spp., por ejemplo Lecanium corni (=Parthenolecanium corni), Lepidosaphes spp., por ejemplo Lepidosaphes ulmi, Lipaphis erysimi, Lopholeucaspis japonica, Lycorma delicatula, Macrosiphum spp., por ejemplo Macrosiphum euphorbiae, Macrosiphum lili, Macrosiphum rosae, Macrosteles facifrons, Mahanarva spp., Melanaphis sacchari, Metcalfiella spp., Metcalfa pruinosa, Metopolophium dirhodum, Monellia costalis, Monelliopsis pecanis, Myzus spp., por ejemplo Myzus ascalonicus, Myzus cerasi, Myzus ligustri, Myzus ornatus, Myzus persicae, Myzus nicotianae, Nasonovia ribisnigri, Neomaskellia spp., Nephrotettix spp., por ejemplo Nephrotettix cincticeps, Nephrotettix nigropictus, Nettletooth spectra, Nilaparvata lugens, Oncometopia spp., Orthezia praelonga, Oxya chinensis, Pachyopsylla spp., Parabemisia myricae, Paratrioza spp., por ejemplo Paratrioza cockerelli, Parlatoria spp., Pemphigus spp., por ejemplo Pemphigus bursarius, Pemphigus populivenerae, Peregrinus maidis, Perkinsiella spp., Phenacoccus spp., por ejemplo Phenacoccus madeirensis, Phloeomyzus passerinii, Phorodon humuli, Phylloxera spp., por ejemplo Phylloxera devastatrix, Phylloxera notabilis, Pinnaspis aspidistrae, Planococcus spp., por ejemplo Planococcus citri, Prosopidopsylla flava, Protopulvinaria pyriflorae, Pseudaulacaspis pentagona, Pseudococcus spp., por ejemplo Pseudococcus calceolariae, Pseudococcus comstocki, Pseudococcus longispinus, Pseudococcus maritimus, Pseudococcus viburni, Psyllopsis spp., Psylla spp., por ejemplo Psylla buxi, Psylla mali, Psylla pyri, Pteromalus spp., Pulvinaria spp., Pyrrilla spp., Quadraspidiotus spp., por ejemplo Quadraspidiotus juglansregiae, Quadraspidiotus ostreaeformis, Quadraspidiotus perniciosus, Quesada gigas, Rastrococcus spp., Rhopalosiphum spp., por ejemplo Rhopalosiphum maidis, Rhopalosiphum oxyacanthae, Rhopalosiphum padi, Rhopalosiphum rufiabdominale, Saissetia spp., por ejemplo Saissetia coffeae, Saissetia miranda, Saissetia neglecta, Saissetia oleae, Scaphoideus titanus, Schizaphis graminum, Selenaspidus articulatus, Siphia flava, Sitobion avenae, Sogata spp., Sogatella furcifera, Sogatodes spp., Stictiocephala festina, Siphoninus phillyreae, Tenalaphara malayensis, Tetragonocephala spp., Tinocallis caryaefoliae, Tomaspis spp., Toxoptera spp., por ejemplo Toxoptera aurantii, Toxoptera citricidus, Trialeurodes vaporariorum, Trioza spp., por ejemplo Trioza diospyri, Typhlocyba spp., Unaspis spp., Viteus vitifolii, Zyginia spp.;

del suborden Heteroptera, por ejemplo, por ejemplo Aelia spp., Anasa tristis, Antestiopsis spp., Boisea spp., Blissus spp., Calocoris spp., Campylomma livida, Cavalerius spp., Cimex spp., por ejemplo Cimex adjunctus, Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Cimex pilosellus, Collaria spp., Creontiades dilutus, Dasynus piperis, Dichelops furcatus, Diconocoris hewetti, Dysdercus spp., Euschistus spp., por ejemplo Euschistus heros, Euschistus servus, Euschistus tristigmus, Euschistus variolarius, Eurydema spp., Eurygaster spp., Halyomorpha halys, Heliopeltis spp., Horcias nobilellus, Leptocoris spp., Leptocoris varicornis, Leptoglossus occidentalis, Leptoglossus phyllopus, Lygocoris spp., por ejemplo Lygocoris pabulinus, Lygus spp., por ejemplo Lygus elisus, Lygus hesperus, Lygus lineolaris, Macropes excavatus, Megacopta cribraria, Miridae, Monalonia atratum, Nezara spp., por ejemplo Nezara viridula, Nysius spp., Oebalus spp., Pentomidae, Piesma quadrata, Piezodorus spp., por ejemplo Piezodorus guildinii, Psallus spp., Pseudacysta persea, Rhodnius spp., Sahlbergella singularis, Scaptocoris castanea, Scotinophora spp., Stephanitis nashi, Tibraca spp., Triatoma spp.;

del orden Hymenoptera por ejemplo Acromyrmex spp., Athalia spp., por ejemplo Athalia rosae, Atta spp., Camponotus spp., Dolichovespula spp., Diprion spp., por ejemplo Diprion similis, Hoplocampa spp., por ejemplo Hoplocampa cookei, Hoplocampa testudinea, Lasius spp., Linepithema (Iridomyrmex) humile, Monomorium pharaonis, Paratrechina spp., Paravespula spp., Plagiolepis spp., Sirex spp., por ejemplo Sirex noctilio, Solenopsis invicta, Tapinoma spp., Technomyrmex albipes, Urocera spp., Vespa spp., por ejemplo Vespa crabro, Wasmannia auropunctata, Xeris spp.;

del orden Isopoda, por ejemplo, Armadillidium vulgare, Oniscus asellus, Porcellio scaber;

del orden Isoptera por ejemplo Coptotermes spp., por ejemplo Coptotermes formosanus, Cornitermes cumulans, Cryptotermes spp., Incisitermes spp., Kaloterms spp., Microtermes obesi, Nasutitermes spp.,

Odontotermes spp., Porotermes spp., Reticulitermes spp., por ejemplo Reticulitermes flavipes, Reticulitermes hesperus;

del orden de los lepidópteros, por ejemplo por ejemplo Achroia grisella, Acronicta major, Adoxophyes spp., por ejemplo Adoxophyes orana, Aedia leucomelas, Agrotis spp., por ejemplo Agrotis segetum, Agrotis ipsilon, Alabama spp., por ejemplo Alabama argillacea, Amyeloides transitella, Anarsia spp., Anticarsia spp., por ejemplo Anticarsia gemmatilis, Argyroproctis spp., Autographa spp., Barathra brassicae, Blastodacna atra, Borbo cinnara, Bucculatrix thurberiella, Bupalus piniarius, Busseola spp., Cacoecia spp., Caloptilia theivora, Capua reticulana, Carpocapsa pomonella, Carposina niponensis, Cheimantobia brumata, Chilo spp., por ejemplo Chilo plejadellus, Chilo suppressalis, Choreutis pariana, Choristoneura spp., Chrysodeixis chalcites, Clysia ambiguella, Cnaphalocerus spp., Cnaphalocrocis medinalis, Cnephasia spp., Conopomorpha spp., Conotrachelus spp., Copitarsia spp., Cydia spp., por ejemplo Cydia nigricana, Cydia pomonella, Dalaca noctuides, Diaphania spp., Diparopsis spp., Diatraea saccharalis, Dioryctria spp., por ejemplo Dioryctria zimmermani, Earias spp., Ecdytolopha aurantium, Elasmopalpus lignosellus, Eldana saccharina, Ephestia spp., por ejemplo Ephestia elutella, Ephestia kuehniella, Epinotia spp., Epiphyas postvittana, Erannis spp., Erschoviella musculana, Etiella spp., Eudocima spp., Eulia spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., por ejemplo Euproctis chrysorrhoea, Euxoa spp., Feltia spp., Galleria mellonella, Gracillaria spp., Grapholitha spp., por ejemplo Grapholitha molesta, Grapholitha prunivora, Hedylepta spp., Helicoverpa spp., por ejemplo Helicoverpa armigera, Helicoverpa zea, Heliothis spp., por ejemplo Heliothis virescens, Hofmannophila pseudospretella, Homoeosoma spp., Homona spp., Hyponomeuta padella, Kakivoria flavofasciata, Lampides spp., Laphygma spp., Laspeyresia molesta, Leucinodes orbonalis, Leucoptera spp., por ejemplo Leucoptera coffeella, Lithocolletis spp., por ejemplo Lithocolletis blancardella, Lithophane antennata, Lobesia spp., por ejemplo Lobesia botrana, Loxagrotis albicosta, Lymantria spp., por ejemplo Lymantria dispar, Lyonetia spp., por ejemplo Lyonetia clerkella, Malacosoma neustria, Maruca testulalis, Mamestra brassicae, Melanitis leda, Mocis spp., Monopis obviella, Mythimna separata, Nemapogon cloacellus, Nymphula spp., Oiketicus spp., Omphisa spp., Operophtera spp., Oria spp., Orthaga spp., Ostrinia spp., por ejemplo Ostrinia nubilalis, Panolis flammea, Parnara spp., Pectinophora spp., por ejemplo Pectinophora gossypiella, Perileucoptera spp., Phthorimaea spp., por ejemplo Phthorimaea operculella, Phyllocnistis citrella, Phyllonorycter spp., por ejemplo Phyllonorycter blancardella, Phyllonorycter crataegella, Pieris spp., por ejemplo Pieris rapae, Platynota stultana, Plodia interpunctella, Plusia spp., Plutella xylostella (=Plutella maculipennis), Podesia spp., por ejemplo Podesia syringae, Prays spp., Prodenia spp., Protoparce spp., Pseudaletia spp., por ejemplo Pseudaletia unipuncta, Pseudoplusia includens, Pyrausta nubilalis, Rachiplusia nu, Schoenobius spp., por ejemplo Schoenobius bipunctifer, Scirpophaga spp., por ejemplo Scirpophaga innotata, Scotia segetum, Sesamia spp., por ejemplo Sesamia inferens, Sparganothis spp., Spodoptera spp., por ejemplo Spodoptera eradiana, Spodoptera exigua, Spodoptera frugiperda, Spodoptera praefica, Stathmopoda spp., Stenoma spp., Stomopteryx subcivella, Synanthedon spp., Tecia solanivora, Thaumetopoea spp., Thermesia gemmatilis, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella, Tortrix spp., Trichophaga tapetzella, Trichoplusia spp., por ejemplo Trichoplusia ni, Tryporyza incertulas, Tuta absoluta, Virachola spp.;

del orden Orthoptera o Saltatoria, por ejemplo, por ejemplo Acheta domesticus, Dichroplus spp., Gryllotalpa spp., por ejemplo Gryllotalpa gryllotalpa, Hieroglyphus spp., Locusta spp., por ejemplo Locusta migratoria, Melanoplus spp., por ejemplo Melanoplus devastator, Paratlanticus ussuriensis, Schistocerca gregaria;

del orden Phthiraptera, por ejemplo, Damalinia spp., Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phylloxera vastatrix, Phthirus pubis, Trichodectes spp.;

del orden Psocoptera, por ejemplo Lepinotus spp., Liposcelis spp.;

del orden por ejemplo Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp., por ejemplo Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis;

del orden Thysanoptera, por ejemplo Anaphothrips obscurus, Baliothrips biformis, Chaetanaphothrips leeuweni, Drepanothrips reuteri, Enneothrips flavens, Frankliniella spp., por ejemplo Frankliniella fusca, Frankliniella occidentalis, Frankliniella schultzei, Frankliniella tritici, Frankliniella vaccinii, Frankliniella williamsi, Haplothrips spp., Heliothrips spp., Hercinothrips femoralis, Kakothrips spp., Rhipiphorothrips cruentatus, Scirtothrips spp., Taeniothrips cardamomi, Thrips spp., por ejemplo Thrips palmi, Thrips tabaci;

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

de la clase Symphyla por ejemplo Scutigera spp. por ejemplo Scutigera immaculata;

plagas del filo Mollusca, por ejemplo, de la clase Bivalvia, como Dreissena spp.;

y de la clase Gastropoda por ejemplo Arion spp., por ejemplo Arion ater rufus, Biomphalaria spp., Bulinus spp., Deroceras spp., por ejemplo Deroceras laeve, Galba spp., Lymnaea spp., Oncomelania spp., Pomacea spp., Succinea spp.;

plagas vegetales del filo Nematoda, es decir, nematodos parásitos de las plantas, especialmente Aglenchus spp. por ejemplo, Aglenchus spp., por ejemplo Aglenchus agricola, Anguina spp., por ejemplo Anguina tritici, Aphelenchoides spp., por ejemplo Aphelenchoides arachidis, Aphelenchoides fragariae, Belonolaimus spp., por ejemplo Belonolaimus gracilis, Belonolaimus longicaudatus, Belonolaimus nortoni, Bursaphelenchus spp., por ejemplo Bursaphelenchus cocophilus, Bursaphelenchus eremus, Bursaphelenchus xylophilus, Cacopaurus spp., por ejemplo Cacopaurus pestis, Criconemella spp., por ejemplo Criconemella curvata, Criconemella onoensis, Criconemella ornata, Criconemella rusium, Criconemella xenoplax (= Mesocriconema xenoplax), Criconemoides spp., por ejemplo Criconemoides ferniae, Criconemoides onoense, Criconemoides

- ornatum, Ditylenchus spp., por ejemplo Ditylenchus dipsaci, Dolichodorus spp., Globodera spp., por ejemplo Globodera pallida, Globodera rostochiensis, Helicotylenchus spp., por ejemplo Helicotylenchus dihystra, Hemicriconemoides spp., Hemicyclophora spp., Heterodera spp., por ejemplo Heterodera avenae, Heterodera glycines, Heterodera schachtii, Hirschmaniella spp., Hoplolaimus spp., Longidorus spp., por ejemplo Longidorus africanus, Meloidogyne spp., por ejemplo Meloidogyne chitwoodi, Meloidogyne fallax, Meloidogyne hapla, Meloidogyne incognita, Meloinema spp., Nacobbus spp., Neotylenchus spp., Paralongidorus spp., Paraphelenchus spp., Paratrichodorus spp., por ejemplo Paratrichodorus minor, Paratylenchus spp., Pratylenchus spp., por ejemplo Pratylenchus penetrans, Pseudohalenchus spp., Psilenchus spp., Punctodera spp., Quinisulcius spp., Radopholus spp., por ejemplo Radopholus citrophilus, Radopholus similis, Rotylenchulus spp., Rotylenchus spp., Scutellonema spp., Subanguina spp., Trichodorus spp., por ejemplo Trichodorus obtusus, Trichodorus primitivus, Tylenchorhynchus spp., por ejemplo Tylenchorhynchus annulatus, Tylenchulus spp., por ejemplo Tylenchulus semipenetrans, Xiphinema spp., por ejemplo Xiphinema index.
- Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) también pueden utilizarse, opcionalmente en determinadas concentraciones o tasas de aplicación, como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes de mejora de las propiedades de las plantas, como microbicidas o gametocidas, por ejemplo como fungicidas, antifúngicos, bactericidas, viricidas (incluyendo agentes contra viroides) o como agentes contra MIO (organismo similar a micoplasma) y RLO (organismo similar a Rickettsia). En caso necesario, también pueden utilizarse como productos intermedios o precursores para la síntesis de otras sustancias activas.

Formulaciones

- La presente invención se refiere además a formulaciones y formas de uso preparadas a partir de ellas como plaguicidas, tales como por ejemplo caldos de empapado, goteo y atomización que comprenden al menos un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib). Dado el caso, las formas de aplicación contienen otros plaguicidas y/o adyuvantes que mejoran la eficacia, como potenciadores de la penetración, por ejemplo, aceites vegetales como por ejemplo el aceite de colza, el aceite de girasol, aceites minerales como por ejemplo los aceites de parafina, ésteres alquílicos de ácidos grasos vegetales como los ésteres metílicos del aceite de colza o de soja o alcóxilatos de alcohol y/o agentes de dispersión como por ejemplo los siloxanos alquílicos y/o sales, por ejemplo, sales orgánicas o inorgánicas de amonio o fosfonio como por ejemplo el sulfato de amonio o el fosfato ácido de diamonio y/o agentes que promueven la retención como por ejemplo el sulfosuccinato de dioctilo o los polímeros de hidroxipropil guar y/o humectantes como por ejemplo glicerina y/o fertilizantes como los fertilizantes que contienen amonio, potasio o fósforo.
- Las formulaciones comunes son por ejemplo líquidos solubles en agua (SL), concentrados en emulsión (EC), emulsiones en agua (EW), concentrados en suspensión (SC, SE, FS, OD), gránulos dispersables en agua (WG), granulados (GR) y concentrados en cápsula (CS); estos y otros posibles tipos de formulación son descritos, por ejemplo, por Crop Life International y en Pesticide Specifications, Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides, FAO Plant Production and Protection Papers - 173, preparado por la Reunión Conjunta FAO/OMS sobre Especificaciones de Plaguicidas, 2004, ISBN: 9251048576. Dado el caso, las formulaciones contienen otros ingredientes activos agroquímicos, además de uno o más compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib).
- Preferentemente, se trata de formulaciones o formas de aplicación que contienen excipientes como, por ejemplo, diluyentes, disolventes, promotores espontáneos, portadores, emulsificantes, dispersantes, agentes anticongelantes, biocidas, espesantes y/u otros excipientes como, por ejemplo, adyuvantes. En este contexto, un adyuvante es un componente que mejora el efecto biológico de la formulación, sin que el propio componente tenga un efecto biológico. Ejemplos de adyuvantes son los agentes que promueven la retención, el esparcimiento, la adherencia a la superficie de la hoja o la penetración.
- Estas formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo, mezclando los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) con excipientes como, por ejemplo, diluyentes, disolventes y/o portadores sólidos y/o excipientes adicionales como, por ejemplo, tensioactivos. La preparación de las formulaciones ocurre en instalaciones adecuadas o también antes o durante la aplicación.
- Como excipientes pueden encontrar aplicación aquellas sustancias que son adecuadas para conferir determinadas propiedades particulares, como determinadas propiedades físicas, técnicas y/o biológicas, a la formulación de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) o a las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones (como por ejemplo los plaguicidas listos para usar, como los caldos de atomización o los apósitos para semillas).
- Como diluyentes son adecuados por ejemplo, agua, líquidos químicos orgánicos polares y no polares, por ejemplo, de las clases de hidrocarburos aromáticos y no aromáticos (como parafinas, alquilbencenos, alquilnaftalenos, clorobencenos), alcoholes y polioles (que también pueden estar sustituidos, eterificados y/o esterificados), cetonas (como acetona, ciclohexanona), ésteres (incluyendo grasas y aceites) y (poli)éteres, aminas simples y sustituidas, amidas, lactamas (como N-alquilpirrolidonas) y lactonas, sulfonas y sulfóxidos (como dimetilsulfóxido), carbonatos y nitrilos.

- En el caso de utilizar agua como diluyente, también se pueden utilizar por ejemplo disolventes orgánicos como auxiliares de disolución. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente: compuestos aromáticos como el xileno, el tolueno o los alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados como los clorobencenos, los cloretilenos o el cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos como el ciclohexano o las parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes como el butanol o el glicol y sus éteres y ésteres, cetonas como la acetona, la metiletilcetona, la metilisobutilcetona o la ciclohexanona, disolventes fuertemente polares como la dimetilformamida o el dimetilsulfóxido, carbonatos como el carbonato de propileno, el carbonato de butileno, el carbonato de dietilo o el carbonato de dibutilo, o nitrilos como el acetonitrilo o el propanonitrilo.
- En principio, pueden utilizarse todos los disolventes adecuados. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos como por ejemplo xileno, el tolueno o los alquilnaftalenos, los hidrocarburos aromáticos clorados o alifáticos clorados como por ejemplo clorobenceno, el cloroetileno o el cloruro de metileno, los hidrocarburos alifáticos como el ciclohexano, las parafinas, las fracciones de petróleo, los aceites minerales y vegetales, los alcoholes como el metanol, el etanol, el isopropanol, el butanol o el glicol, así como sus éteres y ésteres. Alcoholes como el metanol, el etanol, el isopropanol, el butanol o el glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas como por ejemplo la acetona, la metiletilcetona, la metilisobutilcetona o la ciclohexanona, disolventes fuertemente polares como el dimetil sulfóxido, carbonatos como el carbonato de propileno, el carbonato de butileno, el carbonato de dietilo o el carbonato de dibutilo, nitrilos como el acetonitrilo o el propanenitrilo, y agua.
- En principio, pueden utilizarse todos los portadores adecuados. Los portadores adecuados son, en particular: por ejemplo, sales de amonio y polvos de roca naturales como caolines, arcillas, talco, tiza, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos de rocas sintéticas como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras y/o fertilizantes sólidos. También pueden utilizarse mezclas de dichos portadores. Como materiales portadores de los granulados entran en consideración: por ejemplo, rocas naturales trituradas y fraccionadas como la calcita, el mármol, la piedra pómez, la sepiolita, la dolomita, así como granulados sintéticos hechos de harinas inorgánicas y orgánicas y granulados hechos de material orgánico como aserrín, papel, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco.
- También puede utilizarse un diluyente o disolvente gaseoso licuado. Son especialmente adecuados los diluyentes o portadores que son gaseosos a temperatura y presión normales, por ejemplo, los propelentes en aerosol, como los hidrocarburos halogenados, así como el butano, el propano, el nitrógeno y el dióxido de carbono.
- Ejemplos de agentes emulsificantes y/o espumantes, dispersantes o humectantes con propiedades iónicas o no iónicas o mezclas de estos tensioactivos, son las sales de ácido poliacrílico, las sales de ácido lignosulfónico, las sales de ácido fenolsulfónico o de ácido naftalenosulfónico, los policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o con ácidos grasos o con aminas grasas, con fenoles sustituidos (preferentemente alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres del ácido sulfosuccínico, derivados de la taurina (preferentemente alquiltauratos), derivados del isetionato, ésteres del ácido fosfórico de alcoholes o fenoles polietoxilados, ésteres de ácidos grasos de polioles y derivados de compuestos que contengan sulfatos, sulfonatos y fosfatos, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléteres, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, aril sulfonatos, hidrolizados de proteínas, lejías de sulfito de lignina y metilcelulosa. La presencia de un tensioactivo es ventajosa cuando uno de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) y/o uno de los portadores inertes no es soluble en agua y cuando la aplicación se realiza en agua.
- Como otros excipientes que pueden estar presentes en las formulaciones y en las formas de aplicación derivadas de las mismas, son los colorantes como los pigmentos inorgánicos, por ejemplo, el óxido de hierro, el óxido de titanio, el azul ferrocianico y los colorantes orgánicos como la alizarina, los colorantes azoicos y la ftalocianina metálica y los nutrientes y oligoelementos como las sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.
- También pueden incluirse estabilizantes tales como estabilizantes en frío, conservantes, inhibidores de la oxidación, agentes protectores contra la luz u otros mejoradores de la estabilidad química y/o física. También pueden incluirse agentes productores de espuma o antiespumantes.
- Además, las formulaciones y formas de aplicación derivadas de las mismas pueden contener, como excipientes adicionales, también agentes adhesivos como la carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en polvo, granulares o de látex como la goma arábiga, el alcohol polivinílico, el acetato de polivinilo, así como fosfolípidos naturales como las cefalinas y las lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Otros excipientes pueden ser aceites minerales y vegetales.
- Dado el caso, también pueden estar presentes otros excipientes en las formulaciones y en las formas de uso derivadas de las mismas. Dichos aditivos son, por ejemplo, fragancias, coloides protectores, aglutinantes, adhesivos, espesantes, sustancias tixotrópicas, promotores de la penetración, promotores de la retención, estabilizantes, secuestrantes, agentes complejantes, humectantes, agentes esparcidores. En general, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) pueden combinarse con cualquier aditivo sólido o líquido comúnmente utilizado en la formulación.
- Como promotores de retención entran en consideración todas las sustancias que reducen la tensión superficial dinámica, como el dioctil sulfosuccinato, o que aumentan la viscoelasticidad, como los polímeros de hidroxipropil guar.

