

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 004 335**

51 Int. Cl.:

C07D 401/04 (2006.01)

A01N 43/52 (2006.01)

C07D 217/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2016** **E 21158139 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024** **EP 3848364**

54 Título: **Derivados heterobíciclicos microbicidas e intermedios para su preparación**

30 Prioridad:

27.03.2015 EP 15161494

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
12.03.2025

73 Titular/es:

SYNGENTA CROP PROTECTION AG (100.00%)
Rosentalstrasse 67
4058 Basel, CH

72 Inventor/es:

BOU HAMDAN, FARHAN;
QUARANTA, LAURA;
TRAH, STEPHAN y
WEISS, MATTHIAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 004 335 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).

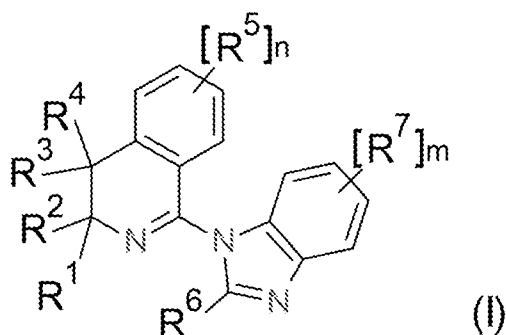
DESCRIPCIÓN

Derivados heterobíciclicos microbicidas e intermedios para su preparación

La presente invención se refiere a intermedios de derivados heterobíciclicos microbicidas, p. ej., como principios activos, que tienen actividad microbicida, en particular actividad fungicida. La invención se refiere además a la preparación de estos derivados heterobíciclicos, a intermedios útiles en la preparación de estos derivados heterobíciclicos, a la preparación de estos intermedios, a composiciones agroquímicas que comprenden al menos uno de los derivados heterobíciclicos, a la preparación de estas composiciones y al uso de los derivados heterobíciclicos o las composiciones en agricultura u horticultura para controlar o prevenir la infestación de plantas, cultivos alimentarios recolectados, semillas o materiales inertes por parte de microorganismos fitopatógenos, en particular hongos.

En los documentos WO05070917, EP2223919 y US2009/355998 se describen ciertos compuestos heterobíciclicos fungicidas, y en el documento US2012/2282349 se describen composiciones que comprenden ciertos de estos compuestos en combinación con otros agentes activos.

Se acaba de descubrir que, sorprendentemente, ciertos derivados heterobíciclicos novedosos de la fórmula a continuación presentan propiedades fungicidas favorables:



donde

R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₂-C₆ y alquinilo C₂-C₆, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo y alquinilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆; o

R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆);

R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₂-C₆ y alquinilo C₂-C₆, en los cuales los grupos alquilo, alcoxi, cicloalquilo, alquenilo y alquinilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆; o

R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan C=O, C=NOR_a, C=C(R_b)(R_c) o cicloalquilo C₃-C₁₀ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆); o

R₂ y R₃ junto con los átomos de carbono a los cuales se encuentran unidos representan cicloalquilo C₅-C₁₀ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆ y, adicionalmente, una unidad de carbono anular puede ser reemplazada por un átomo de oxígeno o azufre);

cada R₅ representa independientemente halógeno, hidroxilo, mercapto, nitro, ciano, formilo, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alcoxi C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alquiltio C₁-C₆, -C(=NOR_a)(alquilo C₁-C₆), (alquil C₁-C₆)carbonilo, arilo, heteroarilo, ariloxi o heteroariloxi, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, alquenilo, alquinilo, arilo y heteroarilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 5 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, ciano y alquiltio C₁-C₆; n es 0, 1, 2, 3 o 4;

R₆ es hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

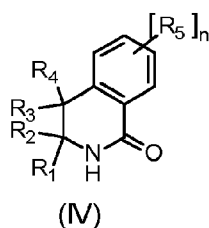
cada R₇ representa independientemente hidroxilo, mercapto, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, haloalquenilo C₂-C₆, haloalquinilo C₃-C₆, alquiltio C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquiltio C₁-C₆, (alcoxi C₁-C₆)carbonilo, (alquil C₁-C₆)carbonilo, cicloalquilo C₃-C₇, alcoxi C₁-C₆, alqueniloxi C₃-C₆ o alquiniloxi C₃-C₆; m es 0, 1, 2, 3 o 4; o

dos sustituyentes R₇ adyacentes junto con los átomos de carbono a los cuales se encuentran unidos representan un cicloalquilo C₅-C₇ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆ y, adicionalmente, una unidad de carbono anular puede ser reemplazada por un átomo de oxígeno o azufre);

R_a se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₆ y alquinilo C₃-C₆, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo y alquinilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆;

R_b y R_c se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo y alquinilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆; o una de sus sales o *N*-óxidos.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un compuesto de fórmula (IV):



donde

R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₂-C₆ y alquinilo C₂-C₆, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo y alquinilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆; o

R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆;

R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente entre halógeno, hidroxilo, alcoxi C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₂-C₆ y alquinilo C₂-C₆, en los cuales los grupos alquilo, alcoxi, cicloalquilo, alquenilo y alquinilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆; o

cada R₅ representa independientemente halógeno, hidroxilo, mercapto, nitro, ciano, formilo, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alqueniloxi C₃-C₆, alquiniloxi C₃-C₆, alquiltio C₁-C₆, -C(=NOR_a)(alquilo C₁-C₆), (alquil C₁-C₆)carbonilo, arilo, heteroarilo, ariloxi o heteroariloxi, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, alqueniloxi, alquiniloxi, arilo y heteroarilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 5 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, ciano y alquiltio C₁-C₆; n es 0, 1, 2, 3 o 4;

R_a se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₆ y alquinilo C₃-C₆, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo y alquinilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆;

o una de sus sales o *N*-óxidos.

En algunas realizaciones, R₃ y R₄ son halógeno.

En algunas realizaciones, R₃ y R₄ son fluoro.

En algunas realizaciones, cada R₅ representa independientemente halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₄, alcoxi C₁-C₃, alquenilo C₃-C₆, alquinilo C₃-C₆, alquiltio C₁-C₃, -C(=NOR_a)(alquilo C₁-C₆), fenilo, heteroarilo (donde el heteroarilo es piridilo, tiazolilo u oxazolilo), en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alquenilo, alquinilo, fenilo y heteroarilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃; n es 0, 1 o 2.

En algunas realizaciones, R₅ es cloro, bromo, fluoro o metilo; n es 1.

La presente divulgación proporciona adicionalmente una composición agroquímica que comprende un compuesto de fórmula (I).

Los compuestos de fórmula (I) se pueden utilizar para controlar microorganismos fitopatógenos. Por lo tanto, con el fin de controlar un fitopatógeno, se puede aplicar un compuesto de fórmula (I) o una composición que comprende un compuesto de fórmula (I), directamente al fitopatógeno o al emplazamiento del fitopatógeno, en particular a una planta susceptible de ser atacada por fitopatógenos.

Por lo tanto, la presente divulgación también se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I), o una composición que comprende un compuesto de fórmula (I), tal como se describe en la presente para controlar un fitopatógeno y a un método para controlar fitopatógenos, que comprende aplicar un compuesto de fórmula (I), o una composición que comprende un compuesto de fórmula (I), tal como se describe en la presente a dicho fitopatógeno o al emplazamiento de dicho fitopatógeno, en particular a una planta susceptible de ser atacada por un fitopatógeno.

Los compuestos de fórmula (I) son especialmente eficaces para controlar hongos fitopatógenos.

Por lo tanto, en otro aspecto más, la presente divulgación también se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I), o una composición que comprende un compuesto de fórmula (I), tal como se describe en la presente para controlar hongos fitopatógenos.

En un aspecto adicional, la presente divulgación también se refiere a un método para controlar hongos fitopatógenos, que comprende aplicar un compuesto de fórmula (I), o una composición que comprende un compuesto de fórmula (I), tal como se describe en la presente a dichos hongos fitopatógenos o al emplazamiento de dichos hongos fitopatógenos, en particular a una planta susceptible de ser atacada por hongos fitopatógenos.