En el presente contexto, como potenciadores de la penetración entran en consideración todas aquellas sustancias que se utilizan habitualmente para mejorar la penetración en las plantas de las sustancias activas agroquímicas. Los promotores de la penetración se definen en este contexto por el hecho de que pueden penetrar en la cutícula de la planta desde el caldo de aplicación (normalmente acuoso) y/o desde el recubrimiento de la atomización y, por tanto, aumentar la movilidad de las sustancias activas en la cutícula. Los procedimientos descritos en la literatura (Baur et al., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) puede utilizarse para determinar esta propiedad. Algunos ejemplos son los alcoxilatos de alcohol, como el etoxilato de grasa de coco (10) o el etoxilato de isotridecilo (12), los ésteres de ácidos grasos, como los ésteres metílicos de aceite de colza o de soja, los alcoxilatos de aminas grasas, como por ejemplo el etoxilato de amina de sebo (15), o las sales de amonio y/o fosfonio, como por ejemplo el sulfato de amonio o el fosfato ácido de diamonio.

Las formulaciones contienen preferentemente entre el 0,00000001 y el 98% en peso del compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib), más preferentemente entre el 0,01 y el 95% en peso del compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib), de modo muy particular preferentemente entre el 0,5 y el 90% en peso del compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib), en base al peso de la formulación.

El contenido del compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) en las formas de aplicación (en particular los plaguicidas) preparadas a partir de las formulaciones puede variar dentro de amplios intervalos. La concentración del compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) en las formas de aplicación puede estar típicamente entre el 0,00000001 y el 95% en peso del compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib), preferentemente entre el 0,00001 y el 1% en peso, basado en el peso de la forma de aplicación. La aplicación se realiza de forma habitual y adaptada a las formas de aplicación.

Mezclas

Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) también pueden utilizarse en mezcla con uno o más fungicidas, bactericidas, acaricidas, molusquicidas, nematocidas, insecticidas, microbiológicos, insectos beneficiosos, herbicidas, fertilizantes, repelentes de aves, fitotónicos, esterilizantes, protectores, semioquímicos y/o reguladores del crecimiento de las plantas adecuados, por ejemplo, para ampliar el espectro de acción, prolongar la duración del efecto, elevar la velocidad de acción, evitar la repelencia o impedir el desarrollo de resistencia. El uso de herbicidas, fertilizantes, repelentes de aves, esterilizantes, protectores, semioquímicos y/o reguladores del crecimiento de las plantas puede utilizarse para ampliar el espectro de acción, prolongar la duración de la acción, aumentar la velocidad de acción, evitar la repelencia o impedir el desarrollo de resistencia. Además, estas combinaciones de ingredientes activos pueden mejorar el crecimiento de las plantas y/o su tolerancia a factores abióticos como por ejemplo las temperaturas altas o bajas, a la sequía o al aumento de la salinidad del agua o del suelo. También se mejora el comportamiento de la floración y la fructificación, se optimiza la germinación y el enraizamiento, se facilita la cosecha y aumenta el rendimiento del cultivo, se influye en la maduración, aumenta la calidad y/o el valor nutricional de los productos cosechados, se prolonga la vida de almacenamiento y/o mejora la facilidad de procesamiento de los productos cosechados.

Además, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) pueden estar presentes en mezcla con otros ingredientes activos o semioquímicos, como atrayentes y/o repelentes de aves y/o activadores de plantas y/o reguladores del crecimiento y/o fertilizantes. Asimismo, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) pueden utilizarse para mejorar las propiedades de las plantas, como por ejemplo el crecimiento, el rendimiento y la calidad del cultivo.

En una realización particular de acuerdo con la invención, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) están presentes en las formulaciones o en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, en mezcla con otros compuestos, preferentemente los descritos a continuación.

Si uno de los compuestos mencionados a continuación puede presentarse en diferentes formas tautoméricas, estas formas también se incluyen, aunque no se hayan mencionado explícitamente en todos los casos. Todos los asociados de mezcla mencionados pueden formar además dado el caso sales con bases o ácidos adecuados, si son capaces de hacerlo debido a sus grupos funcionales.

Insecticidas/Acaricidas/Nematicidas

Las sustancias activas mencionadas aquí por su "nombre común" son conocidas y descritas, por ejemplo, en el Manual de Plaguicidas ("The Pesticide Manual" 16ª ed., British Crop Protection Council 2012), o se puede investigar en Internet (por ejemplo, <http://www.alanwood.net/pesticides>). La clasificación se basa en el esquema de clasificación del modo de acción del IRAC vigente en la fecha de presentación de esta solicitud de patente.

(1) Inhibidores de la acetilcolinesterasa (AChE), preferentemente carbamatos seleccionados entre Alanycarb, Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Ethiofencarb, Fenobucarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Triazamate, Trimethacarb, XMC y Xylcarb, oder Organophosphate ausgewählt aus Acephat, Azamethiphos, Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, Cadusafos, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos-methyl, Coumaphos, Cyanophos, Demeton-S-

methyl, Diazinon, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoat, Dimethylvinphos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fenthion, Fosthiazat, Heptenophos, Imicyafos, Isofenphos, isopropil-O-(metoxiaminotio-fosforil)salicilato, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-metilo, Parathion-metilo, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimiphos-metilo, Profenofos, Propetamphos, Prothiofos, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Quinalphos, Sulfotep, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon y Vamidothion.

(2) Bloqueadores de los canales de cloruro controlados por GABA, preferentemente organoclorados de ciclodieno seleccionados entre el clordano y el endosulfán, o fenilpirazoles (fiproles) seleccionados entre el etiprol y el fipronil.

(3) Moduladores de los canales de sodio, preferentemente piretroides seleccionados entre Acrinathrin, Allethrin, d-cistrans-Allethrin, d-trans-Allethrin, Bifenthrin, Bioallethrin, isómero de Bioallethrin-S-ciclopentenilo, Bioresmethrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, beta-Cyfluthrin, Cyhalothrin, lambda-Cyhalothrin, gamma-Cyhalothrin, Cypermethrin, alpha-Cypermethrin, beta-Cypermethrin, theta-Cypermethrin, zeta-Cypermethrin, Cyphenothrin [isómero trans (1R)], Deltamethrin, Empenthrin [(isómero EZ)-(1R)], Esfenvalerat, Etofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerat, Flucythrinate, Flumethrin, tau-Fluvalinat, Halfenprox, Imiprothrin, Kadethrin, Momfluorothrin, Permethrin, Phenothrin [isómero trans (1R)], Prallethrin, Pyrethrine (pyrethrum), Resmethrin, Silafluofen, Tefluthrin, Tetramethrin, Tetramethrin [isómero (1R)], Tralomethrin y Transfluthrin, o DDT o Methoxychlor.

(4) Moduladores competitivos del receptor nicotínico de acetilcolina (nAChR), preferentemente neonicotinoides seleccionados de entre Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Thiacloprid y Thiamethoxam, o Nicotin, o sufoximinas elegidas de entre Sulfoxaflor, o Butenolide seleccionados de entre Flupyradifurone.

(5) Moduladores alostéricos del receptor nicotínico de acetilcolina (nAChR), preferentemente espinosina seleccionada entre Spinetoram und Spinosad.

(6) Moduladores alostéricos del canal de cloruro dependiente de glutamato (GluCl), preferentemente Avermectine/Milbemycine seleccionadas entre Abamectin, Emamectin-benzoato, Lepimectin y Milbemectin.

(7) Miméticos de la hormona juvenil, preferentemente análogos de la hormona juvenil seleccionados entre Hydropren, Kinopren y Methopren, o Fenoxycarb o Pyriproxyfen.

(8) Diferentes inhibidores no específicos (multisitio), preferentemente halogenuros de alquilo seleccionados entre bromuro de metilo y otros halogenuros de alquilo, o cloropirina, o fluoruro de sulfurilo, o bórax, o emético de tártaro, o generadores de isocianato de metilo seleccionados entre Diazomet y Metam.

(9) Moduladores del canal TRPV de los órganos cordotónicos seleccionados entre la Pymetrozin und Pyrifluquinazon.

(10) Inhibidores del crecimiento de los ácaros, seleccionados entre Clofentezin, Hexythiazox, Diflovidazin und Etoxazol.

(11) Disruptores microbianos de la membrana intestinal de los insectos, seleccionados entre *Bacillus thuringiensis* Subespecies *israelensis*, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus thuringiensis* Subespecies *aizawai*, *Bacillus thuringiensis* Subespecies *kurstaki*, *Bacillus thuringiensis* Subespecies *tenebrionis* y proteínas vegetales *B.t* elegidas de entre Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1Fa, Cry1A.105, Cry2Ab, VIP3A, mCry3A, Cry3Ab, Cry3Bb y Cry34Abl/35Abl.

(12) Inhibidores de la ATP sintetasa mitocondrial, preferentemente disruptores de ATP seleccionados entre el Diafenthiuron, o compuestos organoestánicos seleccionados entre la Azocyclotin, Cyhexatin y el óxido de fenbutatin, o Propargit o Tetradifon.

(13) Desacoplador de la fosforilación oxidativa por interrupción del gradiente de protones seleccionado entre Chlorfenapyr, DNOC y Sulfluramid.

(14) Bloqueadores del canal del receptor nicotínico de la acetilcolina, seleccionados entre Bensultap, clorhidrato de Cartap, Thiocyclam y Thiosultap-sodio.

(15) Inhibidores de la biosíntesis de quitina, tipo 0, seleccionados entre Bistrifluron, Chlorfluazuron, Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Teflubenzuron y Triflumuron.

(16) Inhibidores de la biosíntesis de la quitina, tipo 1, seleccionados entre la Buprofezin.

(17) Disruptor de la muda (especialmente en dípteros, es decir, bípteros) seleccionado entre Cyromazin.

5 (18) Agonistas de los receptores de ecdisona seleccionados entre la Chromafenozid, Halofenozid, Methoxyfenozid y Tebufenozid.

(19) Agonistas de los receptores de la octopamina seleccionados entre el Amitraz.

10 (20) Inhibidores del transporte de electrones del complejo III mitocondrial, seleccionados entre la Hydramethylnon, Acequinocyl und Fluacrypyrim.

(21) Inhibidores del transporte de electrones del complejo I mitocondrial, preferentemente METI-acaricidas seleccionados entre Fenazaquin, Fenpyroximat, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad y Tolfenpyrad, o Rotenon (Derris).

15 (22) Bloqueadores del canale de sodio dependientes del voltaje, seleccionados entre el Indoxacarb y la Metaflumizon.

20 (23) Inhibidores de la acetil-CoA carboxilasa, preferentemente derivados del ácido tetrónico y tetrámico, seleccionados entre el Spirodiclofen, Spiromesifen und Spirotetramat.

(24) Inhibidores del transporte de electrones del complejo IV mitocondrial, preferentemente fosfinas seleccionadas entre el fosforo de aluminio, el fosforo de calcio, la fosfina y el fosforo de zinc, o cianuros seleccionados entre el cianuro de calcio, el cianuro de potasio y el cianuro de sodio.

(25) Inhibidores del transporte de electrones del complejo II mitocondrial, preferentemente derivados de beta-cetonitrilo, seleccionados entre los Cyenopyrafen y Cyflumetofen, o carboxanilidas seleccionadas entre Pyflubumid.

30 (28) Moduladores de los receptores de ryanodina, preferentemente diamidas seleccionadas entre el Chlorantraniliprol, Cyantraniliprol y Flubendiamid.

35 (29) Moduladores de los órganos cordotonaes (con estructura de destino no definida) seleccionados entre la Flonicamid.

(30) otras sustancias activas seleccionadas entre Afidopyropen, Afoxolaner, Azadirachtin, Benclothiaz, Benzoximat, Bifenazat, Broflanilid, Bromopropylat, Chinomethionat, Chloroprallethrin, Cryolit, Cyclaniliprol, Cycloxaprid, Cyhalodiamid, Dicloromezotiaz, Dicofof, epsilon-Metofluthrin, epsilon-Momfluthrin, Flometoquin, Fluazaindolizin, Fluensulfon, Flufenerim, Flufenoxystrobin, Flufiprol, Fluhexafon, Fluopyram, Fluralaner, Fluxametamid, Fufenozid, Guadipyr, Heptafluthrin, Imidaclothiz, Iprodione, kappa-Bifenthrin, kappa-Tefluthrin, Lotilaner, Meperfluthrin, Paichongding, Pyridalyl, Pyrfluquinazon, Pyriminostrobin, Spirobudiclofen, Tetramethylfluthrin, Tetraniliprol, Tetrachlorantraniliprol, Tigolaner, Tioxazafen, Thiofluoaximat, Triflumezopyrim y yodometano; además, los preparados a base de *Bacillus firmus* (1-1582, BioNeem, Votivo), así como los siguientes compuestos: 1-(2-fluoro-4-metil-5-[(2,2,2-trifluoretil)sulfinil]fenil)-3-(trifluormetil)-1H-1,2,4-triazol-5-amina (conocida a partir del documento WO2006/043635) (CAS 885026-50-6), {1'-[(2E)-3-(4-clorofenil)prop-2-en-1-il] -5 -fluoro-espiro [indol-3,4'-piperidin] -1(2H)-il} (2-cloropiridin-4-il)metanona (conocida a partir del documento WO2003/106457) (CAS 637360-23-7), 2-cloro-N-[2-{1-[(2E)-3-(4-clorofenil)prop-2-en-1-il]piperidin-4-il}-4-(trifluormetil)fenil]isonicotinamida (conocida a partir del documento WO2006/003494) (CAS 872999-66-1), 3-(4-cloro-2,6-dimetilfenil)-4-hidroxi-8-metoxi-1,8-diazaspiro[4.5]dec-3-en-2-ona (conocida a partir del documento WO 2010052161) (CAS 1225292-17-0), 3-(4-cloro-2, 6-dimetilfenil)-8-metoxi-2-oxo-1,8-diazaspiro[4.5]dec-3-en-4-il-etilcarbonato (conocido a partir del documento EP 2647626) (CAS-1440516-42-6), 4-(but-2-in-1-iloxi)-6-(3,5-dimetilpiperidin-1-il)-5-fluorpirimidina (conocida a partir del documento WO2004/099160) (CAS 792914-58-0), PF1364 (conocido a partir del documento JP2010/018586) (CAS-Reg.No. 1204776-60-2), N-[(2E)-1-[(6-cloropiridin-3-il)metil]piridin-2(1H)-iliden]-2,2,2-trifluoracetamida (conocida a partir del documento WO2012/029672) (CAS 1363400-41-2), (3E)-3-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridiliden]-1,1,1-trifluorpropan-2-ona (conocida a partir del documento WO2013/144213) (CAS 1461743-15-6), N-[3-(Benzilcarbamoil)-4-clorofenil]-1-metil-3-(pentafluoretil)-4-(trifluormetil)-1H-pirazol-5-carboxamida (conocida a partir del documento WO2010/051926) (CAS 1226889-14-0), 5-bromo-4-cloro-N-[4-cloro-2-metil-6-(metilcarbamoil)fenil]-2-(3-cloro-2-piridil)pirazol-3-carboxamida (conocida a partir del documento CN103232431) (CAS 1449220-44-3), 4-[5-(3,5-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-(trifluormetil)-3-isoxazolil]-2-metil-N-(cis-1-oxido-3-tietanil)benzamida, 4-[5-(3,5-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-(trifluormetil)-3-isoxazolil]-2-metil-N-(trans-1-oxido-3-tietanil)benzamida y 4-[(5S)-5-(3,5-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-(trifluormetil)-3-isoxazolil]-2-metil-N-(cis-1-oxido-3-tietanil)benzamida (conocida a partir del documento WO 2013/050317 A1) (CAS 1332628-83-7), N-[3-cloro-1-(3-piridinil)-1H-pirazol-4-il]-N-etil-3-[(3,3,3-trifluoropropil)sulfinil]propanamida, (+)-N-[3-cloro-1-(3-piridinil)-1H-pirazol-4-il]-N-etil-3-[(3,3,3-

trifluorpropil)sulfinil]propanamida y (-)-N-[3-cloro-1-(3-piridinil)-1H-pirazol-4-il]-N-etil-3-[(3,3,3-trifluorpropil)sulfinil]propanamida (conocida a partir del documento WO 2013/162715 A2, WO 2013/162716 A2, US 2014/0213448 A1) (CAS 1477923-37-7), 5-[[[(2E)-3-cloro-2-propeno-1-il]amino]-1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-4-[(trifluorometil)sulfonil]-1H-pirazol-3-carbonitrilo (conocido a partir del documento CN 101337937 A) (CAS 1105672-77-2), 3-bromo-N-[4-cloro-2-metil-6-[(metilamino)tioxometil]fenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida, (Liudaibenjiaxuanan, conocido a partir del documento CN 103109816 A) (CAS 1232543-85-9); N-[4-cloro-2-[[[(1,1-dimetil)etil]amino]carbonil]-6-metilfenil]-1-(3-cloro-2-piridinil)-3-(fluorometoxi)-1H-pirazol-5-carboxamida (conocida a partir del documento WO 2012/034403 A1) (CAS 1268277-22-0), N-[2-(5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-il)-4-cloro-6-metilfenil]-3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida (conocida a partir del documento WO 2011/085575 A1) (CAS 1233882-22-8), 4-[3-[2,6-dicloro-4-[(3,3-dicloro-2-propeno-1-il)oxi]fenoxi]propoxi]-2-metoxi-6-(trifluorometil)pirimidina (conocida a partir del documento CN 101337940 A) (CAS 1108184-52-6); (2E)- y (2Z)-2-[2-(4-cianofenil)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden]-N-[4-(difluorometoxi)fenil]hidrazincarboxamida (conocida a partir del documento CN 101715774 A) (CAS 1232543-85-9); ácido ciclopropanocarboxílico-3-(2,2-dicloroetenil)-2,2-dimetil-4-(1H-benzimidazol-2-il)feniléster (conocido a partir del documento CN 103524422 A) (CAS 1542271-46-4); metiléster del ácido (4aS)-7-cloro-2,5-dihidro-2-[[[(metoxicarbonil)[4-[(trifluorometil)tio]fenil]amino]carbonil]indeno[1,2-e]]1,3,4]oxadiazin-4a(3H)-carboxílico (conocido a partir del documento CN 102391261 A) (CAS 1370358-69-2); 6-desoxi-3-O-etil-2,4-di-O-metil-1-[N-[4-[1-[4-(1,1,2,2,2-pentafluorotio)fenil]-1H-1,2,4-triazol-3-il]fenil]carbamato]-α-L-mannopiranososa (conocida a partir del documento US 2014/0275503 A1) (CAS 1181213-14-8); 8-(2-ciclopropilmetoxi-4-trifluorometilfenoxi)-3-(6-trifluorometilpiridazin-3-il)-3-azabicyclo[3.2.1]octano (CAS 1253850-56-4), (8-anti)-8-(2-ciclopropilmetoxi-4-trifluorometilfenoxi)-3-(6-trifluorometilpiridazin-3-il)-3-azabicyclo[3.2.1]octano (CAS 933798-27-7), (8-syn)-8-(2-ciclopropilmetoxi-4-trifluorometilfenoxi)-3-(6-trifluorometilpiridazin-3-il)-3-azabicyclo[3.2.1]octano (conocido a partir del documento WO 2007040280 A1, WO 2007040282 A1) (CAS 934001-66-8), N-[3-cloro-1-(3-piridinil)-1H-pirazol-4-il]-N-etil-3-[(3,3,3-trifluorpropil)tio]propanamida (conocida a partir del documento WO 2015/058021 A1, WO 2015/058028 A1) (CAS 1477919-27-9) y N-[4-(aminotioxometil)-2-metil-6-[(metilamino)carbonil]fenil]-3-bromo-1-(3-cloro-2-piridinil)-1H-pirazol-5-carboxamida (conocida a partir del documento CN 103265527 A) (CAS 1452877-50-7), 5-(1,3-dioxan-2-il)-4-[[4-(trifluorometil)fenil]metoxi]pirimidina (conocida a partir del documento WO 2013/115391 A1) (CAS 1449021-97-9), 3-(4-cloro-2,6-dimetilfenil)-4-hidroxi-8-metoxi-1-metil-1,8-diazaspiro[4.5]dec-3-en-2-ona (conocida a partir del documento WO 2010/066780 A1, WO 2011/151146 A1) (CAS 1229023-34-0), 3-(4-cloro-2,6-dimetilfenil)-8-metoxi-1-metil-1,8-diazaspiro[4.5]decano-2,4-diona (conocida a partir del documento WO 2014/187846 A1) (CAS 1638765-58-8), etiléster del ácido 3-(4-cloro-2,6-dimetilfenil)-8-metoxi-1-metil-2-oxo-1,8-diazaspiro[4.5]dec-3-en-4-il-carboxílico (conocido a partir del documento WO 2010/066780 A1, WO 2011/151146 A1) (CAS 1229023-00-0), N-[1-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-2(1H)-piridiniliden]-2,2,2-trifluoro-acetamida (conocida a partir del documento DE 3639877 A1, WO 2012029672 A1) (CAS 1363400-41-2), [N(E)]-N-[1-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-2(1H)-piridiniliden]-2,2,2-trifluoro-acetamida (conocida a partir del documento WO 2016005276 A1) (CAS 1689566-03-7), [N(Z)]-N-[1-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-2(1H)-piridiniliden]-2,2,2-trifluoro-acetamida (CAS 1702305-40-5), 3-endo-3-[2-propoxi-4-(trifluorometil)fenoxi]-9-[[5-(trifluorometil)-2-piridinil]oxi]-9-azabicyclo[3.3.1]nonano (conocido a partir del documento WO 2011/105506 A1, WO 2016/133011 A1) (CAS 1332838-17-1).

Fungicidas

Las sustancias activas especificadas aquí por su "nombre común" son conocidas y son descritas, por ejemplo, en el "Pesticide Manual" (16ª ed. British Crop Protection Council) o se puede buscar en Internet (por ejemplo: <http://www.alanwood.net/pesticides>).

Todos los asociados de mezcla de las clases (1) a (15) mencionados pueden, si son capaces de hacerlo debido a sus grupos funcionales, formar sales con bases o ácidos adecuados, dado el caso. Todos los asociados de mezcla fungicida anteriores de las clases (1) a (15) pueden, dado el caso, incluir formas tautoméricas.

- 1) Inhibidores de la biosíntesis del ergosterol, por ejemplo (1.001) ciproconazol, (1.002) difenoconazol, (1.003) epoxiconazol, (1.004) fenhexamida, (1.005) fenpropidina, (1.006) fenpropimorfo, (1.007) fenhexamida, (1.008) fenpirazamina, (1.009) fluquinconazol, (1.010) flutriafol, (1.011) imazalilo, (1.012) sulfato de imazalilo, (1.013) ipconazol, (1.014) metconazol, (1.015) miclobutanilo, (1.016) paclobutrazol, (1.017) procloraz, (1.018) prochloraz, (1.019) propiconazol, (1.020) protioconazol, (1.021) pirisoxazol, (1.022) espiroxamina, (1.023) tebuconazol, (1.024) triadimenol, (1.025) tridemorfo, (1.026) triticonazol, (1.027) (1R,2S,5S)-5-(4-clorobenzil)-2-(clorometil)-2-metil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)ciclopentanol, (1.028) (1S,2R,5R)-5-(4-clorobenzil)-2-(clorometil)-2-metil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)metil)ciclopentanol, (1.029) (2R)-2-(1-clorociclopropil)-4-[(1R)-2,2-diclorociclopropil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butano-2-ol, (1.030) (2R)-2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)propano-2-ol, (1.031) (2S)-2-(1-clorociclopropil)-4-[(1R)-2,2-diclorociclopropil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butano-2-ol, (1.032) (2S)-2-(1-clorociclopropil)-4-[(1S)-2,2-diclorociclopropil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butano-2-ol, (1.033) (2S)-2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)propano-2-ol, (1.034) (R)-[3-(4-cloro-2-fluorofenil)-5-

(2,4-difluorofenil)-1,2-oxazol-4-il](piridin-3-il)metanol, (1.035) (S)-[3-(4-cloro-2-fluorofenil)-5-(2,4-difluorofenil)-1,2-oxazol-4-il](piridin-3-il)metanol, (1.036) [3 -(4-cloro-2-fluorofenil)-5-(2,4-difluorofenil)-1,2-oxazol-4-il](piridin-3-il)metanol, (1.037) 1-((2R,4S)-2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]-4-metil-1,3-dioxolano-2-il)metil-1H-1,2,4-triazol, (1.038) 1-((2S,4S)-2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]-4-metil-1,3-dioxolano-2-il)metil-1H-1,2,4-triazol, (1.039) 1-[[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxirano-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol-5-il-tiocianato, (1.040) 1-[[rel(2R,3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxirano-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol-5-il-tiocianato, (1.041) 1-[[rel(2R,3S)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxirano-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol-5-il-tiocianato, (1.042) 2-[(2R,4R,SR)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptano-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.043) 2-[(2R,4R,5S)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptano-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.044) 2-[(2R,4S,5R)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptano-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.045) 2-[(2R,4S,5S)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptano-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.046) 2-[(2S,4R,5R)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptano-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.047) 2-[(2S,4R,5S)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptano-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.048) 2-[(2S,4S,5R)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptano-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.049) 2-[(2S,4S,5S)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptano-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.050) 2-[1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptano-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.051) 2-[2-cloro-4-(2,4-diclorofenoxi)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)propano-2-ol, (1.052) 2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butano-2-ol, (1.053) 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butano-2-ol, (1.054) 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)pentano-2-ol, (1.055) 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)propano-2-ol, (1.056) 2-[[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxirano-2-il]metil]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.057) 2-[[rel(2R,3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxirano-2-il]metil]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.058) 2-[[rel(2R,3S)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxirano-2-il]metil]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.059) 5-(4-clorobenzil)-2-(clorometil)-2-metil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)metil]ciclopentanol, (1.060) 5-(Allilsulfanil)-1-[[3 -(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxirano-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol, (1.061) 5-(Allilsulfanil)-1-[[rel(2R,3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxirano-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol, (1.062) 5-(Allilsulfanil)-1-[[rel(2R,3S)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxirano-2-il]metil]-1H-1,2,4-triazol, (1.063) N'-(2,5-dimetil-4-[[3-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]sulfanil]fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.064) N'-(2,5-dimetil-4-[[3-(2,2,2-trifluoroetoxi)fenil]sulfanil]fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.065) N'-(2,5-dimetil-4-[[3-(2,2,3,3-tetrafluoropropoxi)fenil]sulfanil]fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.066) N'-(2,5-dimetil-4-[[3-(pentafluoroetoxi)fenil]sulfanil]fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.067) N'-(2,5-dimetil-4-[[3-(1,1,2,2-tetrafluoroetil)sulfanil]fenoxi]fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.068) N'-(2,5-dimetil-4-[[3-(2,2,2-trifluoroetil)sulfanil]fenoxi]fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.069) N'-(2,5-dimetil-4-[[3-(2,2,3,3-tetrafluoropropil)sulfanil]fenoxi]fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.070) N'-(2,5-dimetil-4-[[3-[(pentafluoroetil)sulfanil]fenoxi]fenil]-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.071) N'-(2,5-dimetil-4-fenoxifenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.072) N'-(4-[[3-(difluorometoxi)fenil]sulfanil]-2,5-dimetilfenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.073) N'-(4-[[3-(difluorometil)sulfanil]fenoxi]-2,5-dimetilfenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.074) N'-(5-bromo-6-(2,3-dihidro-1H-inden-2-iloxi)-2-metilpiridin-3-il)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.075) N'-(4-[[4,5-dicloro-1,3-tiazol-2-il]oxi]-2,5-dimetilfenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.076) N'-(5-bromo-6-[(1R)-1-(3,5-difluoroofenil)etoxi]-2-metilpiridin-3-il)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.077) N'-(5-bromo-6-[(1S)-1-(3,5-difluorofenil)etoxi]-2-metilpiridin-3-il)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.078) N'-(5-bromo-6-[(cis-4-isopropilciclohexil)oxi]-2-metilpiridin-3-il)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.079) N'-(5-bromo-6-[(trans-4-isopropilciclohexil)oxi]-2-metilpiridin-3-il)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.080) N'-(5-bromo-6-[1-(3,5-difluorofenil)etoxi]-2-metilpiridin-3-il)-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.081) Mefentrifluconazol, (1.082) Ipentrifluconazol.

2) Inhibidores de la cadena respiratoria en el complejo I o II, por ejemplo (2.001) Benzovindiflupyr, (2.002) Bixafen, (2.003) Boscalid, (2.004) Carboxin, (2.005) Fluopyram, (2.006) Flutolanil, (2.007) Fluxapyroxad, (2.008) Furametpyr, (2.009) Isfetamid, (2.010) Isopyrazam (enantiómero antiepipimérico 1R,4S,9S), (2.011) Isopyrazam (enantiómero antiepipimérico 1S,4R,9R), (2.012) Isopyrazam (racemato antiepipimérico 1RS,4SR,9SR), (2.013) Isopyrazam (mezcla de racemato sinepimérico 1RS,4SR,9RS y racemato antiepipimérico 1RS,4SR,9SR), (2.014) Isopyrazam (enantiómero sinepimérico 1R,4S,9R), (2.015) Isopyrazam (enantiómero sinepimérico 1S,4R,9S), (2.016) Isopyrazam (racemato sinepimérico 1RS,4SR,9RS), (2.017) Penflufen, (2.018) Penthiopyrad, (2.019) Pydiflumetofen, (2.020) Pyraciflumid, (2.021) Sedaxane, (2.022) 1,3-dimetil-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-indeno-4-il)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.023) 1,3-dimetil-N-[(3R)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-indeno-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.024) 1,3-dimetil-N-[(3S)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-indeno-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.025) 1-metil-3-(trifluorometil)-N-[2'-(trifluorometil)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.026) 2-fluoro-6-(trifluorometil)-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-indeno-4-il)benzamida, (2.027) 3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-indeno-4-il)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.028) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[(3R)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-indeno-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.029) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[(3S)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-indeno-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.030) 3-(difluorometil)-N-(7-fluoro-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-indeno-4-il)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.031) 3-(difluorometil)-N-[(3R)-7-fluoro-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-indeno-4-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.032) 3-(difluorometil)-N-[(3S)-7-fluoro-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-indeno-4-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.033) 5,8-difluoro-N-[2-(2-fluoro-4-[[4-

(trifluorometil)piridin-2-il]oxi}fenil]etil]quinazolin-4-amina, (2.034) N-(2-ciclopentil-5-fluorobencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.035) N-(2-tert-butil-5-metilbencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.036) N-(2-tert-butilbencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.037) N-(5-cloro-2-etilbencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.038) N-(5-cloro-2-isopropilbencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.039) N-[(1R,4S)-9-(diclorometileno)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftaleno-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.040) N-[(1S,4R)-9-(diclorometileno)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftaleno-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.041) N-[1-(2,4-diclorofenil)-1-metoxipropan-2-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.042) N-[2-cloro-6-(trifluorometil)bencil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.043) N-[3-cloro-2-fluoro-6-(trifluorometil)bencil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.044) N-[5-cloro-2-(trifluorometil)bencil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.045) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-N-[5-metil-2-(trifluorometil)bencil]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.046) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(2-fluoro-6-isopropilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.047) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(2-isopropil-5-metilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.048) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(2-isopropilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.049) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(2-isopropilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.050) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(5-fluoro-2-isopropilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.051) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-N-(2-etil-4,5-dimetilbencil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.052) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-N-(2-etil-5-fluorobencil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.053) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-N-(2-etil-5-metilbencil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.054) N-ciclopropil-N-(2-ciclopropil-5-fluorobencil)-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.055) N-ciclopropil-N-(2-ciclopropil-5-metilbencil)-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.056) N-ciclopropil-N-(2-ciclopropilbencil)-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida.

3) Inhibidores de la cadena respiratoria en el complejo III, por ejemplo (3.001)) Ametoctradin, (3.002) Amisulbrom, (3.003) Azoxystrobin, (3.004) Coumethoxystrobin, (3.005) Coumoxystrobin, (3.006) Cyazofamid, (3.007) Dimoxystrobin, (3.008) Enoxastrobin, (3.009) Famoxadon, (3.010) Fenamidon, (3.011) Flufenoxystrobin, (3.012) Fluoxastrobin, (3.013) Kresoxim-Methyl, (3.014) Metominostrobin, (3.015) Orysastrobin, (3.016) Picoxystrobin, (3.017) Pyraclostrobin, (3.018) Pyrametostrobin, (3.019) Pyraoxystrobin, (3.020) Trifloxystrobin (3.021) ((2E)-2-{2-[[[(1E)-1-(3-[(E)-1-fluoro-2-fenilvinil]oxi}fenil]etiliden]amino]oxi]metil]fenil]-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida, (3.022) (2E,3Z)-5-{[1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-il]oxi}-2-(metoxiimino)-N,3-dimetilpent-3-enamida, (3.023) (2R)-2-{2-[(2,5-dimetilfenoxi)metil]fenil}-2-metoxi-N-metilacetamida, (3.024) (2S)-2-{2-[(2,5-dimetilfenoxi)metil]fenil}-2-metoxi-N-metilacetamida, (3.025) (3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[[{3-[(isobutiriloxi)metoxi]-4-metoxipiridin-2-il}carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-il-2-metilpropanoato, (3.026) 2-{2-[(2,5-dimetilfenoxi)metil]fenil}-2-metoxi-N-metilacetamida, (3.027) N-(3-Etil-3,5,5-trimetilcyclohexil)-3-formamido-2-hidroxibenzamida, (3.028) (2E,3Z)-5-{[1-(4-cloro-2-fluorofenil)-1H-pirazol-3-il]oxi}-2-(metoxiimino)-N,3-dimetilpent-3-enamida, (3.029) metil {5-[3-(2,4-dimetilfenil)-1H-pirazol-1-il]-2-metilbencil}carbamato.

4) Inhibidores de la mitosis y de la división celular, por ejemplo (4.001) Carbendazim, (4.002) Dietofencarb, (4.003) Etaboxam, (4.004) Fluopicolid, (4.005) Pencycuron, (4.006) Tiabendazol, (4.007) Tiophanat-Metil, (4.008) Zoxamida, (4.009) 3-cloro-4-(2,6-difluorofenil)-6-metil-5-fenilpiridazina, (4.010) 3-cloro-5-(4-clorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-6-metilpiridazina, (4.011) 3-cloro-5-(6-cloropiridin-3-il)-6-metil-4-(2,4,6-trifluorofenil)piridazina, (4.012) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (4.013) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-bromo-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (4.014) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-bromofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (4.015) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (4.016) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-clorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (4.017) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (4.018) 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-N-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (4.019) 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-N-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (4.020) 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-N-(2-clorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (4.021) 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-N-(2-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (4.022) 4-(4-clorofenil)-5-(2,6-difluorofenil)-3,6-dimetilpiridazina, (4.023) N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (4.024) N-(2-bromofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (4.025) N-(4-cloro-2,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina.

5) Compuestos capaces de ejercer una actividad multisitio, por ejemplo (5.001) mezcla de Burdeos, (5.002) captafol, (5.003) captan, (5.004) clorotalonilo, (5.005) hidróxido de cobre, (5.006) naftenato de cobre, (5.007) óxido de cobre, (5.008) oxiclورو de cobre, (5.009) sulfato de cobre (2+), (5.010) ditianona, (5.011) dodina, (5.012) Folpet, (5.013) Mancozeb, (5.014) Maneb, (5.015) Metiram, (5.016) Zincmetiram, (5.017) oxina de cobre, (5.018) Propineb, (5.019) azufre y preparados de azufre, incluido el polisulfuro de calcio, (5.020) Tiram, (5.021) Zineb, (5.022) Ziram, (5.023) (5.023) 6-etil-5,7-dioxo-6,7-dihidro-5H-pirrol[3',4':5,6][1,4]ditiino[2,3-c][1,2]tiazol-3-carbonitrilos.

6) Compuestos capaces de inducir la defensa del huésped, por ejemplo (6.001) Acibenzolar-S-metilo, (6.002) isotianilo, (6.003) Probenazol, (6.004) Ttiadinil.

7) Inhibidores de la biosíntesis de aminoácidos y/o proteínas, por ejemplo (7.001) Cyprodinil, (7.002) kasugamicina, (7.003) clorhidrato de kasugamicina hidrato, (7.004) oxitetraciclina (7.005) pirimetanilo, (7.006) 3-(5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-3,4-dihidroisoquinolin-1-il)quinolina.

(8) Inhibidores de la producción de ATP, por ejemplo (8.001) Silthiofam.

9) inhibidores de la síntesis de la pared celular, por ejemplo (9.001) Bentiavalicarb, (9.002) Dimetomorph, (9.003) Flumorph, (9.004) Iprovalicarb, (9.005) Mandipropamida, (9.006) Pirimorph, (9.007) Valifenalato, (9.008) (2E)-3-(4-tert.-butilfenil)-3-(2-cloropiridin-4-il)-1-(morpholin-4-il)prop-2-en-1-on, (9.009) (2Z)-3-(4-tert.-butilfenil)-3-(2-cloropiridin-4-il)-1-(morpholin-4-il)prop-2-en-1-ona.

10) Inhibidores de la síntesis de lípidos y membranas, por ejemplo (10.001) Propamocarb, (10.002) clorhidrato de Propamocarb, (10.003) Tolclofos-metilo.

11) Inhibidores de la biosíntesis de la melanina, por ejemplo (11.001) Tricyclazol, (11.002) 2,2,2-trifluoroetil-3-metil-1-[(4-metilbenzoil)amino]butan-2-il}carbamato.

12) Inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos, por ejemplo (12.001) Benalaxil, (12.002) Benalaxil-M (Kiralaxil), (12.003) Metalaxil, (12.004) Metalaxil-M (Mefenoxam).

13) inhibidores de la transducción de señales, por ejemplo (13.001) Fludioxonil, (13.002) Iprodion, (13.003) Procymidon, (13.004) Proquinazid, (13.005) Quinoxifen, (13.006) Vinclozolin.

14) Compuestos que pueden actuar como desacopladores, por ejemplo (14.001) Fluazinam, (14.002) Meptildinocap.

15) Otros compuestos, por ejemplo (15.001) ácido abscísico, (15.002) Bentiazol, (15.003) Betoxazina, (15.004) Capsimycina, (15.005) Carvon, (15.006) Chinometionato, (15.007) Cufraneb, (15.008) Cyflufenamida, (15.009) Cymoxanil, (15.010) Cyprosulfamida, (15.011) Flutianil, (15.012) Fosetil aluminio, (15.013) Fosetil calcio, (15.014) Fosetil sodio, (15.015) isotiocianato de metilo, (15.016) metrafenona, (15.017) mildiomicina, (15.018) natamicina, (15.019) dimetilditiocarbamato de níquel, (15.020) isopropilo nitroal, (15.021) Oxamocarb, (15.022) oxatiapirolina, (15.023) oxifentiina, (15.024) pentaclorofenol y sales, (15.025) ácido fosfónico y sus sales, (15.026) fosetilato de propamocarb, (15.027) pirifenonas (clazafenonas), (15.028) Tebufloquin, (15.029) Tecloftalam, (15.030) Tolnifanida, (15.031) 1-(4-{4-[(5R)-5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, (15.032) 1-(4-{4-[(5S)-5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, (15.033) 2-(6-bencilpiridin-2-il)quinazolina, (15.034) 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona, (15.035) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[2-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona, (15.036) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[2-cloro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona, (15.037) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[2-fluoro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona, (15.038) 2-[6-(3-fluoro-4-metoxifenil)-5-metilpiridin-2-il]quinazolina, (15.039) 2-[(5R)-3-[2-(1-{[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il]-3-clorofenil metanosulfonato, (15.040) 2-[(5S)-3-[2-(1-{[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il]-3-clorofenil metanosulfonato, (15.041) 2-[2-[(7,8-difluoro-2-metilquinolin-3-il)oxi]fenil]propan-2-ol, (15.042) 2-[2-fluoro-6-[(8-fluoro-2-metilquinolin-3-il)oxi]fenil]propan-2-ol, (15.043) 2-[3-[2-(1-{[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il]-3-clorofenil-metansulfonato, (15.044) 2-[3-[2-(1-{[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il]fenil metanosulfonato, (15.045) 2-fenilfenol y sus sales, (15.046) 3-(4,4,5-trifluoro-3,3-dimetil-3,4-dihidroisoquinolin-1-il)quinolina, (15.047) 3-(4,4-difluoro-3,3-dimetil-3,4-dihidroisoquinolin-1-il)quinolina, (15.048) 4-amino-5-fluoropirimidin-2-ol (forma tautomérica: 4-amino-5-fluoropirimidin-2(1H)-ona), (15.049) ácido 4-oxo-4-[(2-feniletil)amino]butírico, (15.050) 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, (15.051) 5-cloro-N'-fenil-N'-(prop-2-in-1-il)tiofen-2-sulfonohidrazida, (15.052) 5-fluoro-2-[(4-fluorobencil)oxi]pirimidin-4-amina, (15.053) 5-fluoro-2-[(4-metilbencil)oxi]pirimidin-4-amina, (15.054) 9-fluoro-2,2-dimetil-5-(quinolin-3-il)-2,3-dihidro-1,4-benzoxazepina, (15.055) but-3-in-1-il {6-[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)(fenil)metilene]amino}oxi]metil]piridin-2-il}carbamato, (15.056) etil (2Z)-3-amino-2-ciano-3-fenilacrilato, (15.057) ácido fenazin-1-carboxílico, (15.058) propil 3,4,5-trihidroxibenzoato, (15.059) quinolin-8-ol, (15.060) quinolin-8-ol sulfato (2:1), (15.061) tert-butil {6-[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)(fenil)metilene]amino}oxi]metil]piridin-2-il}carbamato, (15.062) 5-fluoro-4-imino-3-metil-1-[(4-metilfenil)sulfonil]-3,4-dihidropirimidin-2(1H)-ona.

Plaguicidas biológicos como componentes de la mezcla

Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) pueden combinarse con plaguicidas biológicos.

- 5 Los plaguicidas biológicos incluyen en particular bacterias, hongos, levaduras, extractos de plantas y productos de este tipo que fueron formados por microorganismos, incluidas las proteínas y los metabolitos secundarios.

Los plaguicidas biológicos incluyen bacterias como las que forman esporas, las que colonizan las raíces y las que actúan como insecticidas, fungicidas o nematocidas biológicos.

10

Ejemplos de tales bacterias que son usadas o pueden ser utilizadas como plaguicidas biológicos son:

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

25 Ejemplos de hongos y levaduras que son o pueden ser utilizados como plaguicidas biológicos son:

- 30 *Beauveria bassiana*, en particular cepa ATCC 74040, *Coniothyrium minitans*, en particular cepa CON/M/91-8 (Acceso No. DSM-9660), *Lecanicillium* spp., en particular cepa HRO LEC 12, *Lecanicillium lecanii* (ehemals bekannt als *Verticillium lecanii*), en particular cepa KV01, *Metarhizium anisopliae*, en particular cepa F52 (DSM3884/ ATCC 90448), *Metschnikowia fructicola*, en particular cepa NRRL Y-30752, *Paecilomyces fumosoroseus* (neu: *Isaria fumosorosea*), en particular cepa IFPC 200613, o cepa Apopka 97 (número de acceso ATCC 20874), *Paecilomyces lilacinus*, en particular *P. lilacinus* cepa 251 (AGAL 89/030550), *Talaromyces flavus*, en particular cepa V117b, *Trichoderma atroviride*, en particular cepa SC1 (número de acceso CBS 122089), *Trichoderma harzianum*, en particular *T. harzianum* rifaí T39. (número de acceso CNCM 1-952).

35 Ejemplos de virus que son o pueden ser utilizados como plaguicidas biológicos son:

- 40 Virus de la granulosis (GV) de *Adoxophyes orana* (polilla del bacalao), virus de la granulosis (GV) de *Cydia pomonella* (polilla del bacalao), virus de la poliedrosis nuclear (NPV) de *Helicoverpa armigera* (gusano del algodón), *Spodoptera exigua* (lechuga de la remolacha) mNPV, *Spodoptera frugiperda* (gusano militar) mNPV, *Spodoptera littoralis* (gusano africano del algodón) NPV.

También se incluyen las bacterias y los hongos que se añaden a las plantas o a las partes u órganos de las plantas como "inoculantes" y que promueven el crecimiento y la salud de las plantas, gracias a sus propiedades especiales. Ejemplos de ello son:

- 45 *Agrobacterium* spp., *Azorhizobium caulinodans*, *Azospirillum* spp., *Azotobacter* spp., *Bradyrhizobium* spp., *Burkholderia* spp., en particular *Burkholderia cepacia* (ehemals bekannt als *Pseudomonas cepacia*), *Gigaspora* spp., o *Gigaspora monosporum*, *Glomus* spp., *Laccaria* spp., *Lactobacillus buchneri*, *Paraglomus* spp., *Pisolithus tinctorius*, *Pseudomonas* spp., *Rhizobium* spp., en particular *Rhizobium trifolii*, *Rhizopogon* spp., *Scleroderma* spp., *Suillus* spp., *Streptomyces* spp..