Cuando se indique que los sustituyentes están sustituidos opcionalmente, esto quiere decir que pueden tener uno o más sustituyentes idénticos o diferentes, p. ej., de uno a tres sustituyentes, o que pueden no tenerlos. Normalmente, no habrá más de tres de estos sustituyentes opcionales presentes a la vez. Cuando se indique que un grupo está sustituido, p. ej., alquilo, esto incluirá aquellos grupos que formen parte de otros grupos, p. ej., el alquilo en alquiltio.

El término "halógeno" se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo, preferentemente a flúor, cloro o bromo.

Los sustituyentes alquilo pueden ser de cadena lineal o ramificada. El término "alquilo" solo o como parte de otro sustituyente es, dependiendo del número de átomos de carbono mencionado, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo y sus isómeros, por ejemplo, isopropilo, isobutilo, *sec*-butilo, *tert*-butilo o isoamilo.

Los sustituyentes alquenilo pueden estar en forma de cadenas lineales o ramificadas y los restos alquenilo pueden tener, cuando proceda, una configuración *E* o *Z*. Algunos ejemplos son vinilo y alilo. Los grupos alquenilo son preferentemente grupos alquenilo C₂-C₆, más preferentemente C₂-C₄ y de la manera más preferida C₂-C₃.

Los sustituyentes alquinilo pueden estar en forma de cadenas lineales o ramificadas. Algunos ejemplos son etinilo y propargilo. Los grupos alquinilo son preferentemente grupos alquinilo C₂-C₆, más preferentemente C₂-C₄ y de la manera más preferida C₂-C₃.

Los grupos haloalquilo pueden contener uno o más átomos halógenos idénticos o diferentes y, por ejemplo, pueden representar CH₂Cl, CHCl₂, CCl₃, CH₂F, CHF₂, CF₃, CF₃CH₂, CH₃CF₂, CF₃CF₂ o CCl₃CCl₂.

Los grupos haloalquenilo son grupos alquenilo, respectivamente, que están sustituidos con uno o más átomos halógenos iguales o diferentes y son, por ejemplo, 2,2-difluorovinilo o 1,2-dicloro-2-fluorovinilo.

Los grupos haloalquinilo son grupos alquinilo, respectivamente, que están sustituidos con uno o más átomos halógenos iguales o diferentes y son, por ejemplo, 1-cloroprop-2-ino.

El término "alcoxi" se refiere a un radical -OR, donde R es alquilo, p. ej., como se ha definido anteriormente. Los grupos alcoxi incluyen, sin carácter limitante, metoxi, etoxi, 1-metiletoxi, propoxi, butoxi, 1-metilpropoxi y 2-metilpropoxi.

El término "ciano" se refiere a un grupo -CN.

El término "amino" se refiere a un grupo -NH₂.

El término "hidroxilo" o "hidroxí" se refiere a un grupo -OH.

Los grupos arilo (ya sea solos o como parte de un grupo más grande, tal como, p. ej., ariloxi, arilalquilo) son sistemas anulares aromáticos que pueden estar en forma mono-, bi- o tricíclica. Los ejemplos de estos anillos incluyen fenilo, naftilo, antraceno, indenilo o fenantrenilo. Los grupos arilo preferidos son fenilo y naftilo, siendo el fenilo el más preferido. Cuando se indique que un resto arilo está sustituido, el resto arilo estará sustituido preferentemente con de uno a cuatro sustituyentes y de la manera más preferida con de uno a tres sustituyentes.

Los grupos heteroarilo (ya sea solos o como parte de un grupo más grande, tal como, p. ej., heteroariloxi, heteroarilalquilo) son sistemas anulares aromáticos que contienen al menos un heteroátomo y que están constituidos por un único anillo, o por dos o más anillos condensados. Preferentemente, los anillos únicos contendrán hasta un máximo de tres heteroátomos y los sistemas bicíclicos hasta un máximo de cuatro heteroátomos, los cuales se seleccionarán preferentemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Los ejemplos de grupos monocíclicos incluyen piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo (p. ej., [1,2,4]triazolilo), furanilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo y tiadiazolilo. Los ejemplos de grupos bicíclicos incluyen purinilo, quinolinilo, cinolinilo, quinoxalinilo, indolilo, indazolilo, bencimidazolilo, benzotiofenilo y benzotiazolilo. Se prefieren los grupos heteroarilo monocíclicos, siendo el piridilo el más preferido. Cuando se indique que un resto heteroarilo está sustituido, el resto heteroarilo estará sustituido preferentemente con de uno a cuatro sustituyentes y de la manera más preferida con de uno a tres sustituyentes.