Ejemplos de extractos de plantas y productos de este tipo que fueron formados por microorganismos, incluyendo proteínas y metabolitos secundarios que son o pueden ser utilizados como plaguicidas biológicos son:

- 55 *Allium sativum*, *Artemisia absinthium*, *Azadirachtin*, *Biokeeper* WP, *Cassia nigricans*, *Celastrus angulatus*, *Chenopodium anthelminticum*, *Chitin*, *Armour-Zen*, *Dryopteris filix-mas*, *Equisetum arvense*, *Fortune Aza*, *Fungastop*, *Heads Up* (*Chenopodium quinoa*-Saponinextrakt), *Pyrethrum/Pyrethrins*, *Quassia amara*, *Quercus*, *Quillaja*, *Regalia*, "Requiem^{MR} Insecticide", *Rotenon*, *Ryania/Ryanodine*, *Symphitum officinale*, *Tanacetum vulgare*, *Thymol*, *Triact 70*, *TriCon*, *Tropaeolum majus*, *Urtica dioica*, *Veratrin*, *Viscum album*, extracto de *Brassicaceae*, especialmente colza o mostaza en polvo.

Protectores como componentes de la mezcla

- 65 Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) pueden combinarse con protectores, tales como Benoxacor, Cloquintocet (-mexil), Cyometrinil, Cyprosulfamide, Dichlormid, Fenchlorazole (-etil), Fencloirim, Flurazole, Fluxofenim, Furilazole, Isoxadifen(-etil), Mefenpyr(-dietil), anhídrido naftálico, Oxabetrinil, 2-metoxi-N-({4-

[(metilcarbamoil)amino]fenil)sulfonil}benzamida (CAS 129531-12-0), 4-(dicloracetil)-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decano (CAS 71526-07-3), 2,2,5-trimetil-3-(dicloracetil)-1,3-oxazolidina (CAS 52836-31-4).

Plantas y partes de plantas

De acuerdo con la invención, se pueden tratar todas las plantas y partes de plantas. Por plantas se entiende todas las plantas y poblaciones de plantas, como las plantas silvestres deseables e indeseables o las plantas cultivadas (incluidas las plantas cultivadas de forma natural), por ejemplo, los cereales (trigo, arroz, triticale, cebada, centeno, avena), el maíz, la soja, la patata, la remolacha azucarera, la caña de azúcar, los tomates, los pimientos, el pepino, el melón, la zanahoria, la sandía, la cebolla, la lechuga, la espinaca, el puerro, las judías, la *Brassica oleracea* (por ejemplo, la col) y otras hortalizas, el algodón, el tabaco, la colza y las plantas frutales (incluidas las manzanas, las peras, los cítricos y las uvas). Por ejemplo, la col) y otras hortalizas, el algodón, el tabaco, la colza, así como plantas frutales (con las frutas manzanas, peras, cítricos y uvas). Las plantas cultivadas pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos convencionales de cría y optimización o mediante procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades vegetales que pueden o no estar protegidas por los derechos de protección intelectual. Se entiende que las plantas incluyen todas las etapas de desarrollo, como las semillas, los esquejes, las plantas jóvenes (inmaduras) hasta las plantas maduras. Por partes de la planta se entienden todas las partes y órganos de las plantas por encima y por debajo del suelo, como los brotes, las hojas, las flores y las raíces, enumerándose a modo de ejemplo las hojas, las agujas, los tallos, las flores, los cuerpos fructíferos, los frutos y las semillas, así como las raíces, los tubérculos y los rizomas. Las partes de la planta también incluyen las plantas cosechadas o las partes cosechadas de las plantas, así como el material de propagación vegetativo y generativo, por ejemplo, esquejes, tubérculos, rizomas, estacas y semillas.

El tratamiento de acuerdo con la invención de plantas y partes de plantas con los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) se lleva a cabo directamente o mediante la exposición de los compuestos al medio ambiente, al espacio vital o al espacio de almacenamiento de acuerdo con los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, por inmersión, atomización, evaporación, nebulización, dispersión, esparcimiento, inyección y, en el caso del material de propagación, en particular de las semillas, además por envoltura de una o varias capas.

Como ya se mencionó anteriormente, todas las plantas y sus partes pueden tratarse de acuerdo con la invención. En una realización preferida, se tratan variedades de plantas o tipos de plantas y sus partes, silvestres u obtenidas por procedimientos de cultivo biológico convencional, tales como cruce o fusión de protoplastos. En una realización preferida adicional, se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas que se han obtenido mediante procedimientos de ingeniería genética, dado el caso en combinación con procedimientos convencionales (organismos modificados genéticamente) y partes de los mismos. El término "partes" o "parte de plantas" o "partes de plantas" se ha explicado anteriormente. De acuerdo con la invención, las plantas de las variedades de plantas que están disponibles comercialmente o en uso se tratan de manera particularmente preferida. Por variedades de plantas se entiende plantas con nuevas propiedades ("características") que han sido obtenidas por cultivo convencional, por mutagénesis o por técnicas de ADN recombinante. Estos pueden ser variedades, razas, biotipos y genotipos.

Eventos de plantas transgénicas, tratamiento de semillas e integración

A las plantas o variedades de plantas transgénicas (obtenidas por tecnología genética) preferidas para ser tratadas de acuerdo con la invención pertenecen todas las plantas que, a través de la modificación por ingeniería genética, recibieron material genético que imparte propiedades valiosas ("rasgos") particularmente ventajosas a estas plantas. Ejemplos de tales propiedades son un mejor crecimiento de las plantas, mayor tolerancia a temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia a la sequía o a la salinidad del agua o del suelo, mayor rendimiento de la floración, cosecha más fácil, maduración acelerada, mayor rendimiento de los cultivos, mayor calidad y/o mayor valor nutricional de los productos cosechados, vida útil más larga y/o facilidad de procesamiento de los productos cosechados. Otros ejemplos y particularmente destacados de tales propiedades son una mayor capacidad de las plantas para defenderse contra plagas animales y microbianas como insectos, arácnidos, nematodos, ácaros, caracoles, provocada por ejemplo por toxinas producidas en las plantas, en particular aquellas que son generadas en las plantas por el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo por los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF y combinaciones de los mismos), además una mayor resistencia de las plantas contra hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus, causada por ejemplo por Resistencia Sistémicamente Adquirida (SAR), sistemina, fitoalexinas, provocadores y genes de resistencia y proteínas y toxinas correspondientemente expresadas, así como una mayor tolerancia de las plantas a ciertos principios activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo, genes "PAT"). Los genes que confieren en cada caso las propiedades deseadas ("rasgos") también pueden ocurrir en combinación entre sí en las plantas transgénicas. Ejemplos de plantas transgénicas son las plantas de cultivo importantes como los cereales (trigo, arroz, triticale, cebada, centeno, avena), maíz, soja, patatas, remolacha azucarera, caña de azúcar, tomates, guisantes y otras variedades de hortalizas, algodón, tabaco, colza y plantas frutales (con las frutas manzanas, peras, cítricos y uvas) Con particular énfasis en maíz, soja, trigo, arroz, patata, algodón, caña de azúcar, tabaco y colza. Como propiedades ("rasgos") se destacan particularmente la elevada mayor resistencia de las plantas contra insectos, arácnidos, nematodos y caracoles.

Protección de plantas - tipos de tratamiento

El tratamiento de las plantas y partes de plantas con los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) se realiza directamente o actuando sobre su entorno, hábitat o almacén de acuerdo con los procedimientos habituales de tratamiento, por ejemplo por inmersión, rociado, atomización, aspersión, vaporización, pulverización, nebulización, dispersión, formación de espuma, cepillado, esparcido, inyección, vertido (empapado), riego por goteo y para material de propagación, en particular para semillas, también por aplicación en seco, Barnizado en húmedo, barnizado con lodo, incrustación, una o más capas de revestimiento, etc. También es posible aplicar los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) por el procedimiento de volumen ultrabajo o inyectar en el suelo la forma de aplicación o el compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib).

Un tratamiento directo preferido de las plantas es la aplicación foliar, es decir, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) se aplican al follaje, en donde la frecuencia del tratamiento y la tasa de aplicación deberían ajustarse a la presión de infestación de la plaga particular.

En el caso de principios activos sistémicamente activos, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) también llegan a las plantas a través del sistema radicular. A continuación, las plantas se tratan mediante la acción de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) sobre el hábitat de la planta. Esto se puede hacer, por ejemplo, empapándolo, mezclándolo con el suelo o la solución nutritiva, es decir, se empapa la ubicación de la planta (por ejemplo, suelo o sistemas hidropónicos) con una forma líquida de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) o por aplicación al suelo, es decir, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) de acuerdo con la invención se introducen en el sitio de las plantas en forma sólida (por ejemplo, en forma de gránulos), o mediante aplicación de gotas ("goteo", a menudo también denominado "quimiogación"), es decir, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) De acuerdo con la invención son incorporados por medio de tubos de goteo superficiales o subterráneos Durante determinados periodos de tiempo junto con cantidades variables de agua, en posiciones definidas en la cercanía de las plantas. En el caso de cultivos de arroz silvestre, esto también se puede hacer dosificando el compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) en una forma de aplicación sólida (por ejemplo, como gránulos) en un arrozal inundado.

Tratamiento de semillas

El control de plagas animales mediante el tratamiento de semillas de plantas se conoce desde hace mucho tiempo y está sujeto a constantes mejoras. No obstante, existen una serie de problemas en el tratamiento de las semillas, que no siempre pueden resolverse satisfactoriamente. Es deseable desarrollar procedimientos para proteger la semilla y la planta en germinación, que hagan superflua o al menos reduzcan significativamente la aplicación adicional de pesticidas durante el almacenamiento, después de la siembra o después de que las plantas emerjan. También es deseable optimizar la cantidad de sustancia activa utilizada, para que la semilla y la planta en germinación estén lo mejor protegidas posible de la infestación por plagas animales, pero sin dañar la propia planta con la sustancia activa utilizada. En particular, los procedimientos para tratar semillas también deberían incluir las propiedades insecticidas o nematocidas intrínsecas de las plantas transgénicas resistentes o tolerantes a plagas, para lograr una protección óptima de la semilla y la planta en germinación con un gasto mínimo de plaguicidas.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere en particular a un procedimiento para proteger semillas y plantas en germinación de la infestación por plagas, tratando la semilla con uno de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib). El procedimiento de acuerdo con la invención para proteger semillas y plantas en germinación de la infestación por plagas también comprende un procedimiento en el que la semilla se trata simultáneamente en una operación o secuencialmente con un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) y un componente de mezcla. También incluye un procedimiento en el que la semilla se trata en diferentes momentos con un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) o un componente de mezcla.

La invención también se refiere al uso de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) para el tratamiento de semillas para proteger las semillas y la planta resultante de las plagas animales.

La invención también se refiere a semillas que han sido tratadas con un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) de acuerdo con la invención, para la protección contra plagas animales. La invención también se refiere a semillas que han sido tratadas al mismo tiempo con un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) y un componente de mezcla. La invención se refiere además a semillas que han sido tratadas en diferentes momentos con un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) y un componente de mezcla. En el caso de semillas que han sido tratadas en diferentes momentos con un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) y de un componente de mezcla, las sustancias individuales pueden estar presentes en diferentes capas sobre la semilla. Al respecto, las capas que contienen un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) y componentes de la mezcla, pueden estar separadas opcionalmente por una capa intermedia. La invención también se refiere a semillas en las que se aplica un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) y un componente de mezcla como parte de una envoltura o como una capa adicional o capas adicionales, adicionalmente a una envoltura.

La invención también se refiere a semillas que, después del tratamiento con un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib), se someten a un procedimiento de recubrimiento con película para evitar la abrasión de polvo sobre las semillas.

5 Una de las ventajas que ocurren cuando un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) actúa sistémicamente, es que el tratamiento de la semilla protege no sólo a la propia semilla sino también a las plantas resultantes, frente a plagas animales después de la emergencia. De esta forma, se puede omitir el tratamiento inmediato del cultivo en el momento de la siembra o poco tiempo después.

10 Se ve otra ventaja en el hecho de que el tratamiento de la semilla con un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) puede promover la germinación y la emergencia de la semilla tratada.

También debe considerarse ventajoso que los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) también puedan usarse en particular en el caso de semillas transgénicas.

15 Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) también se pueden usar en combinación con medios de tecnología de señales, por lo que se produce una mejor colonización con simbioses, como por ejemplo rizobios, micorrizas y/o bacterias u hongos endófitos y/u ocurre una fijación de nitrógeno optimizada.

20 Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) son adecuados para proteger semillas de cualquier variedad vegetal utilizada en agricultura, en invernadero, en bosques o en horticultura. En particular, se trata al respecto de semillas de cereales (por ejemplo trigo, cebada, centeno, mijo y avena) maíz, algodón, soja, arroz, patatas, girasol, café, tabaco, canola, colza, remolacha (por ejemplo, remolacha azucarera y remolacha forrajera), cacahuete, hortalizas (por ejemplo tomate, pepino, judía, col, cebolla y lechuga), plantas frutales, césped y plantas ornamentales. El tratamiento de semillas de cereales (como trigo, cebada, centeno y avena), maíz, soja, algodón, canola, colza, hortalizas y arroz es de particular importancia.

30 Como ya se mencionó anteriormente, el tratamiento de semillas transgénicas con un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) también toma particular importancia. Al respecto, se trata de la semilla de plantas que contienen generalmente al menos un gen heterólogo que controla la expresión de un polipéptido con propiedades insecticidas o nematocidas particulares. Los genes heterólogos en semilla transgénica pueden provenir de microorganismos como *Bacillus*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*, *Clavibacter*, *Glomus* o *Gliocladium*. La presente invención es particularmente adecuada para tratar semillas transgénicas que contienen al menos un gen heterólogo derivado de *Bacillus* sp.. De modo particularmente, preferentemente se trata de un gen heterólogo que se deriva de *Bacillus thuringiensis*.

35 En el contexto de la presente invención, se aplica a la semilla el compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib). preferentemente, la semilla es tratada en un estado en el que es suficientemente estable de modo que no se produzcan daños durante el tratamiento. En general, el tratamiento de semillas se puede realizar en cualquier momento entre la cosecha y la siembra. Por lo general, se utilizan semillas que han sido separadas de la planta y liberadas de mazorcas, cáscaras, tallos, cáscaras, lana o pulpa. por ejemplo, se pueden usar semillas que hayan sido cosechadas, limpiadas y secadas hasta un contenido de humedad que facilita el almacenamiento. Alternativamente, también se pueden usar semillas que, después del secado, por ejemplo se trataron con agua y luego se secaron nuevamente, por ejemplo imprimación. En el caso de las semillas de arroz, también es posible utilizar semillas que hayan sido remojadas, por ejemplo en agua, hasta cierto estadio de embrión de arroz ("etapa de pechuga de pichón"), estimulando la germinación y una emergencia más uniforme.

40 En general, durante el tratamiento de la semilla, se debe tener cuidado para la cantidad del compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) y/u otros aditivos aplicados a la semilla sea seleccionada de tal manera que no se ve afectada la germinación de la semilla, o no se daña la planta que procede de ella. Debe cuidarse de esto sobre todo para las sustancias activas que pueden tener efectos fitotóxicos cuando se aplican en determinadas cantidades.

Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) se aplican generalmente a la semilla en forma de una formulación adecuada. Los expertos conocen formulaciones y procedimientos adecuados para el tratamiento de semillas.

55 Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) se pueden convertir en las formulaciones habituales para el decapado de semillas, como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, lodos u otros materiales de recubrimiento para semillas, así como formulaciones ULV.

60 Estas formulaciones se preparan de manera conocida mezclando los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) con aditivos habituales, como por ejemplo extensores y disolventes habituales o diluyentes, colorantes, agentes humectantes, dispersantes, emulsificantes, antiespumantes, conservantes, espesantes secundarios, pegamento, giberelinas y también agua.

65 Como colorantes que pueden estar presentes en las formulaciones para el decapado de semillas que pueden usarse de acuerdo con la invención, entran en consideración todos los colorantes habituales para tales fines. Al respecto, se pueden utilizar tanto pigmentos poco solubles en agua como colorantes solubles en agua. Como ejemplos pueden

mencionarse los colorantes conocidos bajo las denominaciones Rodamina B, C.I. Pigmento Rojo 112 y C.I. Solvente Rojo 1.

Como agentes humectantes que pueden estar presentes en las formulaciones para el decapado de semillas que pueden usarse de acuerdo con la invención, entran en consideración todas las sustancias promotoras de la humectación que son habituales para la formulación de ingredientes activos agroquímicos. Se pueden usar preferentemente sulfonatos de alquilnaftaleno tales como sulfonatos de diisopropil-o diisobutilnaftaleno.

Como dispersantes y/o emulsificantes que pueden estar presentes en las formulaciones de decapado de semillas que pueden usarse de acuerdo con la invención, entran en consideración todos los dispersantes no iónicos, aniónicos y catiónicos habituales para la formulación de ingredientes activos agroquímicos. Se pueden usar preferentemente dispersantes no iónicos o aniónicos o mezclas de dispersantes no iónicos o aniónicos. Como dispersantes no iónicos adecuados se mencionan en particular polímeros de bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, éteres de alquilfenol poliglicol y éteres de triestrilfenol poliglicol y sus derivados fosfatados o sulfatados. Los dispersantes aniónicos adecuados son, en particular, sulfonatos de lignina, sales de ácido poliacrílico y condensados de arilsulfonato-formaldehído.

Como antiespumantes pueden estar presentes en las formulaciones de decapado utilizables de acuerdo con la invención, todas las sustancias inhibidoras de la espuma usuales para la formulación de principios activos agroquímicos. Se pueden utilizar preferentemente antiespumantes de silicona y estearato de magnesio.

Todas las sustancias que se pueden usar para tales propósitos en agentes agroquímicos pueden estar presentes como conservantes en las formulaciones de decapado que se pueden usar de acuerdo con la invención. Como ejemplos se mencionan diclorofeno y el hemiformal de alcohol bencílico.

Como espesantes secundarios que pueden estar presentes en las formulaciones de decapado que pueden usarse de acuerdo con la invención, entran en consideración todas las sustancias que pueden usarse para tales propósitos en agentes agroquímicos. Preferentemente entran en consideración los derivados de celulosa, derivados del ácido acrílico, xantano, arcillas modificadas y ácido silícico altamente disperso.

Como adhesivos adecuados que pueden estar presentes en las formulaciones de decapado que pueden usarse de acuerdo con la invención, entran en consideración todos los aglutinantes habituales que pueden usarse en los agentes de decapado. Preferentemente se mencionan polivinilpirrolidona, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico y tilosa.

Como giberelinas que pueden estar presentes en las formulaciones de decapado que pueden usarse de acuerdo con la invención, entran en consideración preferentemente las giberelinas A1, A3 (= ácido giberélico), A4 y A7 y de manera particularmente preferida se usa ácido giberélico. Las giberelinas son conocidas (véase R. Wegler "Chemie der Pflanzenschutz- und Pesticides", Vol. 2, Springer Verlag, 1970, págs. 401-412).

Las formulaciones de decapado de semillas utilizables de acuerdo con la invención pueden ser utilizadas directamente o después de una dilución previa con agua, para el tratamiento de la más diversa variedad de semillas. Así, los concentrados o las preparaciones que pueden obtenerse a partir de ellos por dilución en agua, se utilizan para el decapado de semillas de cereales, como trigo, cebada, centeno, avena y triticale, así como de semillas de maíz, arroz, colza, guisantes, judías, algodón, girasol, soja y remolacha o también de semillas de hortalizas de la más diversa naturaleza. Las formulaciones de decapado que se pueden usar de acuerdo con la invención o sus formas de aplicación diluidas también pueden ser usadas para el decapado de semillas de plantas transgénicas.

Para el tratamiento de semillas con las formulaciones de decapado que se pueden utilizar de acuerdo con la invención o las formas de aplicación producidas a partir de ellas mediante la adición de agua, entran en consideración todos los dispositivos de mezcla que normalmente se pueden utilizar para el decapado de semillas. En detalle, en el decapado se procede de tal manera que se coloca la semilla en una mezcladora en funcionamiento discontinuo o continuo, se agrega en cada caso la cantidad deseada de formulaciones de decapado, ya sea como tal o previa dilución con agua, y se mezcla hasta que la formulación se distribuya uniformemente en la semilla. Si es necesario, sigue un procedimiento de secado.

La tasa de aplicación de las formulaciones de decapado de semillas que se pueden usar de acuerdo con la invención, puede variar dentro de un rango amplio. Ella depende del contenido particular de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) en las formulaciones y de acuerdo con la semilla. Las cantidades de aplicación para el compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) están generalmente entre 0,001 y 50 g por kilogramo de semilla, preferentemente entre 0,01 y 15 g por kilogramo de semilla.

Salud animal

En el campo de la salud animal, es decir, en el campo de la medicina veterinaria, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) son eficaces contra parásitos animales, en particular ectoparásitos o endoparásitos. El término endoparásito

incluye en particular helmintos y protozoos tales como coccidios. Los ectoparásitos son típica y preferentemente artrópodos, en particular insectos o ácaros.

5 En el campo de la medicina veterinaria, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib), que presentan una toxicidad favorable para los animales de sangre caliente, son adecuados para el control de parásitos que ocurren en la cría de animales y cría de ganado de animales útiles, animales de cría, animales de zoológico, animales de laboratorio, animales de experimentación y mascotas. Son efectivos contra todas las etapas, o etapas individuales, de desarrollo de los parásitos.

10 Entre los animales útiles agrícolas se cuentan, por ejemplo, mamíferos tales como ovejas, cabras, caballos, burros, camellos, búfalos, conejos, renos, gamos y en particular vacas y cerdos; o aves de corral como pavos, patos, gansos y, en particular, pollos; o pescados o crustáceos, por ejemplo en la acuicultura, o posiblemente insectos como las abejas.

15 Los animales domésticos incluyen, por ejemplo, mamíferos tales como hámsteres, cobayos, ratas, ratones, chinchillas, hurones y en particular perros, gatos, pájaros domésticos; reptiles, anfibios o peces de acuario.

De acuerdo con una realización determinada, se administran los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) a mamíferos.

20 De acuerdo con otra realización determinada adicional, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) son administrados a aves, a saber, aves de compañía o en particular aves de corral.

25 Mediante el uso de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) para combatir parásitos animales, se deberían reducirse o prevenirse enfermedades, muertes y la reducción en el rendimiento (en carne, leche, lana, cueros, huevos, miel y similares), de modo que se hace posible una crianza de animales más económica más simple y se puede lograr un mejor bienestar de los animales.

30 En relación con el campo de la salud animal, el término "control" o "controlar" significa en el presente contexto que mediante los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib), se reduce efectivamente a una escala inofensiva la ocurrencia del parásito respectivo en un animal infestado con tal parásito. Para decirlo más precisamente, "combatir" en el presente contexto significa que los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) matan al parásito en cuestión, evitan que crezca o evitan que se multiplique.

Entre los artrópodos se cuentan por ejemplo, pero no se limitan a,

35 del orden Anoplurida, por ejemplo *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phthirus* spp., *Solenopotes* spp.;
del orden Mallophagida y los subórdenes Amblycerina e Ischnocerina, por ejemplo *Bovicola* spp., *Damalina* spp., *Felicola* spp., *Lepikentron* spp., *Menopon* spp., *Trichodectes* spp., *Trimenopon* spp., *Trinoton* spp.,
40 *Werneckiella* spp.;
del orden Diptera y los subórdenes Nematocerina y Brachycerina, por ejemplo *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Atylotus* spp., *Braula* spp., *Calliphora* spp., *Chrysomyia* spp., *Chrysops* spp., *Culex* spp., *Culicoides* spp., *Eusimulium* spp., *Fannia* spp., *Gasterophilus* spp., *Glossina* spp., *Haematobia* spp., *Haematopota* spp., *Hippobosca* spp., *Hybomitra* spp., *Hydrotaea* spp., *Hypoderma* spp., *Lipoptena* spp., *Lucilia* spp., *Lutzomyia* spp.,
45 *Melophagus* spp., *Morellia* spp., *Musca* spp., *Odagmia* spp., *Oestrus* spp., *Philipomyia* spp., *Phlebotomus* spp., *Rhinoestrus* spp., *Sarcophaga* spp., *Simulium* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tipula* spp., *Wilhelmia* spp., *Wohlfahrtia* spp.;
del orden Siphonaptera, por ejemplo *Ceratophyllus* spp., *Ctenocephalides* spp., *Pulex* spp., *Tunga* spp., *Xenopsylla* spp.;
50 del orden Heteroptera, por ejemplo *Cimex* spp., *Panstrongylus* spp., *Rhodnius* spp., *Triatoma* spp.; y plagas molestas y plagas de la higiene del orden Blattaria.

Además, entre los artrópodos, se mencionan de modo ejemplar los siguientes ácaros, sin limitarse a ellos:

55 De la subclase Akari (Acarina) y del orden Metastigmata, por ejemplo de la familia Argasidae, como *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., de la familia Ixodidae, como *Amblyomma* spp., *Dermacentor* spp., *Haemaphysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Rhipicephalus* (*Boophilus*) spp., *Rhipicephalus* spp. (el género original de garrapatas multihuésped); del orden Mesostigmata, tales como *Dermanyssus* spp., *Ornithonyssus* spp., *Pneumonyssus* spp., *Raillietia* spp., *Stemostoma* spp., *Tropilaelaps* spp., *Varroa* spp.; del orden Actiniedida (Prostigmata), por ejemplo *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Demodex* spp., *Listrophorus* spp., *Myobia* spp.,
60 *Neotrombicula* spp., *Ornithocheyletia* spp., *Psorergates* spp., *Trombicula* spp.; y del orden de los Acaridida (Astigmata), por ejemplo *Acarus* spp., *Caloglyphus* spp., *Chorioptes* spp., *Cytodites* spp., *Hypodectes* spp., *Knemidocoptes* spp., *Laminosioptes* spp., *Notoedres* spp., *Otodectes* spp., *Psoroptes* spp., *Pterolichus* spp., *Sarcoptes* spp., *Trixacarus* spp., *Tyrophagus* spp.

65 Los ejemplos de protozoos parásitos incluyen, pero no se limitan a:

Mastigophora (Flagellata), como:

Metamonada: del orden Diplomonadida, por ejemplo *Giardia* spp., *Spironucleus* spp. Parabasala: del orden Trichomonadida, por ejemplo *Histomonas* spp., *Pentatrichomonas* spp., *Tetratrichomonas* spp., *Trichomonas* spp., *Tritrichomonas* spp.

Euglenozoa: del orden Trypanosomatida, por ejemplo *Leishmania* spp., *Trypanosoma* spp.

Sarcomastigophora (Rhizopoda) tales como Entamoebidae, por ejemplo, *Entamoeba* spp., Centramoebidae, por ejemplo, *Acanthamoeba* sp., Euamoebidae, por ejemplo *Hartmanella* sp.

Alveolata tal como Apicomplexa (Sporozoa): por ejemplo *Cryptosporidium* spp.; del orden Eimeriida, por ejemplo *Besnoitia* spp., *Cystoisospora* spp., *Eimeria* spp., *Hammondia* spp., *Isospora* spp., *Neospora* spp., *Sarcocystis* spp., *Toxoplasma* spp.; de la orden Adeleida por ejemplo *Hepatozoon* spp., *Klosiella* spp.; del orden Haemosporida por ejemplo *Leucocytozoon* spp., *Plasmodium* spp.; del orden Piroplasmida por ejemplo *Babesia* spp., *Ciliophora* spp., *Echinozoon* spp., *Theileria* spp.; del orden Vesibuliferida por ejemplo *Balantidium* spp., *Buxtonella* spp.

Microspora como *Encephalitozoon* spp., *Enterocytozoon* spp., *Globidium* spp., *Nosema* spp., y también, por ejemplo, *Myxozoa* spp.

Entre los helmintos que son patógenos para humanos o animales se cuentan, por ejemplo, *Acanthocephala*, nemátodos, *Pentastoma* y platihelmintos (eg *Monogenea*, *Cestodes* y *Trematodes*).

Los helmintos ejemplares incluyen, pero no se limitan a:

Monogenea: por ejemplo: *Dactylogyrus* spp., *Gyrodactylus* spp., *Microbothrium* spp., *Polystoma* spp., *Troglocephalus* spp.;

Cestodes: del orden *Pseudophyllidea* por ejemplo : *Bothridium* spp., *Diphyllobothrium* spp., *Diplogonoporus* spp. *Ichthyobothrium* spp., *Ligula* spp., *Schistocephalus* spp., *Spirometra* spp.

Del orden *Cyclophyllida* por ejemplo : *Andrya* spp., *Anoplocephala* spp., *Avitellina* spp., *Bertiella* spp., *Cittotaenia* spp., *Davainea* spp., *Diorchis* spp., *Diplopylidium* spp., *Dipylidium* spp., *Echinococcus* spp., *Echinocotyle* spp., *Echinolepis* spp., *Hydatigera* spp., *Hymenolepis* spp., *Joyeuxiella* spp., *Mesocestoides* spp., *Moniezia* spp., *Paranoplocephala* spp., *Raillietina* spp., *Stilesia* spp., *Taenia* spp., *Thysaniezia* spp., *Thysanosoma* spp.

Tremátodos: de la clase *Digenea* por ejemplo : *Austrobilharzia* spp., *Brachylaima* spp., *Calicophoron* spp., *Catantropis* spp., *Clonorchis* spp., *Collyriclum* spp., *Cotylophoron* spp., *Cyclocoelum* spp., *Dicrocoelium* spp., *Diplostomum* spp., *Echinochasmus* spp., *Echinoparyphium* spp., *Echinostoma* spp., *Eurytrema* spp., *Fasciola* spp., *Fasciolides* spp., *Fasciolopsis* spp., *Fischoederius* spp., *Gastrothylacus* spp., *Gigantobilharzia* spp., *Gigantocotyle* spp., *Heterophyes* spp., *Hypoderaeum* spp., *Leucochloridium* spp., *Metagonimus* spp., *Metorchis* spp., *Nanophyetus* spp., *Notocotylus* spp., *Opisthorchis* spp., *Ornithobilharzia* spp., *Paragonimus* spp., *Paramphistomum* spp., *Plagiorchis* spp., *Posthodiplostomum* spp., *Prosthogonimus* spp., *Schistosoma* spp., *Trichobilharzia* spp., *Troglostrongylus* spp., *Typhlocoelum* spp.

Nematodos: del orden *Trichinellida* por ejemplo : *Capillaria* spp., *Trichinella* spp., *Trichomosoides* spp., *Trichuris* spp.

Por ejemplo, del orden *Tylenchida*: *Micronema* spp., *Parastrongyloides* spp., *Strongyloides* spp.

Por ejemplo, del orden *Rhabditina*: *Aelurostrongylus* spp., *Amidostomum* spp., *Ancylostoma* spp., *Angiostrongylus* spp., *Bronchonema* spp., *Bunostomum* spp., *Chabertia* spp., *Cooperia* spp., *Cooperioides* spp., *Crenosoma* spp., *Cyathostomum* spp., *Cyclocercus* spp., *Cyclodontostomum* spp., *Cylicocyclus* spp., *Cylicostephanus* spp., *Cylindropharynx* spp., *Cystocaulus* spp., *Dictyocaulus* spp., *Elaphostrongylus* spp., *Filaroides* spp., *Globocephalus* spp., *Graphidium* spp., *Gyalocephalus* spp., *Haemonchus* spp., *Heligmosomoides* spp., *Hyostrongylus* spp., *Marshallagia* spp., *Metastrongylus* spp., *Muellerius* spp., *Necator* spp., *Nematodirus* spp., *Neostongylus* spp., *Nippostrongylus* spp., *Obeliscoides* spp., *Oesophagodontus* spp., *Oesophagostomum* spp., *Ollulanus* spp.; *Ornithostrongylus* spp., *Oslerus* spp., *Ostertagia* spp., *Paracooperia* spp., *Paracrenosoma* spp., *Parafilaroides* spp., *Parelaphostrongylus* spp., *Pneumocaulus* spp., *Pneumostrongylus* spp., *Poteriostomum* spp., *Protostrongylus* spp., *Spicocaulus* spp., *Stephanurus* spp., *Strongylus* spp., *Syngamus* spp., *Teladorsagia* spp., *Trichonema* spp., *Trichostrongylus* spp., *Triodontophorus* spp., *Troglostrongylus* spp., *Uncinaria* spp.

Del orden *Spirurida*, por ejemplo : *Acanthocheilonema* spp., *Anisakis* spp., *Ascaridia* spp.; *Ascaris* spp., *Ascarops* spp., *Aspicularis* spp., *Baylisascaris* spp., *Brugia* spp., *Cercopithifilaria* spp., *Crassicauda* spp., *Dipetalonema* spp., *Dirofilaria* spp., *Dracunculus* spp.; *Draschia* spp., *Enterobius* spp., *Filaria* spp., *Gnathostoma* spp., *Gongylonema* spp., *Habronema* spp., *Heterakis* spp.; *Litomosoides* spp., *Loa* spp., *Onchocerca* spp., *Oxyuris* spp., *Parabronema* spp., *Parafilaria* spp., *Parascaris* spp., *Passalurus* spp., *Physaloptera* spp., *Probstmayria* spp., *Pseudofilaria* spp., *Setaria*

spp., Skjrabinema spp., Spirocerca spp., Stephanofilaria spp., Strongyluris spp., Syphacia spp., Thelazia spp., Toxascaris spp., Toxocara spp., Wuchereria spp.

Acanthocephala: del orden de Oligacanthorhynchida por ejemplo: Macracanthorhynchus spp., Prosthenorchis spp.; del orden Moniliformida por ejemplo : Moniliformis spp.,

del orden Polymorphida por ejemplo : Filicollis spp.; del orden Echinorhynchida, por ejemplo Acanthocephalus spp., Echinorhynchus spp., Leptorhynchoides spp.

Pentastoma: del orden Porocephalida, por ejemplo Linguatula spp.

En el campo de la medicina veterinaria y la cría de animales, la administración de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) ocurre de acuerdo con procedimientos generalmente conocidos, tales como por vía enteral, parenteral, dérmica o nasal en forma de preparaciones adecuadas. La administración puede ser profiláctica; metafiláctica o terapéutica.

Por tanto, una realización de la presente invención se refiere a los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) para su uso como medicamentos.

Otro aspecto se refiere a los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) para su uso como anti-endoparasíticos.

Otro aspecto especial de la invención se refiere a los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) para uso como antihelmíntico, en particular para uso como nematocida, platelmintocida, acantocefalocida o pentastomicida.

Otro aspecto especial de la invención se refiere a los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) para uso como antiprotozoico.

Otro aspecto se refiere a los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) para su uso como antiektoparasítico, en particular como artropodocida, muy particularmente como insectocida o acaricida.

Otros aspectos de la invención son formulaciones veterinarias que comprenden una cantidad eficaz de al menos un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) y al menos uno de los siguientes: un excipiente farmacéuticamente inocuo (por ejemplo diluyente sólido o líquido), un adyuvante farmacéuticamente inocuo (por ejemplo, tensioactivos), en particular un excipiente farmacéuticamente inocuo usado convencionalmente en formulaciones veterinarias y/o un adyuvante farmacéuticamente inocuo usado convencionalmente en formulaciones veterinarias.

Un aspecto relacionado de la invención es un procedimiento para preparar una formulación veterinaria como se describe aquí, que comprende el paso de mezclar al menos un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) con excipientes y/o adyuvantes farmacéuticamente inocuos, en particular con excipientes convencionales farmacéuticamente inocuos usados en formulaciones veterinarias y/o adyuvantes usados convencionalmente en formulaciones veterinarias.

Otro aspecto especial de la invención son las formulaciones veterinarias seleccionadas del grupo de formulaciones ectoparasiticidas y endoparasiticidas, en particular seleccionadas del grupo de formulaciones antihelmínticas, antiprotozoicas y artropodocidas, muy particularmente seleccionadas del grupo de formulaciones nematocidas, platihelmintocidas, acantocefalocidas, pentastomicidas, insectocidas y formulaciones acaricidas, de acuerdo con los aspectos mencionados, así como procedimientos para su elaboración.

Otro aspecto se refiere a un procedimiento de tratamiento de una infección parasitaria, en particular una infección por un parásito seleccionado del grupo de ectoparásitos y endoparásitos aquí mencionados, mediante la aplicación de una cantidad eficaz de un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) a un animal, en particular un animal no humano que lo necesite.

Otro aspecto se refiere a un procedimiento para tratar una infección parasitaria, en particular una infección por un parásito seleccionado del grupo de ectoparásitos y endoparásitos mencionados en este documento, mediante la aplicación de una formulación veterinaria como se define en este documento a un animal, en particular un animal no humano, eso lo necesita

Otro aspecto se refiere al uso de los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) en el tratamiento de una infección parasitaria, en particular una infección por un parásito seleccionado del grupo de ectoparásitos y endoparásitos aquí mencionados, en un animal, en particular un animal no humano.

En el contexto actual de salud animal o veterinaria, el término "tratamiento" incluye tratamiento profiláctico, metafiláctico y terapéutico.

En una realización determinada, se proporcionan para el campo veterinario mezclas de al menos un compuesto de las fórmulas (Ia) o (Ib) con otros ingredientes activos, en particular con endoparasiticidas y ectoparasiticidas.

En el campo de la salud animal, "mezcla" no solo significa que dos (o más) ingredientes activos diferentes se formulan en una formulación común y se aplican juntos en consecuencia, sino que también se refiere a productos que comprenden formulaciones separadas para cada ingrediente activo. En consecuencia, cuando debiesen aplicarse más de dos ingredientes activos, todas las sustancias activas se formulan en una formulación común o todas las sustancias activas se formulan en formulaciones separadas; también son concebibles formas mixtas, en las que algunas de las sustancias activas se formulan juntos y algunas de las sustancias activas se formulan por separado. Las formulaciones separadas permiten el uso separado o secuencial de las sustancias activas en cuestión.

Las sustancias activas especificadas aquí con su "Nombre común" son conocidos y se describen, por ejemplo, en el "Pesticide Manual" (ver arriba) o se pueden buscar en Internet (por ejemplo, <http://www.alanwood.net/pesticides>).

Los ejemplos de ingredientes activos del grupo de los ectoparasiticidas como asociados de mezcla incluyen, sin que esto debiera constituir una restricción, los insecticidas y acaricidas detallados anteriormente. Otros ingredientes activos utilizables son enumerados a continuación de acuerdo con la clasificación mencionada anteriormente, basada en el esquema de clasificación de modo de acción actual de IRAC: (1) inhibidores de la acetilcolinesterasa (AChE); (2) bloqueadores de los canales de cloruro controlados por GABA; (3) moduladores de los canales de sodio; (4) moduladores competitivos del receptor nicotínico de acetilcolina (nAChR); (5) moduladores alostéricos del receptor nicotínico de acetilcolina (nAChR); (6) moduladores alostéricos del canal de cloruro dependiente de glutamato (GluCl); (7) imitadores de hormonas juveniles; (8) diferentes inhibidores no específicos (multisitio); (9) moduladores de órganos cordotonaes; (10) inhibidores del crecimiento de ácaros; (12) inhibidores de la ATP sintetasa mitocondrial, tales como disruptores de ATP; (13) desacopladores de la fosforilación oxidativa por interrupción del gradiente de protones; (14) bloqueadores del canal del receptor de acetilcolina nicotínico; (15) inhibidores de la biosíntesis de quitina, tipo 0; (16) inhibidores de la biosíntesis de quitina, tipo 1; (17) disruptor de la muda en dípteros (en particular en Diptera); (18) agonistas del receptor de ecdisona; (19) agonistas del receptor de octopamina; (21) inhibidores del transporte de electrones del complejo mitocondrial I; (25) inhibidores del transporte de electrones del complejo II mitocondrial; (20) inhibidores del transporte de electrones del complejo III mitocondrial; (22) bloqueadores de los canales de sodio regulados por voltaje; (23) inhibidores de acetil-CoA carboxilasa; (28) moduladores del receptor de rianodina;

Ingredientes activos con mecanismos de acción desconocidos o no específicos, por ejemplo, Fentrifanil, Fenoxacrim, Cyclopren, Chlorobenzilat, Chlordimeform, Flubencimin, Dicyclanil, Amido-flumet, Quinomethionat, Triarathen, Clothiazoben, Tetrasul, oleato de potasio, petróleo, Metoxadiazon, Gossyplur, Flutenzin, brompropilato, crielita;

Compuestos de otras clases, por ejemplo Butacarb, Dimetilan, Cloethocarb, Phosphocarb, Pirimiphos(-etil), Parathion(-etil), Methacrifos, isopropil-o-salicilato, Trichlorfon, Tigolaner, Sulprofos, Propaphos, Sebufos, Pyridathion, Prothoat, Dichlofenthion, Demeton-S-methylsulfona, Isazofos, Cyanofenphos, Dialifos, Carbofenothion, Autathiofos, Aromfenvinifos(-metil), Azinphos(-etil), Chlorpyrifos(-etil), Fosmethilan, Iodofenphos, Dioxabenzofos, Formothion, Fonofos, Flupyrazofos, Fensulfothion, Etrinfos;

compuestos organoclorados, por ejemplo Camphechlor, Lindan, Heptachlor; o Phenylpyrazole, por ejemplo Acetoprol, Pyrafluprol, Pyriprol, Vaniliprol, Sisapronil; o Isoxazoline, por ejemplo Sarolaner, Afoxolaner, Lotilaner, Fluralaner;

piretroides, por ejemplo (cis-, trans-) Metofluthrin, Profluthrin, Flufenprox, Flubrocithrinat, Fubfenprox, Fenfluthrin, Protrifenbut, Pyresmethrin, RU15525, Terallethrin, cis-Resmethrin, Heptafluthrin, Bioethanmethrin, Biopermethrin, Fenpyrithrin, cis-Cypermethrin, cis-Permethrin, Clopyrithrin, Cyhalothrin (lambda-), Chlovaporthrin, o compuestos halogenados de hidrocarburo (HCH),

neonicotinoides, por ejemplo Nithiazin

Dicloromezotiaz, Triflumezopyrim makrocyclische Lactone, por ejemplo Nemadectin, Ivermectin, Latidectin, Moxidectin, Selamectin, Eprinomectin, Doramectin, benzoato de Enamectina; Milbemycinoxim

Tripren, Epofenonan, Diofenolan;

Productos biológicos, hormonas o feromonas, por ejemplo, productos naturales, por ejemplo, componentes de Thuringiensin, Codlemón o Neem

dinitrofenoles, por ejemplo Dinocap, Dinobuton, Binapacryl;

benzoiureas, por ejemplo Fluazuron, Penfluron,

derivados de amidina, por ejemplo Chlormebuform, Cymiazol, Demiditraz

acaricidas de varroa de colmena, por ejemplo, ácidos orgánicos, por ejemplo, ácido fórmico, ácido oxálico.

Entre las sustancias activas ejemplares del grupo de endoparasiticidas, como asociados de mezcla, se cuentan, pero no se limitan a, ingredientes activos antihelmínticos e ingredientes activos antiprotozoicos.

Entre los agentes antihelmínticos se cuentan, sin estar limitados por ellos, los siguientes agentes nematocidas, trematocidas y/o cestocidas:

de la clase de lactonas macrocíclicas, por ejemplo : Eprinomectin, Abamectin, Nemadectin, Moxidectin, Doramectin, Selamectin, Lepimectin, Latidectin, Milbemectin, Ivermectin, Enamectin, Milbemycin;

de la clase de los bencimidazoles y probencimidazoles por ejemplo : Oxibendazol, Mebendazol, Triclabendazol, Thiophanate, Parbendazol, Oxfendazol, Netobimin, Fenbendazol, Febantel, Thiabendazol, Cyclobendazol, Cambendazol, Albendazol-sulfoxid, Albendazol, Flubendazol;

- de la clase de los depsipéptidos, preferentemente depsipéptidos cíclicos, en particular depsipéptidos cíclicos de 24 miembros, por ejemplo : Emodepsid, PF1022A;
- de la clase de las tetrahidropirimidinas, por ejemplo : Morantel, Pyrantel, Oxantel;
- de la clase de los imidazotiazoles, por ejemplo : Butamisol, Levamisol, Tetramisol;
- de la clase de aminofenilamidinas, por ejemplo : amidantel, aAmidantel desacilado (dAMD), Tribendimidin;
- de la clase de los aminoacetonitrilos, por ejemplo : Monepantel;
- de la clase de las Paraherquamidas, por ejemplo : Paraherquamid, Derquantel;
- de la clase de las salicilanilidas, por ejemplo : Tribromsalan, Bromoxanid, Brotianid, Clioanid, Closantel, Niclosamid, Oxyclozanid, Rafoxanid;
- de la clase de fenoles sustituidos, por ejemplo : Nitroxylin, Bithionol, Disophenol, Hexachlorophen, Niclofolan, Meniclopholan;
- de la clase de los organofosforados, por ejemplo : Trichlorfon, Naphthalofos, Dichlorvos/DDVP, Cruformat, Coumaphos, Haloxon;
- de la clase de piperazinonas/quinolinas, por ejemplo : Praziquantel, Epsiprantel;
- de la clase de las piperazinas, por ejemplo : Piperazin, Hydroxyzin;
- de la clase de las tetraciclinas, por ejemplo : tetraciclina, clorotetraciclina, doxiciclina, oxitetraciclina, rolitetraciclina;
- de varias otras clases, por ejemplo : Bunamidin, Niridazol, Resorantel, Omphalotin, Oltipraz, Nitroscanat, Nitroxylin, Oxamniquin, Mirasan, Miracil, Lucanthon, Hycanthon, Hetolin, Emetin, Diethylcarbamazin, Dichlorophen, Diamfenetid, Clonazepam, Bephenium, Amoscanat, Clorsulon.

Agentes antiprotozoicos que incluyen pero no se limitan a los siguientes agentes activos:

- de la clase de las triazinas, por ejemplo : Diclazuril, Ponazuril, Letrazuril, Toltrazuril;
- de la clase polileterionóforo por ejemplo : Monensin, Salinomycin, Maduramicin, Narasin;
- de la clase de lactonas macrocíclicas, por ejemplo : Milbemycin, Erythromycin;
- de la clase de las quinolonas, por ejemplo : Enrofloxacin, Pradofloxacin;
- de la clase de las quininas, por ejemplo : cloroquina;
- de la clase de las pirimidinas, por ejemplo : Pyrimethamin;
- de la clase de las sulfonamidas, por ejemplo : Sulfachinoxalin, Trimethoprim, Sulfaclozin;
- de la clase de las tiaminas, por ejemplo : Ampolium;
- de la clase de las lincosamidas, por ejemplo : Clindamycin;
- de la clase de las carbanilidas, por ejemplo : Imidocarb;
- de la clase de los nitrofuranos, por ejemplo : Nifurtimox;
- de la clase de alcaloides de quinazolinona, por ejemplo : Halofuginon;
- de varias otras clases, por ejemplo : Oxamniquin, Paromomycin;
- de la clase de vacunas o antígenos de microorganismos, por ejemplo : Babesia canis rossi, Eimeria tenella, Eimeria praecox, Eimeria necatrix, Eimeria mitis, Eimeria maxima, Eimeria brunetti, Eimeria acervulina, Babesia canis vogeli, Leishmania infantum, Babesia canis, Dictyocaulus viviparus.

Si son capaces de hacerlo debido a sus grupos funcionales, todos los componentes de la mezcla mencionados también pueden eventualmente formar sales con bases o ácidos adecuados.

Control de vectores

- Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) también se pueden usar para combatir vectores. Un vector, en el sentido de la presente invención, es un artrópodo, en particular un insecto o arácnido, que es capaz de transferir tales patógenos, por ejemplo, virus, gusanos, protozoos y bacterias desde un reservorio (planta, animal, humano, etc.), a un huésped. Los patógenos pueden transmitirse mecánicamente (por ejemplo, tracoma por moscas que no pican) a un huésped o después de la inyección (por ejemplo, parásitos de la malaria por mosquitos) en un huésped.

- Ejemplos de vectores y las enfermedades o patógenos que transmiten son:

1) Mosquitos

- Anopheles: paludismo, filariasis;
- Culex: encefalitis japonesa, filariasis, otras enfermedades virales, transmisión de otros gusanos;
- Aedes: fiebre amarilla, dengue, otras enfermedades virales, filariasis;
- Simuliano: Transmisión de gusanos, en particular Onchocerca volvulus;

- Psicodidae: transmisión de la leishmaniasis

2) Piojos: infecciones de la piel, tifus epidémico;

3) Pulgas: peste, tifus endémico, tenias;

4) Voladores: enfermedad del sueño (trypanosomiasis); cólera, otras enfermedades bacterianas;

5) 5) Ácaros: Acariosis, tifus epidémico, rickettsiosis, tularemia, encefalitis de Saint-Louis, meningoencefalitis de verano temprano (FSME), fiebre de Crimea-Congo, enfermedad de Lyme;

6) Garrapatas: Enfermedad de Lyme como *Borrelia burgdorferi* sensu lato, *Borrelia duttoni*, meningoencefalitis de verano temprano, fiebre Q (*Coxiella burnetii*), babesia (*Babesia canis canis*), ehrlichiosis.

10 Ejemplos de vectores en el sentido de la presente invención son insectos, por ejemplo pulgones, moscas, cicadélidos o trips, que pueden transmitir virus de plantas a plantas. Otros vectores que pueden transmitir virus de plantas son los ácaros, los piojos, los escarabajos y los nematodos.

15 Otros ejemplos de vectores en el sentido de la presente invención son insectos y arácnidos tales como mosquitos, en particular de los géneros *Aedes*, *Anopheles*, por ejemplo *A. gambiae*, *A. arabiensis*, *A. funestus*, *A. dirus* (malaria) y *Culex*, psicodidos como *phlebotomus*, *lutzomyia*, piojos, pulgas, moscas, ácaros y garrapatas capaces de transmitir patógenos a animales y/o humanos.

El control de vectores también es posible si los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) rompen la resistencia.

20 Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) son adecuados para uso en la prevención de enfermedades y/o patógenos que son transmitidos por vectores. Así, otro aspecto de la presente invención es el uso de compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) para el control de vectores, por ejemplo en la agricultura, en la horticultura, en los bosques, en los jardines y en las instalaciones de ocio así como en protección en el almacenamiento y de materiales.

Protección de materiales técnicos

25 Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) son adecuados para proteger materiales técnicos contra la infestación o destrucción por insectos, por ejemplo de los órdenes Coleóptera, Hymenóptera, Isóptera, Lepidóptera, Psoóptera y Zygentoma.

30 En el presente contexto, por materiales técnicos debe entenderse por materiales no vivos, como preferentemente plásticos, adhesivos, colas, papel y cartón, cuero, madera, productos de procesamiento de madera y pinturas. Se prefiere particularmente el uso de la invención para proteger la madera.

35 En otra realización, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) se usan junto con al menos otro insecticida y/o al menos un fungicida.

En otra realización, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) están presentes como un pesticida listo para usar (*ready-to-use*), es decir, pueden aplicarse al material correspondiente, sin cambios adicionales. Como otros insecticidas o fungicidas, entran en consideración en particular los mencionados anteriormente.

40 Sorprendentemente, también se encontró que los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) pueden ser usados para proteger contra el crecimiento de vegetación en objetos, en particular de cascos de barcos, tamices, redes, edificios, sistemas de muelles y sistemas de señalización, que entran en contacto con el mar o el agua salobre. Asimismo, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) se pueden usar solos o en combinación con otros ingredientes activos como agentes antiincrustantes.

45 Lucha contra las plagas animales en el sector de la higiene

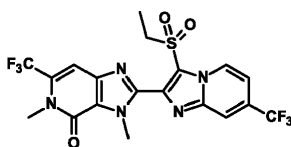
50 Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) son adecuados para el control de plagas animales en el sector de la higiene. En particular, se puede utilizar la invención en la protección del hogar, la higiene y productos almacenados, especialmente para combatir insectos, arácnidos, garrapatas y ácaros que se encuentran en habitaciones cerradas como apartamentos, edificios de fábricas, oficinas, cabinas de vehículos, criaderos de animales. Para el control de plagas animales, los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) son usados solos o en combinación con otros ingredientes activos y/o adyuvantes. Se utilizan preferentemente en productos insecticidas domésticos. Los compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) son eficaces contra especies sensibles o resistentes y contra todas las etapas de desarrollo.

A estas plagas pertenecen, por ejemplo, plagas de la clase Arachnida, de los órdenes Scorpiones, Araneae y Opiliones, de las clases Chilopoda y Diplopoda, de la clase Insecta, del orden Blattodea, de los órdenes Coleoptera, Dermaptera, Diptera, Heteroptera, Hymenoptera, Isoptera, Lepidoptera, Phthiraptera, Psocoptera, Saltatoria u Orthoptera, Siphonaptera y Zygentoma y de la clase Malacostraca, el orden Isopoda.

Se utiliza, por ejemplo, en aerosoles, atomizados no presurizados, por ejemplo pulverizadores y atomizadores, máquinas de humo, nebulizadores, espumas, geles, productos evaporadores con placas evaporadoras de celulosa o plástico, evaporadores líquidos, evaporadores de gel y membrana, evaporadores de hélice, sistemas de evaporación pasivos o sin energía, papel polilla, bolsas polilla y geles antipolillas, en forma de gránulos o polvos, en cebos de dispersión o estaciones de cebo.

Ejemplos de preparación:

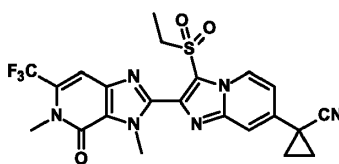
2-[3-(etilsulfonil)-7-(trifluorometil)imidazo[1,2-a]piridin-2-il]-3,5-dimetil-6-(trifluorometil)-3,5-dihidro-4H-imidazo[4,5-c]piridin-4-ona (I-01)



se colocaron 100 mg (0,31 mmol) de ácido 3-(etilsulfonil)-7-(trifluorometil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxílico, 130 mg (0,34 mmol) de HATU y 120 mg (0,93 mmol) de diisopropiletilamina en tetrahidrofurano (1 ml) y se agitaron durante 15 min a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 75,5 mg (0,34 mmol) de 4-amino-1-metil-3-(metilamino)-6-(trifluorometil)piridin-2(1H)-ona y se agitó la mezcla de reacción durante 16 h a temperatura ambiente. Se liberó la mezcla de reacción del disolvente a presión reducida. Se colocó el residuo en ácido acético (15 ml) y se agitó a 90 °C durante 12 h. Se eliminó el ácido acético glacial al vacío y se añadió cloruro de fosforilo (5 ml). Se agitó la mezcla durante 2 h a 120 °C. Después de enfriar, se añadió la mezcla cuidadosamente al agua y se realizó extracción a la fase acuosa con diclorometano. Se secó la fase orgánica sobre sulfato sódico, se filtró y se liberó del disolvente a presión reducida. Se purificó el producto crudo por cromatografía en columna mediante HPLC preparativa.

logP (ácido): 3,2; MH⁺: 508; ¹H-RMN(400 MHz, D₆-DMSO) δ ppm: 9,21 (d, 1H), 8,54 (s, 1H), 7,65 (dd, 1H), 7,44 (s, 1H), 4,13 (s, 3H), 3,87 (c, 2H), 3,63 (s, 3H), 1,27 (t, 3H).

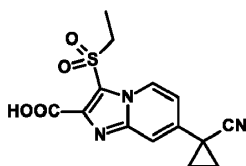
1-{2-[3,5-Dimetil-4-oxo-6-(trifluorometil)-4,5-dihidro-3H-imidazo[4,5-c]piridin-2-il]-3-(etilsulfonil)imidazo[1,2-a]piridin-7-il}ciclopropanocarbonitrilo (I-02)



Se colocaron 200 mg (0,62 mmol) de ácido 7-(1-ciano ciclopropil)-3-(etilsulfonil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxílico, 262 mg (0,68 mmol) de HATU y 242 mg (1,87 mmol) de diisopropiletilamina en tetrahidrofurano (10 ml) y se agitó durante 15 min a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 152 mg (0,68 mmol) de 4-amino-1-metil-3-(metilamino)-6-(trifluorometil)piridin-2(1H)-ona y se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 3 días. Se liberó del disolvente la mezcla de reacción a presión reducida. Se recogió el residuo en diclorometano y se lavó la fase orgánica con HCl 1N (2x) y solución saturada de cloruro sódico. Se secó la fase orgánica sobre sulfato sódico, se filtró y se liberó del disolvente a presión reducida. Se colocó el residuo en ácido acético (15 ml) y se agitó a 90 °C durante 16 h. Se eliminó al vacío el ácido acético glacial y se añadió cloruro de fosforilo (10 ml). Se agitó la mezcla durante 2 h a 120 °C. Tras el enfriamiento, se añadió la mezcla cuidadosamente al agua y se realizó extracción a la fase acuosa con diclorometano. Se secó la fase orgánica sobre sulfato sódico, se filtró y se liberó del disolvente a presión reducida. Se purificó el producto crudo por cromatografía en columna mediante MPLC y HPLC preparativa.

logP (ácido): 2,59; MH⁺: 505; ¹H-RMN(400 MHz, D₆-DMSO) δ ppm: 9,01 (d, 1H), 7,86 (s, 1H), 7,43 (s, 1H), 7,35 (dd, 1H), 4,12 (s, 3H), 3,82 (c, 2H), 3,63 (s, 3H), 1,96-1,92 (m, 2H), 1,81-1,77 (m, 2H), 1,25 (t, 3H).

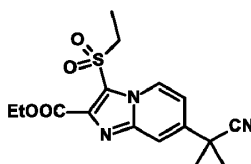
Ácido 7-(1-ciano ciclopropil)-3-(etilsulfonil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxílico



Se enfrió a 0 °C una solución de 7-(1-ciano ciclopropil)-3-(etilsulfonil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo (15 g, producto crudo) en tetrahidrofurano (50 ml) y agua (50 ml) y se añadió hidróxido de litio monohidratado (5,44 g, 129,7 mmol). Se agitó la mezcla a 0 °C durante 15 minutos y luego se eliminó el tetrahidrofurano al vacío. Se acidificó la solución restante con HCl 1N (pH 4-5) y se realizó extracción con una mezcla de metanol al 10% en diclorometano (3x). Se secó la fase orgánica combinada sobre sulfato sódico y se concentró al vacío. Se agitó el residuo con éter dietílico y se filtró el sólido resultante.

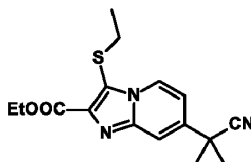
MH⁺: 320; ¹H-RMN (400 MHz, D₆-DMSO) δ ppm: 13,83 (s a, 1H), 8,96 (d, 1H), 7,76 (d, 1H), 7,26 (dd, 1H), 3,65 (c, 2H), 1,94-1,90 (m, 2H), 1,76-1,72 (m, 2H), 1,21 (t, 3H).

7-(1-ciano ciclopropil)-3-(etilsulfonil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo



A una solución de 7-(1-ciano ciclopropil)-3-(etilsulfonil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo (18 g, 57,14 mmol) en metanol (100 ml) y agua (100 ml) se añadió oxona (87,8 g, 285,7 mmol). Se agitó la mezcla de reacción durante 12 h a temperatura ambiente. Se eliminó el disolvente al vacío y se recogió el residuo en agua. Se realizó extracción a la fase acuosa con diclorometano (3x). Se secó la fase orgánica combinada sobre sulfato sódico y se concentró al vacío. Se agitó el residuo con éter dietílico y se filtró el sólido resultante. Se utilizó el producto crudo resultante en el siguiente paso sin más purificación.

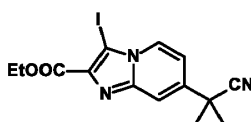
Etil-7-(1- cianociclopropil)-3-(etilsulfonil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato



A una solución de 7-(1-ciano ciclopropil)-3-yodimidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo (24 g, producto bruto) en 1,4-dioxano (240 ml) se añadió diisopropiletilamina (18 ml, 126 mmol) y se desgasificó la solución con argón durante 5 min. Se añadieron etanotiol (7,02 ml, 94,5 mmol), Xantphos (4,36 g, 7,55 mmol) y Pd2dba₃ (2,88 g, 3,15 mmol) y se desgasificó la mezcla con argón durante 10 min. Se agitó la mezcla de reacción durante 2 h a 120 °C. Tras enfriar a temperatura ambiente, se eliminó el disolvente al vacío. Se purificó el residuo por cromatografía en columna.

MH⁺: 316; ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 8,53 (d, 1H), 7,55 (s, 1H), 6,97 (d, 1H), 4,49 (c, 2H), 2,94 (c, 2H), 1,87-1,84 (m, 2H), 1,52-1,42 (m, 5H), 1,21 (t, 3H).

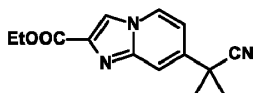
7-(1-ciano ciclopropil)-3-yodimidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo



A una solución de 7-(1-ciano ciclopropil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo (22 g, producto bruto) en acetonitrilo (220 ml) se añadió en porciones N-yodosuccinimida (29,1 g, 129,4 mmol) y se agitó la mezcla de reacción durante 4 h a temperatura ambiente. Se eliminó el disolvente al vacío y se recogió el residuo en agua. Se realizó extracción a la fase acuosa con diclorometano (3x). Se secó la fase orgánica combinada sobre sulfato sódico y se concentró al vacío. Se agitó el residuo con éter dietílico y se filtró el sólido resultante. Se utilizó el producto crudo resultante en el siguiente paso sin más purificación.

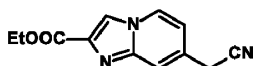
^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,24 (d, 1H), 7,54 (s, 1H), 6,98 (d, 1H), 4,46 (c, 2H), 1,88-1,82 (m, 2H), 1,52-1,43 (m, 5H).

5 **7-(1-ciano ciclopropil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo**



10 A una solución de 7-(cianometil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo (20,2 g, producto bruto) en acetonitrilo (200 ml) se añadió carbonato de cesio (86,3 g, 264,6 mmol) y 1,2-dibromoetano (15,2 ml, 176,4 mmol). Se agitó la mezcla de reacción primero durante 1 h a temperatura ambiente y luego durante 2 h a 70 °C. Se eliminó el disolvente al vacío y se recogió el residuo en agua. Se realizó extracción a la fase acuosa con diclorometano (3x). Se secó la fase orgánica combinada sobre sulfato de sodio y se concentró al vacío. Se agitó el residuo con éter dietílico y se filtró el sólido resultante. Se utilizó el producto crudo resultante en el siguiente paso sin más purificación.

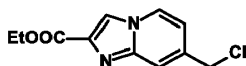
15 **7-(cianometil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo**



20 A una solución de 7-(clorometil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo (26 g de producto bruto) en DMSO (260 ml) se añadió NaCN (4,7 g, 95,9 mmol). Se agitó la mezcla de reacción durante 12 h a temperatura ambiente. Se diluyó la mezcla de reacción con agua helada y se realizó extracción con acetato de etilo (2x). Se secó la fase orgánica combinada sobre sulfato sódico y se concentró al vacío. Se agitó el residuo con éter dietílico y se filtró el sólido resultante. Se utilizó el producto crudo resultante en el siguiente paso sin más purificación.

25 MH^+ : 230; ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,20 (s, 1H), 8,17 (d, 1H), 7,65 (d, 1H), 6,87 (dd, 1H), 4,47 (c, 2H), 3,82 (s, 2H), 1,44 (t, 3H).

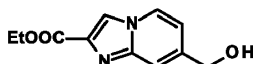
30 **7-(clorometil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo**



35 A una solución de 7-(hidroximetil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo (30,0 g, 136,36 mmol) en diclorometano (300 ml) se añadió trietilamina (59 ml, 409,08 mmol) y cloruro de metanosulfonilo (15,5 ml, 204,5 mmol). Se agitó la mezcla de reacción durante 2 h a temperatura ambiente. Se diluyó la mezcla de reacción con diclorometano y se lavó con agua. Se secó la fase orgánica sobre sulfato sódico y se eliminó el disolvente al vacío. Se utilizó el producto crudo en el siguiente paso sin más purificación.

40 MH^+ : 239; ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) δ ppm: 8,18 (s, 1H), 8,14 (d, 1H), 7,63 (s, 1H), 6,93 (d, 1H), 4,60 (s, 2H), 4,43 (c, 2H), 1,42 (t, 3H).

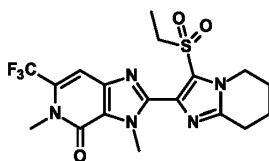
7-(hidroximetil)imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo



45 A una solución de (2-aminopiridin-4-il)metanol (40,0 g, 322,5 mmol) en etanol (400 ml) se añadió 3-bromo-2-oxopropanoato de etilo (50,3 ml, 387 mmol) y NaHCO_3 (54,2 g, 645 mmol). Se agitó la mezcla de reacción durante 3 h a 70 °C y luego se concentró al vacío. Se purificó el producto crudo por cromatografía en columna.

50 MH^+ : 221; ^1H -RMN (300 MHz, D_6 -DMSO) δ ppm: 8,50-8,47 (m, 2H), 7,47 (s, 1H), 6,94-6,91 (m, 1H), 5,48 (t, 1H), 4,55 (d, 2H), 4,30 (c, 2H), 1,32 (t, 3H).

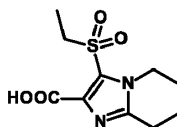
2-[3-(Etilsulfonil)-5,6,7,8-tetrahidroimidazo[1,2-a]piridin-2-il]-3,5-dimetil-6-(trifluormetil)-3,5-dihidro-4H-imidazo[4,5-c]piridin-4-ona (I-03)



Se colocaron 200 mg (0,77 mmol) de ácido 3-(etilsulfonyl)-5,6,7,8-tetrahidroimidazo[1,2-a]piridin-2-carboxílico, 324 mg (0,85 mmol) de HATU y 300 mg (2,32 mmol) de diisopropiletilamina en tetrahidrofurano (10 ml) y se agitó a temperatura ambiente durante 15 min. A continuación se añadieron 188 mg (0,85 mmol) de 4-amino-1-metil-3-(metilamino)-6-(trifluorometil)piridin-2(1H)-ona y se agitó la mezcla de reacción durante 16 h a temperatura ambiente. Se liberó del disolvente la mezcla de reacción a presión reducida. Se tomó el residuo en diclorometano y se lavó la fase orgánica con HCl IN (2x) y solución saturada de cloruro sódico. Se secó la fase orgánica sobre sulfato sódico, se filtró y se liberó del disolvente a presión reducida. Se colocó el residuo en ácido acético (15 ml) y se agitó a 90 °C durante 16 h. Se eliminó al vacío el ácido acético glacial y se tomó el residuo en diclorometano. Se lavó la fase orgánica con agua (3 veces), se secó sobre sulfato sódico, se filtró y se liberó del disolvente a presión reducida. Se purificó el producto crudo por cromatografía en columna mediante HPLC preparativa.

logP (ácido): 2,03; MH⁺: 444; ¹H-RMN(400 MHz, D₆-DMSO) δ ppm: 7,37 (s, 1H), 4,30-4,23 (m, 2H), 4,00 (s, 3H), 3,67-3,59 (m, 5H), 2,95-2,90 (m, 2H), 2,05-1,85 (m, 4H), 1,23 (t, 3H).

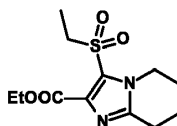
Ácido 3-(etilsulfonyl)-5,6,7,8-tetrahidroimidazo[1,2-a]piridin-2-carboxílico



Se agitó una mezcla de 3-(etilsulfanil)-5,6,7,8-tetrahidroimidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo (9,50 g, 33,2 mmol) y una solución acuosa de HCl al 15% durante 32 h a 75 °C. Se eliminaron todos los volátiles al vacío. Se utilizó el producto crudo en el siguiente paso sin más purificación.

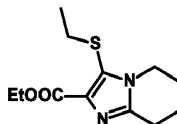
MH⁺: 259; ¹H-RMN(400 MHz, D₆-DMSO) δ ppm: 4,20 (c, 2H), 3,58 (m, 2H), 2,87 (c, 2H), 1,94 (m, 2H), 1,83 (m, 2H), 1,22 (m, 3H).

3-(etilsulfonyl)-5,6,7,8-tetrahidroimidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo

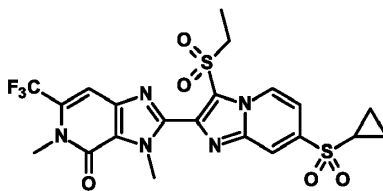


Se enfrió una solución de 3-(etilsulfanil)-5,6,7,8-tetrahidroimidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo (13,5 g, 53,1 mmol) en diclorometano (350 ml) a 0-5 °C y se añadió MCPBA (28,5 g, 165 mmol) en porciones. Se calentó lentamente la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Se vertió la mezcla en una solución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio a 0 °C y se realizó extracción con diclorometano (3 veces). Se lavó la fase orgánica combinada con solución saturada de cloruro sódico, se secó sobre sulfato sódico, se filtró y se liberó del disolvente a presión reducida. Se purificó el producto crudo por cromatografía en columna.

3-(etilsulfanil)-5,6,7,8-tetrahidroimidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo

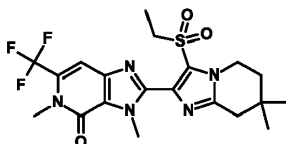


Se añadió gota a gota etanotiol (4,09 g, 65,9 mmol) a una solución de hidruro de sodio (60% en aceite mineral, 2,20 g, 55,0 mmol) en tetrahidrofurano (100 ml). Se agitó la mezcla durante 10 minutos a temperatura ambiente. Se añadió 3-bromo-5,6,7,8-tetrahidroimidazo[1,2-a]piridin-2-carboxilato de etilo (15,0 g, 54,9 mmol) y se calentó la mezcla durante 4 h a reflujo. Se liberó del disolvente la mezcla de reacción a presión reducida y se tomó el residuo en diclorometano. Se lavó la fase orgánica con agua, se secó sobre sulfato sódico, se filtró y se liberó del disolvente a presión reducida. El producto así obtenido se utilizó sin más purificación.

2-[7-(ciclopropilsulfonil)-3-(etilsulfonil)imidazo[1,2-a]piridin-2-il]-3,5-dimetil-6-(trifluorometil)-3,5-dihidro-4H-imidazo[4,5-c]piridin-4-ona (I-12)

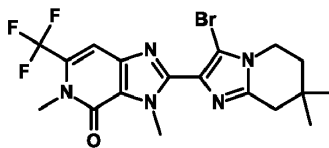
Se colocaron 77,6 mg (0,15 mmol) de 2-[7-bromo-3-(etilsulfonil)imidazo[1,2-a]piridin-2-il]-3,5-dimetil-6-(trifluorometil)-3,5-dihidro-4H-imidazo[4,5-c]piridin-4-ona en DMSO (1 ml). Con agitación, se añadieron 5,2 mg (0,03 mmol) de yoduro de cobre y 76,7 mg (0,6 mmol) de ciclopropano sulfonato de sodio. Se calentó la mezcla a 120 °C durante 6 h. Se diluyó la mezcla de reacción con acetato de etilo y se lavó con agua (3 veces). Se secó la fase orgánica sobre Na₂SO₄, se filtró y se liberó del disolvente a presión reducida. Se purificó el producto crudo por cromatografía en columna mediante HPLC preparativa.

logP (ácido): 2,59; MH⁺: 544; ¹H-RMN(300 MHz, D₆-DMSO) δ ppm: 9,23 (d, 1H), 8,47 (s, 1H), 7,76 (dd, 1H), 7,45 (s, 1H), 4,14 (s, 3H), 3,87 (c, 2H), 3,63 (s, 3H), 3,08-3,18 (m, 1H), 1,11-1,30 (m, 7H).

2-(3-Etilsulfonil-7,7-dimetil-6,8-dihidro-5H-imidazo[1,2-a]piridin-2-il)-3,5-dimetil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridin-4-ona (I-10)

Se disolvieron 200 mg (0,43 mmol) de 2-(3-bromo-7,7-dimetil-6,8-dihidro-5H-imidazo[1,2-a]piridin-2-il)-3,5-dimetil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridin-4-ona, 8,3 mg (0,04 mmol) de yoduro de cobre y 507 mg (4,36 mmol) de etilsulfonato de sodio en 5,0 ml de N,N-dimetilformamida. Se agitó la mezcla de reacción durante 8 h a 75 °C hasta la completa reacción del reactivo. A continuación, se diluyó la mezcla con acetato de etilo. Se lavó la fase orgánica con agua y solución acuosa saturada de NaCl, se secó sobre Na₂SO₄ y se concentró en el rotavapor. El residuo obtenido fue purificado por cromatografía en columna mediante HPLC preparativa.

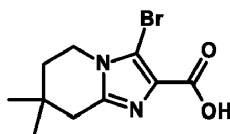
logP (ácido): 2,66; M⁺: ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7,21 (s, 1H), 4,36 (t, 2H), 4,18 (s, 3H), 3,70 (a, 3H), 3,67 (c, 2H), 2,79 (s, 2H), 1,88 (t, 2H), 1,38 (t, 3H), 1,14 (s, 6H).

2-(3-bromo-7,7-dimetil-6,8-dihidro-5H-imidazo[1,2-a]piridin-2-il)-3,5-dimetil-6-(trifluorometil)imidazo[4,5-c]piridin-4-ona

Se disolvieron 309 mg (1,13 mmol) de ácido 3-bromo-7,7-dimetil-6,8-dihidro-5H-imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxílico y 217 mg (1,13 mmol) de clorhidrato de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida en 7,0 ml de piridina y se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. A continuación se añadieron 250 mg (1,13 mmol) de 4-amino-1-metil-3-(metilamino)-6-(trifluorometil)piridin-2(1H)-ona y se agitó la mezcla de reacción durante 16 h a 120 °C. A continuación se eliminó el disolvente a presión reducida, se tomó el residuo con acetato de etilo y se lavó con agua. Se separaron las fases y la fase orgánica se concentró en el rotavapor. Se disolvió el residuo obtenido en 15,0 ml de ácido acético glacial y se agitó la mezcla de reacción durante 16 h a 100 °C. A continuación se eliminó el disolvente y se purificó el producto crudo mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (ciclohexano/acetato de etilo).

logP (ácido): 3,14; MH⁺: 471; ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ ppm: 7,29 (s, 1H), 4,40 (s, 3H), 3,95 (t, 2H), 3,71 (s, 3H), 2,71 (s, 2H), 1,87 (t, 2H), 1,12 (s, 6H).

Ácido 3-bromo-7,7-dimetil-6,8-dihidro-5H-imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxílico



Se disolvieron 1,85 g (7,61 mmol) de ácido 7,7-dimetil-6,8-dihidro-5H-imidazo[1,2-a]piridin-2-carboxílico en 30,0 ml de N,N-dimetilformamida. A la mezcla de reacción se añadieron 1,56 g (8,76 mmol) de N-bromosuccinimida bajo refrigeración por hielo y a continuación se agitó durante 16 h a temperatura ambiente. Se eliminó el disolvente a presión reducida y se purificó el residuo mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (diclorometano/metanol).

logP (ácido): 0,67; M⁺: 273; ¹H-RMN (400 MHz, D₆-DMSO) δ ppm: 3,93 (t, 2H), 2,68 (s, 2H), 1,83 (t, 2H), 1,03 (s, 6H). El protón -COOH no es visible en el espectro medido.

Determinaciones analíticas

Las ejecuciones descritas a continuación de las determinaciones analíticas se refieren a todos los datos del documento completo, a menos que la ejecución de la determinación analítica respectiva no se describa por separado en el texto respectivo.

Espectrometría de masas

La determinación de [M+H]⁺ o M⁺ por LC-MS en condiciones cromatográficas ácidas se realizó con 1 ml de ácido fórmico por litro de acetonitrilo y 0,9 ml de ácido fórmico por litro de agua Millipore como eluyentes. Se utilizó la columna Zorbax Eclipse Plus C18 de 50 mm * 2.1 mm, 1,8 µm, a una temperatura de horno de la columna de 55 °C.

Instrumentos:

LC-MS3: UPLC de Waters con espectrómetro de masas SQD2 y cambiador de muestras SampleManager. Gradiente lineal de 0,0 a 1,70 minutos de 10 % de acetonitrilo a 95 % de acetonitrilo, de 1,70 a 2,40 minutos constante de acetonitrilo al 95 %, flujo de 0,85 ml/min.

LC-MS6 y LC-MS7: LC Agilent 1290, espectrómetro de masas Agilent MSD, cambiador de muestras HTS PAL. Gradiente lineal de 0,0 a 1,80 minutos de acetonitrilo al 10 % a acetonitrilo al 95 %, de 1,80 a 2,50 minutos constante de acetonitrilo al 95 %, flujo 1,0 ml/min).

La determinación de [M+H]⁺ por LC-MS en condiciones cromatográficas neutras se realizó con acetonitrilo y agua Millipore con 79 mg/l de carbonato de amonio como eluyente.

Instrumentos:

LC-MS4: Waters IClass Acquity con espectrómetro de masas QDA y cambiador de muestras FTN (columna Waters Acquity 1,7 µm 50 mm * 2.1 mm, temperatura del horno de la columna 45 °C). Gradiente lineal de 0,0 a 2,10 minutos del 10 % de acetonitrilo al 95 % de acetonitrilo, de 2,10 a 3,00 minutos constante de acetonitrilo al 95 %, flujo de 0,7 ml/min.

LC-MS5: Sistema LC Agilent 1100 con espectrómetro de masas MSD y cambiador de muestras HTS PAL (columna: Zorbax XDB C18 1,8 µm 50 mm * 4.6 mm, temperatura del horno de la columna 55 °C). Gradiente lineal de 0,0 a 4,25 minutos del 10 % de acetonitrilo al 95 % de acetonitrilo, de 4,25 a 5,80 minutos constante de acetonitrilo al 95 %, flujo de 2,0 ml/min.

Los índices de tiempo de retención fueron determinados en todos los casos a partir de una medición de calibración de una serie homóloga de alcanos-2-onas de cadena recta que contenían de 3 a 16 carbonos, con el índice de la primera alcanona fijado en 300, el de la última en 1.600, y en donde se realizó interpolación lineal entre los valores de las alcanonas sucesivas.

Valores logP

Los valores logP se determinaron de acuerdo con la Directiva 79/831 Anexo V.A8 de la CEE por HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Eficacia) en una columna de fase inversa (C18) utilizando los siguientes procedimientos:

[a] El valor logP se determina por medición LC-UV en el intervalo ácido, con 0,9 ml/l de ácido fórmico en agua y 1,0 ml/l de ácido fórmico en acetonitrilo como eluyentes (gradiente lineal de 10% de acetonitrilo a 95% de acetonitrilo).

[b] El valor logP se determina por medición LC-UV en el intervalo neutro, con 79 mg/l de carbonato de amonio en agua y acetonitrilo como eluyentes (gradiente lineal de 10% de acetonitrilo a 95% de acetonitrilo).

- 5 La calibración se realizó con una serie homóloga de alcanos-2-onas de cadena recta (con 3 a 16 átomos de carbono) con valores logP conocidos. Los valores entre las sucesivas alcanonas se determinan por regresión lineal.

Espectros de ^1H - RMN

- 10 Las mediciones de los espectros de ^1H - RMN se realizaron utilizando un espectrómetro **Bruker Avance III de 400 MHz** equipado con un cabezal de sonda TCI de 1,7 mm, con tetrametilsilano como estándar (0,00 ppm) de soluciones en los disolventes CD_3CN , CDCl_3 o $\text{d}_6\text{-DMSO}$. Como alternativa, para las mediciones se utilizó un espectrómetro **Bruker Avance III de 600 MHz** equipado con un cabezal de sonda CPNMP de 5 mm o un espectrómetro **Bruker Avance NEO de 600 MHz** equipado con un cabezal de sonda TCI de 5 mm. Por regla general, las mediciones se realizaron a una temperatura de la cabeza de la muestra de 298 K. Si se han utilizado otras temperaturas de medición, se indica por separado.

Procedimiento de lista de picos de RMN

- 20 Los datos de ^1H - RMN de los ejemplos seleccionados se presentan en forma de listas de picos de ^1H - RMN. Para cada pico de señal, se indica primero el valor δ en ppm y luego la intensidad de la señal entre paréntesis redondos. Los pares numéricos valor δ - intensidad de la señal, de diferentes picos de señal se enumeran separados por punto y coma.

- 25 La lista de picos de un ejemplo tiene por tanto la forma:
 δ_1 (intensidad₁); δ_2 (intensidad₂);.....; δ_i (intensidad_i);.....; δ_n (intensidad_n)

- 30 La intensidad de las señales agudas se correlaciona con la altura de las señales en una representación impresa de un espectro de ^1H - RMN en cm y muestra las relaciones reales de las intensidades de las señales. En el caso de las señales amplias, se pueden mostrar varios picos o el centro de la señal y su intensidad relativa en comparación con la señal más intensa del espectro.

- 35 El tetrametilsilano se utiliza para calibrar el desplazamiento químico de los espectros de ^1H - RMN o el desplazamiento químico del disolvente, si la muestra no contiene tetrametilsilano. Por lo tanto, las listas de picos de ^1H - RMN pueden contener el pico de tetrametilsilano.

- Las listas de picos de ^1H - RMN son equivalentes a las representaciones clásicas de ^1H - RMN y, por lo tanto, suelen contener todos los picos enumerados en una interpretación clásica de ^1H - RMN.

- 40 Además, al igual que las representaciones clásicas de ^1H - RMN, pueden mostrar señales de disolventes, señales de estereoisómeros de los compuestos de la invención, que pueden ser objeto de la misma, y/o picos de impurezas.

- 45 Las señales del disolvente de RMN, el pico de tetrametilsilano y la señal de agua en el disolvente respectivo son excluidas de la calibración de la intensidad relativa, porque los valores de intensidad dados para ellos pueden ser muy altos.

- Los picos de los (estereo)isómeros de los compuestos de acuerdo con la invención y/o los picos de las impurezas suelen tener, en promedio, una intensidad menor que los picos de los compuestos de acuerdo con la invención (por ejemplo, a una pureza de >90%).

- 50 Dichos estereoisómeros y/o impurezas pueden ser típicos del procedimiento de preparación respectivo. Así, sus picos pueden ayudar a identificar la reproducción de un procedimiento de preparación mediante "huellas dactilares de subproductos".

- 55 Un experto que calcule los picos de los compuestos de acuerdo con la invención con procedimientos conocidos (MestreC, simulación ACD, pero también con valores esperados evaluados empíricamente) puede identificar los picos de los compuestos de acuerdo con la invención, según sea necesario, en donde se utilizan filtros de intensidad adicionales, si es necesario. Esta identificación equivale al listado de picos en cuestión en la interpretación clásica de la ^1H - RMN.

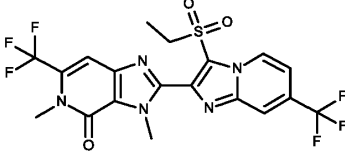
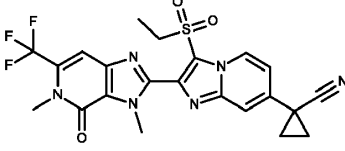
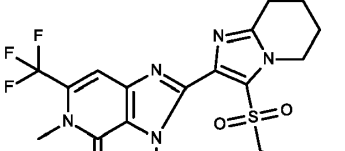
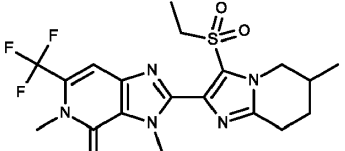
- 60 El disolvente utilizado puede ser leído del archivo JCAMP con el parámetro "*solvent*", la frecuencia de medición del espectrómetro con "*observe frequency*" y el modelo de espectrómetro con "*spectrometer/data system*".

- 65 Los datos de ^{13}C RMN se indican de forma análoga a los datos de ^1H - RMN como listas de picos de espectros de ^{13}C RMN desacoplados de banda ancha. De nuevo, las señales del disolvente de RMN y del tetrametilsilano se excluyen de la calibración de la intensidad relativa, porque estas señales pueden tener valores de intensidad muy altos.

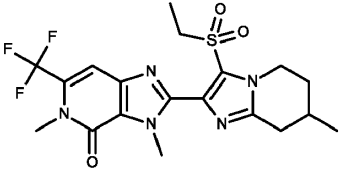
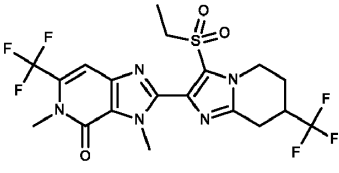
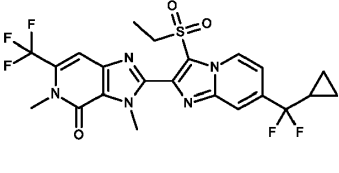
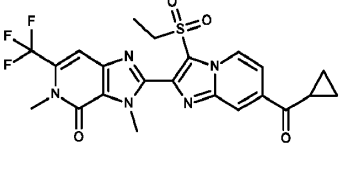
Se pueden obtener más detalles sobre las listas de picos de ^1H -RMN en: "Citation of NMR Peaklist Data within Patent Applications" en la base de datos de divulgación de la investigación número 564025.

5 Los compuestos enumerados en la Tabla 1 se prepararon como se ha descrito anteriormente o de forma análoga.

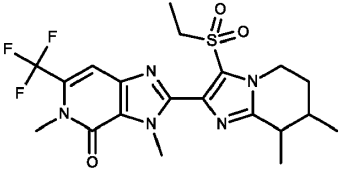
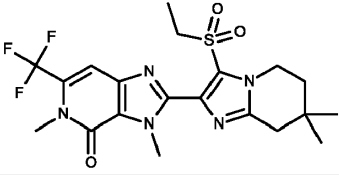
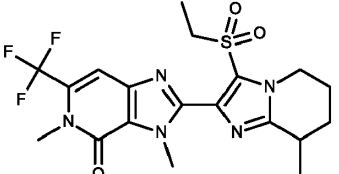
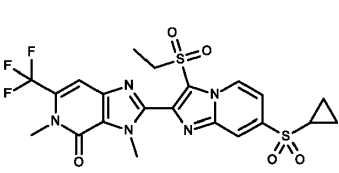
Tabla 1:

Ejemplo	Estructura	
I-01		I-01: ^1H -RMN(601,6 MHz, d_6 -DMSO): δ = 9,2219 (1,4); 9,2096 (1,5); 8,5270 (1,9); 7,6476 (1,3); 7,6444 (1,3); 7,6353 (1,3); 7,6320 (1,3); 7,4385 (4,0); 4,1354 (16,0); 3,8902 (0,8); 3,8780 (3,0); 3,8657 (3,1); 3,8536 (0,9); 3,6314 (6,2); 3,3110 (13,6); 3,3069 (33,2); 2,6133 (0,4); 2,5225 (0,7); 2,5195 (0,9); 2,5164 (0,8); 2,5076 (20,3); 2,5046 (45,6); 2,5015 (64,2); 2,4984 (46,0); 2,4954 (21,2); 2,3857 (0,4); 1,2870 (3,3); 1,2747 (7,6); 1,2625 (3,3); 0,0052 (0,8); -0,0002 (27,8); -0,0057 (1,0)
1-02		1-02: ^1H -RMN(400,2 MHz, d_6 -DMSO): δ = 9,0279 (2,0); 9,0259 (1,9); 9,0094 (2,1); 9,0074 (2,0); 8,3145 (0,4); 7,8667 (2,2); 7,8648 (2,4); 7,8618 (2,4); 7,8597 (2,1); 7,4309 (4,1); 7,3598 (1,7); 7,3547 (1,6); 7,3413 (1,6); 7,3361 (1,6); 4,1242 (16,0); 3,8518 (0,9); 3,8333 (3,1); 3,8148 (3,2); 3,7965 (0,9); 3,6264 (6,6); 3,3199 (130,8); 2,6798 (0,5); 2,6753 (1,1); 2,6707 (1,5); 2,6661 (1,1); 2,6618 (0,5); 2,5242 (5,2); 2,5194 (8,4); 2,5108 (87,7); 2,5063 (170,1); 2,5017 (220,6); 2,4971 (160,1); 2,4926 (78,1); 2,3376 (0,5); 2,3331 (1,0); 2,3286 (1,4); 2,3240 (1,0); 2,3193 (0,5); 1,9614 (1,0); 1,9480 (2,5); 1,9403 (2,9); 1,9290 (1,4); 1,8068 (1,4); 1,7944 (2,8); 1,7872 (2,7); 1,7730 (0,9); 1,4450 (0,3); 1,4281 (0,3); 1,2653 (3,3); 1,2469 (7,8); 1,2284 (3,2); -0,0001 (1,2)
I-03		I-03: ^1H -RMN(400,2 MHz, d_6 -DMSO): δ = 7,3648 (4,0); 5,7557 (2,3); 4,2743 (1,2); 4,2599 (2,3); 4,2448 (1,2); 3,9988 (16,0); 3,6535 (0,9); 3,6351 (3,2); 3,6165 (3,6); 3,6049 (6,7); 3,3275 (26,7); 2,9391 (1,2); 2,9232 (2,5); 2,9078 (1,2); 2,6754 (0,3); 2,6708 (0,4); 2,6660 (0,3); 2,5243 (1,4); 2,5195 (2,2); 2,5108 (27,1); 2,5064 (54,5); 2,5018 (71,4); 2,4972 (51,8); 2,4927 (25,3); 2,3286 (0,4); 2,3240 (0,3); 2,0201 (0,7); 2,0071 (1,2); 1,9956 (1,1); 1,9820 (0,5); 1,9267 (0,5); 1,9142 (1,2); 1,8993 (1,1); 1,8863 (0,8); 1,2468 (3,5); 1,2284 (7,9); 1,2099 (3,4); -0,0002 (1,3)
1-04		1-04: ^1H -RMN(400,2 MHz, CDCl_3): δ = 7,2648 (8,0); 7,2201 (3,6); 5,3005 (5,7); 4,5885 (0,8); 4,5761 (0,8); 4,5550 (0,8); 4,5424 (0,8); 4,1773 (16,0); 3,7400 (1,0); 3,7066 (9,8); 3,6787 (1,7); 3,6589 (2,9); 3,6403 (3,0); 3,6218 (1,0); 3,1702 (0,4); 3,1653 (0,4); 3,1328 (0,5); 3,1265 (0,6); 3,1209 (0,6); 2,9900 (0,4); 2,9744 (0,5); 2,9619 (0,5); 2,9463 (0,8); 2,9306 (0,4); 2,9181 (0,4); 2,2025 (0,4); 2,1941 (0,4); 2,1853 (0,5); 2,1684 (0,4); 2,1119 (0,4); 2,1071 (0,5); 2,1042 (0,5); 2,0993 (0,5); 2,0887 (0,5); 2,0784 (0,5); 2,0734 (0,6); 2,0705 (0,6); 2,0657 (0,5); 1,6801 (0,4); 1,6658 (0,6); 1,6609 (0,4); 1,6517 (0,7); 1,6371 (0,4); 1,6323 (0,6); 1,6229 (0,4); 1,6182 (0,6); 1,4044 (4,5); 1,3859 (9,6); 1,3673 (4,4); 1,1992 (7,9); 1,1826 (7,6); 0,0706 (0,5); -0,0002 (7,3)

(Continuación)

Ejemplo	Estructura	
1-05		1-05: ¹ H-RMN(400,2 MHz, CDCl ₃): δ= 7,2641 (9,6); 7,2056 (3,8); 5,3011 (1,3); 4,6201 (0,4); 4,6135 (0,5); 4,6069 (0,5); 4,5993 (0,4); 4,5854 (0,5); 4,5789 (0,6); 4,5723 (0,6); 4,5648 (0,5); 4,1783 (16,0); 4,1550 (0,4); 4,1379 (0,5); 4,1271 (0,6); 4,1037 (0,4); 4,0917 (0,3); 3,7026 (7,1); 3,6789 (1,7); 3,6587 (2,1); 3,6398 (1,8); 3,6217 (0,6); 3,6045 (0,4); 3,1815 (0,5); 3,1781 (0,5); 3,1692 (0,5); 3,1653 (0,6); 3,1385 (0,6); 3,1347 (0,6); 3,1258 (0,6); 3,1222 (0,6); 2,5844 (0,6); 2,5583 (0,8); 2,5413 (0,6); 2,5152 (0,7); 2,1640 (0,6); 2,1581 (0,6); 2,1535 (0,6); 2,1462 (0,5); 2,1342 (0,8); 2,1257 (1,0); 1,7572 (0,4); 1,7501 (0,3); 1,7434 (0,5); 1,7364 (0,3); 1,7290 (0,3); 1,7221 (0,4); 1,7152 (0,3); 1,7082 (0,4); 1,6114 (5,4); 1,3991 (3,5); 1,3806 (7,5); 1,3620 (3,4); 1,2042 (5,2); 1,1880 (5,2); 0,0079 (0,3); -0,0002 (9,4); -0,0083 (0,4)
1-06		1-06: ¹ H-RMN(400,2 MHz, CDCl ₃): δ= 7,2650 (7,2); 7,2100 (3,9); 4,7962 (0,3); 4,7892 (0,4); 4,7832 (0,4); 4,7757 (0,4); 4,7608 (0,4); 4,7538 (0,5); 4,7479 (0,5); 4,7405 (0,4); 4,2266 (0,4); 4,2139 (0,7); 4,2040 (16,0); 4,1913 (0,6); 4,1868 (0,5); 4,1624 (0,4); 4,1508 (0,3); 3,8085 (0,5); 3,7902 (0,7); 3,7733 (1,4); 3,7546 (1,4); 3,7330 (1,4); 3,7081 (6,8); 3,7058 (6,7); 3,6792 (0,5); 3,4093 (0,5); 3,4059 (0,5); 3,3957 (0,5); 3,3922 (0,5); 3,3662 (0,6); 3,3625 (0,6); 3,3524 (0,6); 3,3491 (0,6); 3,0823 (0,7); 3,0546 (0,8); 3,0391 (0,5); 3,0113 (0,7); 2,7715 (0,4); 2,4729 (0,4); 2,4662 (0,4); 2,4381 (0,5); 2,4314 (0,5); 2,1364 (0,5); 2,1225 (0,6); 2,1015 (0,5); 2,0875 (0,4); 1,6369 (4,2); 1,4090 (3,6); 1,3905 (7,7); 1,3719 (3,5); -0,0002 (8,6)
1-07		1-07: ¹ H-RMN(400,2 MHz, d ₆ -DMSO): δ= 9,1348 (1,8); 9,1163 (1,9); 8,3155 (0,5); 8,1681 (2,4); 7,5433 (1,5); 7,5387 (1,6); 7,5248 (1,5); 7,5202 (1,6); 7,4435 (4,5); 4,1299 (16,0); 3,8755 (1,0); 3,8571 (3,3); 3,8387 (3,4); 3,8203 (1,0); 3,6304 (7,6); 3,3565 (0,4); 3,3239 (283,2); 2,6753 (1,2); 2,6707 (1,8); 2,6664 (1,3); 2,5241 (4,7); 2,5106 (101,7); 2,5063 (210,0); 2,5018 (280,9); 2,4973 (208,1); 2,4931 (105,0); 2,3332 (1,2); 2,3287 (1,7); 2,3241 (1,3); 1,9008 (0,4); 1,8849 (0,5); 1,8688 (0,6); 1,8521 (0,5); 1,8371 (0,4); 1,2847 (3,5); 1,2663 (8,0); 1,2478 (3,4); 0,7855 (9,6); 0,7695 (5,0); 0,1460 (0,5); 0,0079 (3,4); -0,0002 (108,0); -0,0083 (4,5); -0,1497 (0,5)
1-08		1-08: ¹ H-RMN(400,2 MHz, d ₆ -DMSO): δ= 9,1269 (2,2); 9,1085 (2,4); 8,8502 (2,8); 8,3154 (0,4); 7,7610 (1,8); 7,7567 (1,8); 7,7427 (1,7); 7,7383 (1,7); 7,4485 (4,6); 4,1637 (16,0); 4,0921 (0,6); 3,9079 (1,1); 3,8896 (3,4); 3,8711 (3,4); 3,8524 (1,0); 3,6344 (8,1); 3,3245 (234,6); 3,1865 (0,6); 3,1804 (0,7); 3,1685 (1,1); 3,1561 (0,7); 3,1502 (0,6); 2,6753 (1,1); 2,6709 (1,5); 2,6663 (1,1); 2,5102 (90,2); 2,5063 (179,4); 2,5019 (236,5); 2,4975 (174,4); 2,3331 (1,1); 2,3287 (1,5); 2,3243 (1,1); 1,2906 (3,6); 1,2723 (8,1); 1,2620 (0,9); 1,2537 (3,6); 1,1703 (1,0); 1,1628 (2,8); 1,1422 (5,3); 1,1307 (3,3); 1,1224 (1,1); 0,7750 (0,4); 0,7586 (0,3); 0,1457 (0,4); 0,0078 (3,6); -0,0002 (97,6); -0,0083 (3,9); -0,1496 (0,4)

(Continuación)

Ejemplo	Estructura	
1-09		1-09: $^1\text{H-RMN}(400,2 \text{ MHz, CDCl}_3)$: $\delta = 7,2629 (10,9)$; 7,2023 (4,0); 4,4157 (0,6); 4,3970 (0,7); 4,3809 (1,1); 4,3654 (0,6); 4,3111 (0,6); 4,2947 (1,1); 4,2782 (0,8); 4,2599 (0,6); 4,2440 (0,3); 4,1804 (16,0); 3,7059 (7,2); 3,7041 (7,3); 3,6742 (1,0); 3,6556 (3,3); 3,6370 (3,5); 3,6185 (1,1); 3,2053 (0,7); 3,1920 (0,8); 3,1875 (0,8); 3,1743 (0,8); 2,6185 (1,0); 2,2722 (0,5); 2,2608 (0,6); 2,2548 (0,4); 2,2497 (0,5); 2,2444 (0,4); 2,0304 (0,7); 2,0248 (0,7); 2,0185 (1,3); 2,0134 (1,4); 1,9976 (1,1); 1,9801 (0,4); 1,6815 (0,5); 1,3951 (3,7); 1,3766 (7,9); 1,3606 (7,7); 1,3427 (6,5); 1,0608 (6,2); 1,0434 (6,0); 0,0078 (0,5); -0,0002 (13,4); -0,0084 (0,5)
1-10		1-10: $^1\text{H-RMN}(400,2 \text{ MHz, CDCl}_3)$: $\delta = 7,2628 (8,5)$; 7,2067 (2,6); 4,3711 (1,1); 4,3552 (2,0); 4,3393 (1,1); 4,1840 (9,8); 3,7043 (5,8); 3,6857 (2,2); 3,6671 (2,2); 3,6485 (0,7); 2,7863 (4,0); 1,8920 (1,1); 1,8758 (1,9); 1,8601 (1,1); 1,6443 (1,4); 1,3988 (2,4); 1,3803 (5,1); 1,3616 (2,4); 1,1362 (16,0); -0,0002 (9,9); -0,0084 (0,4)
1-11		1-11: $^1\text{H-RMN}(400,2 \text{ MHz, CDCl}_3)$: $\delta = 7,2629 (28,0)$; 7,2036 (3,6); 5,3013 (0,4); 4,5006 (0,5); 4,4884 (0,3); 4,4761 (0,4); 4,4661 (0,7); 4,4546 (0,4); 4,2252 (0,4); 4,2150 (0,4); 4,1993 (0,5); 4,1801 (16,0); 4,1668 (0,5); 4,1550 (0,3); 3,7057 (6,6); 3,7031 (6,5); 3,6884 (0,8); 3,6715 (1,3); 3,6529 (1,5); 3,6335 (1,5); 3,6148 (1,3); 3,5981 (0,6); 3,5797 (0,5); 3,0977 (0,5); 3,0819 (0,5); 2,2137 (0,3); 2,2082 (0,4); 2,1909 (0,8); 2,1794 (1,1); 2,1627 (0,5); 2,1446 (0,4); 2,0319 (0,4); 2,0186 (0,4); 2,0061 (0,4); 1,9889 (0,3); 1,6564 (0,3); 1,6335 (0,7); 1,6020 (0,8); 1,5835 (26,2); 1,4877 (6,4); 1,4702 (6,2); 1,4004 (3,4); 1,3818 (7,5); 1,3632 (3,3); 0,0079 (0,9); -0,0002 (31,6); -0,0084 (1,2)
1-12		1-12: $^1\text{H-RMN}(400,2 \text{ MHz, d}_6\text{-DMSO})$: $\delta = 9,2431 (2,4)$; 9,2247 (2,5); 8,4737 (3,0); 8,4716 (3,0); 7,7767 (1,8); 7,7722 (1,8); 7,7583 (1,8); 7,7538 (1,8); 7,4507 (4,9); 4,1358 (16,0); 3,9057 (1,1); 3,8874 (3,5); 3,8689 (3,6); 3,8505 (1,1); 3,6328 (9,1); 3,3271 (179,6); 3,1443 (0,4); 3,1325 (0,7); 3,1246 (0,8); 3,1131 (1,4); 3,1014 (0,8); 3,0935 (0,8); 3,0815 (0,4); 2,6756 (0,8); 2,6714 (1,1); 2,6672 (0,8); 2,5067 (137,5); 2,5025 (175,0); 2,4983 (131,3); 2,3334 (0,8); 2,3292 (1,1); 2,3251 (0,8); 1,2998 (3,8); 1,2814 (8,8); 1,2631 (5,9); 1,2474 (1,1); 1,2194 (0,4); 1,1819 (0,8); 1,1705 (2,1); 1,1639 (2,2); 1,1509 (2,3); 1,1451 (1,9); 1,1316 (0,6); 0,1460 (0,8); 0,0074 (8,6); -0,0003 (158,8); -0,1495 (0,8)

Ejemplos de aplicación

5

Prueba de inyección de *Boophilus microplus*

Disolvente: dimetilsulfóxido

- 10 Para hacer una preparación adecuada de la sustancia activa, se mezclan 10 mg de sustancia activa con 0,5 ml de disolvente y se diluye el concentrado con disolvente hasta la concentración deseada.

Se inyecta 1 μl de la solución de la sustancia activa en el abdomen de 5 garrapatas hembra adultas de ganado (*Boophilus microplus*) llenas de sangre. Los animales se transfieren a bandejas y se mantienen en una sala de clima controlado.

15

El control del efecto se realiza después de 7 días de la deposición de los huevos terminados. Los huevos cuya

fecundidad no es visible externamente son mantenidos en la cámara climática hasta que las larvas eclosionan al cabo de aproximadamente 42 días. Un efecto del 100% significa que ninguna de las garrapatas ha puesto huevos fértiles, el 0% representa que todos los huevos son fértiles.

- 5 En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran un efecto del 100% a una tasa de aplicación de 20 µg/animal: I-01.

Ctenocephalides felis - prueba oral

- 10 Disolvente: dimetilsulfóxido

Para la preparación de una sustancia activa adecuada, se mezclan 10 mg de sustancia activa con 0,5 ml de dimetilsulfóxido. La concentración deseada es obtenida diluyendo con sangre bovina citrada.

- 15 Se colocan aproximadamente 20 pulgas adultas de gato (*Ctenocephalides felis*) en ayunas en una cámara cerrada por arriba y por abajo con una gasa. Se coloca un cilindro metálico en la cámara, cuya parte inferior se sella con parafilm. El cilindro contiene la preparación de la sustancia activa-sangre, que puede ser tomada por las pulgas a través de la membrana del parafilm.

- 20 Después de 2 días, se determina la muerte en %. Al respecto, el 100 % significa que todas las pulgas murieron eliminadas; el 0 % significa que ninguna de las pulgas murió.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran un efecto del 100% a una tasa de aplicación de 100 ppm: I-02.

- 25 En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran un efecto del 95% a una tasa de aplicación de 100 ppm: I-01.

Diabrotica balteata - prueba de atomización

- 30

Disolvente:	78 partes en peso de acetona
	1,5 partes en peso de dimetilformamida
Emulsificante:	Éter de alquilaril poliglicol

Para la preparación de un preparado adecuado de sustancia activa, se disuelve 1 parte en peso de sustancia activa con las partes en peso de disolvente indicadas y se completa con agua que contiene una concentración de emulsificante de 1.000 ppm hasta alcanzar la concentración deseada. Para preparar otras concentraciones de prueba, se diluye con agua que contiene emulsificante.

- 35

Se incuban granos de trigo (*Triticum aestivum*) remojados previamente, en una placa multipocillos llena de agar y poca de agua, durante un día (5 granos por cavidad). Los granos de trigo germinados se atomizan con un preparado de sustancia activa de la concentración deseada. Cada cavidad se infecta a continuación con 10-20 larvas de escarabajo *Diabrotica balteata*.

- 40

Después de 7 días, se determina el efecto en %. Al respecto, el 100 % representa que todas las plantas de trigo han crecido como en el control no tratado y no infectado; el 0 % representa que ninguna planta de trigo ha crecido.

- 45 En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran un efecto del 100% a una tasa de aplicación de 160 µg/cavidad: I-06, I-07, I-08, I-09, I-10, I-11, I-12.

Meloidogyne incognita- Prueba

Disolvente:	125,0 partes en peso de acetona
-------------	---------------------------------

- 50

Para la preparación de un preparado de sustancia activa adecuada, se mezcla 1 parte en peso de sustancia activa con la cantidad indicada de disolvente y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

- 55 Los recipientes se llenan con arena, solución de ingrediente activo, una suspensión de huevos de larvas de nemátodos de nódulo de la raíz del sur (*Meloidogyne incognita*) y semillas de lechuga. Las semillas de lechuga germinan y se desarrollan las plantitas. Los nódulos se desarrollan en las raíces.

Después de 14 días, se determina el efecto nematicida en base a la formación de nódulos en %. Al respecto, el 100 % significa que no se encontraron nódulos; el 0 % representa que el número de nódulos en las plantas tratadas corresponde al control no tratado.

- 60

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran un efecto del 100% a una tasa de aplicación de 20 ppm: I-02.

- 5 En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran un efecto del 90% a una tasa de aplicación de 20 ppm: I-05.

Myzus persicae - prueba de atomización

Disolvente:	78 partes en peso de acetona
	1,5 partes en peso de dimetilformamida
Emulsificante:	Éter de alquilaril poliglicol

- 10 Para la preparación de un preparado adecuado de sustancia activa, se disuelve 1 parte en peso de sustancia activa con las partes en peso de disolvente indicadas y se completa con agua que contiene una concentración de emulsificante de 1.000 ppm, hasta alcanzar la concentración deseada. Para la preparación de otras concentraciones de prueba, se diluye con agua que contiene emulsificante.

- 15 Se atomizan discos de hojas de col china (*Brassica pekinensis*) infestados con todos los estadios del pulgón verde del melocotón (*Myzus persicae*), con una preparación de sustancia activa de la concentración deseada.

- 20 Después de 5 días, se determina el efecto en %. Al respecto, el 100 % significa que todos los áfidos murieron; el 0 % significa que no murió ningún áfido.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran un efecto del 100% a una tasa de aplicación de 100 g/ha: I-02, I-04, I-05.

- 25 En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran un efecto del 90% a una tasa de aplicación de 100 g/ha: I-03, I-08, I-09, I-10, I-11.

Myzus persicae - prueba oral

Disolvente:	100 partes en peso de acetona
-------------	-------------------------------

- 30 Para la preparación de un preparado adecuado de sustancia activa, se disuelve 1 parte en peso de sustancia activa en las partes en peso de disolvente indicadas y se completa con agua hasta alcanzar la concentración deseada.

- 35 Se transfieren 50 µl de la preparación de sustancia activa a placas de microtitulación y se completa hasta un volumen final de 200 µl con 150 µl de medio para insectos IPL41 (33% + 15% de azúcar). A continuación, las placas se sellan con parafilm, a través del cual una población mixta del pulgón verde del melocotón (*Myzus persicae*), situada en una segunda placa de microtitulación, puede atravesar y absorber la solución.

- 40 Después de 5 días, se determina el efecto en %. Al respecto, el 100 % significa que todos los áfidos murieron; el 0 % significa que no murió ningún áfido.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran un efecto del 100% a una tasa de aplicación de 4 ppm: I-01, I-02, I-03, I-04, I-05, I-06, I-07, I-08, I-09, I-10, I-11, I-12.

- 45 **Phaedon cochleariae - prueba de atomización**

Disolvente:	78,0 partes en peso de acetona
	1,5 partes en peso de dimetilformamida
Emulsificante:	Éter de alquilaril poliglicol

- 50 Para la preparación de un preparado adecuado de sustancia activa, se disuelve 1 parte en peso de sustancia activa con las partes en peso de disolvente indicadas y se completa hasta la concentración deseada con agua que contiene una concentración de emulsificante de 1.000 ppm. Para preparar otras concentraciones de prueba, se diluye con agua que contiene emulsificante.

Se rocían discos de hojas de col china (*Brassica pekinensis*) con una preparación de sustancia activa de la

concentración deseada y, después del secado, se les colocan larvas del escarabajo de la hoja del rábano picante (*Phaedon cochleariae*).

Después de 7 días, se determina el efecto en %. Al respecto, el 100 % significa que se mataron todas las larvas de escarabajo; el 0 % significa que no se mató ninguna larva de escarabajo.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran un efecto del 100% a una tasa de aplicación de 100 g/ha: I-02.

10 **Spodoptera frugiperda - prueba de pulverización**

Disolvente:	78,0 partes en peso de acetona
	1,5 partes en peso de dimetilformamida
Emulsificante:	Éter de alquilaril poliglicol

Para la preparación de un preparado adecuado de sustancia activa, se disuelve 1 parte en peso de sustancia activa con las partes en peso de disolvente indicadas y se completa con agua que contiene una concentración de emulsificante de 1.000 ppm hasta alcanzar la concentración deseada. Para preparar otras concentraciones de prueba, se diluye con agua que contiene emulsificante.

Se rocían discos de hojas de maíz (*Zea mays*) con una preparación de sustancia activa de la concentración deseada y, tras el secado se les colocan orugas del gusano militar (*Spodoptera frugiperda*).

Después de 7 días, se determina el efecto en %. Al respecto, el 100 % significa que murieron todas las orugas; el 0 % significa que ninguna oruga murió.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran un efecto del 100% a una tasa de aplicación de 100 y g/ha: I-01, I-02, I-06, I-07, I-08, I-12.

25 **Tetranychus urticae - prueba de pulverización, resistente a la OP**

Disolvente:	78,0 partes en peso de acetona
	1,5 partes en peso de dimetilformamida
Emulsificante:	Éter de alquilaril poliglicol

Para la preparación de un preparado adecuado de sustancia activa, se disuelve 1 parte en peso de sustancia activa con las partes en peso de disolvente indicadas y se completa hasta la concentración deseada con agua que contiene una concentración de emulsificante de 1.000 ppm. Para preparar otras concentraciones de prueba, se diluye con agua que contiene emulsificante.

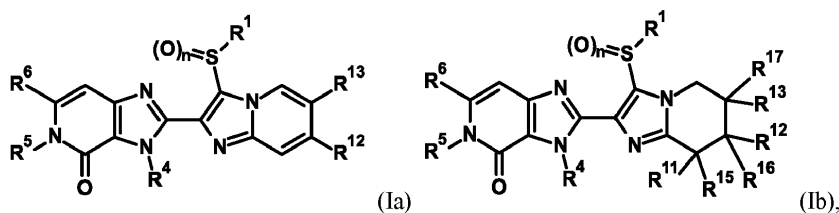
A discos de hoja de judía (*Phaseolus vulgaris*) infestados con todos los estadios de la araña común (*Tetranychus urticae*) se les atomiza un preparado de sustancia activa de la concentración deseada.

Después de 6 días, se determina el efecto en %. Al respecto, el 100 % significa que murieron todos los ácaros; el 0 % significa que no murió ningún ácaro.

En esta prueba, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación muestran un efecto del 90% a una tasa de aplicación de 100 g/ha: I-09.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib)



caracterizados porque

R¹ representa alquilo (C₁-C₄),

R¹² representa hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), halógeno, cicloalquilo (C₃-C₆)- haloalquilo (C₁-C₆), cicloalquil (C₃-C₆) sulfonilo, cicloalquil (C₃-C₆) carbonilo, haloalquilo (C₁-C₄) u opcionalmente cicloalquilo (C₃-C₆) sustituido una vez por ciano,

R¹¹, R¹³, R¹⁶ independientemente entre sí, representan hidrógeno o alquilo (C₁-C₄),

R¹⁵, R¹⁷ resaltados representan hidrógeno, en donde máximo dos de los restos R¹¹, R¹², R¹³ o R¹⁶ representan un sustituyente distinto del hidrógeno, y

R⁴, R⁵ independientemente uno del otro representan alquilo (C₁-C₄),

R⁶ representa haloalquilo (C₁-C₄) y

n representa 2.

2. Compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ib) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque**

R¹ representa etilo,

R¹² representa hidrógeno, cianociclopropilo, metilo, trifluorometilo, ciclopropilcarbonilo, ciclopropilsulfonilo o ciclopropildifluorometilo,

R¹¹, R¹³, R¹⁶, independientemente uno del otro, representan hidrógeno o metilo,

R¹⁵, R¹⁷ representan hidrógeno,

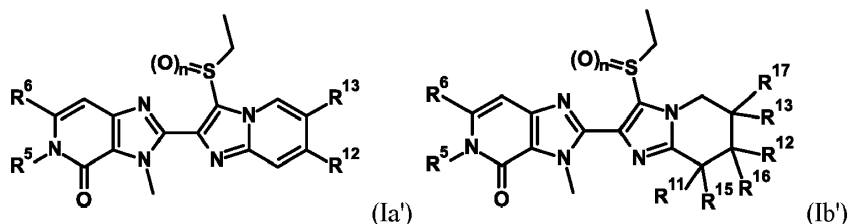
en donde máximo dos de los restos R¹¹, R¹², R¹³ o R¹⁶ representan un sustituyente distinto del hidrógeno y

R⁴, R⁵ representan metilo,

R⁶ representa trifluorometilo y

n representa 2.

3. Compuestos de las fórmulas (Ia') o (Ib'), de acuerdo con la reivindicación 1,



en los que R⁵, R⁶, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ y n se definen de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2.

4. Compuestos de las fórmulas (Ia) o (Ia') de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados porque** R¹³ representa hidrógeno.

5. Formulación agroquímica que comprende compuestos de las fórmulas (Ia), (Ib), (Ia') o (Ib') de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, y extensores y/o tensioactivos.

6. Formulación agroquímica de acuerdo con la reivindicación 5 que contiene adicionalmente una sustancia activa agroquímica adicional.

7. Procedimiento de control de plagas animales **caracterizado porque** permite que un compuesto de las fórmulas (Ia), (Ib), (Ia') o (Ib') de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 o una formulación agroquímica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6 actúe sobre las plagas animales y/o su hábitat, en donde se excluyen los procedimientos de tratamiento quirúrgico o terapéutico del cuerpo humano o animal y los procedimientos de diagnóstico realizados en el cuerpo humano o animal.

8. Uso de compuestos de las fórmulas (Ia), (Ib), (Ia') o (Ib') de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 o de formulaciones agroquímicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6 para el control de plagas animales, en donde se excluyen los procedimientos de tratamiento quirúrgico o terapéutico del cuerpo humano o animal y los procedimientos de diagnóstico realizados en el cuerpo humano o animal.
- 5