Los grupos heterocíclicos o anillos heterocíclicos (ya sea solos o como parte de un grupo más grande, tal como, por ejemplo, heterocíclico-alquilo) son estructuras anulares no aromáticas que contienen hasta un máximo de 10 átomos, incluidos uno o más (preferentemente uno, dos o tres) heteroátomos seleccionados entre O, S y N. Los ejemplos de grupos monocíclicos incluyen oxetanilo, 4,5-dihidroisoxazolilo, tietanilo, pirrolidinilo, tetrahidrofuranilo, [1,3]dioxolanilo, piperidinilo, piperazinilo, [1,4]dioxanilo, imidazolidinilo, [1,3,5]oxadiazinanilo, hexahidropirimidinilo, [1,3,5]triazinanilo y morfolinilo o sus versiones oxidadas, tales como 1-oxotietanilo y 1,1-dioxotietanilo. Los ejemplos de grupos bicíclicos incluyen 2,3-dihidrobenzofuranilo, benzo[1,4]dioxolanilo, benzo[1,3]dioxolanilo, cromenilo y 2,3-dihidrobenzo[1,4]dioxinilo. Cuando se indique que un resto heterocíclico está sustituido, el resto heterocíclico estará sustituido preferentemente con de uno a cuatro sustituyentes, de la manera más preferida con de uno a tres sustituyentes.

La presencia de uno o más átomos de carbono asimétricos posibles en un compuesto de fórmula IV quiere decir que los compuestos pueden existir en formas ópticamente isoméricas, es decir, formas enantioméricas o diastereoméricas. También pueden existir atropoisómeros como resultado de la rotación restringida alrededor de un enlace sencillo. Se pretende que la fórmula IV incluya todas estas formas isoméricas posibles y sus mezclas. La presente invención incluye todas estas formas isoméricas posibles y sus mezclas para un compuesto de fórmula IV. Asimismo, se pretende que la fórmula IV incluya todos los tautómeros posibles. La presente invención incluye todas las formas tautoméricas posibles para un compuesto de fórmula IV.

En cada caso, los compuestos de fórmula IV de acuerdo con la invención están en forma libre, en forma oxidada como un N-óxido o en forma salina.

Los N-óxidos son formas oxidadas de aminas terciarias o formas oxidadas de compuestos heteroaromáticos que contienen nitrógeno. Se describen, por ejemplo, en el libro "Heterocyclic N-oxides" de A. Albini y S. Pietra, CRC Press, Boca Ratón 1991.

Se prefiere que los compuestos de fórmula I estén en forma libre.

Los valores preferidos de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, Ra, Rb, Rc, n y m son como se exponen a continuación, en cualquiera de sus combinaciones:

Preferentemente R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ y cicloalquilo C₃-C₇, en los cuales los grupos alquilo y cicloalquilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆; o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C₃-C₆ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆).

Más preferentemente, R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄, en los cuales el grupo alquilo puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₃ y alquiltio C₁-C₃; o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C₃-C₄ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por un halógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃ y alquiltio C₁-C₃).

Aún más preferentemente, R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄, en los cuales el grupo alquilo puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, metoxi y metiltio; o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran

unidos representan un grupo cicloalquilo C₃-C₄ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por un halógeno y alquilo C₁-C₃).

De la manera todavía más preferida, R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁-C₃; o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C₃-C₄.

- 5 Más preferentemente, R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁-C₃; o R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C₃-C₄.

- Preferentemente, R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y cicloalquilo C₃-C₇, en los cuales los grupos alquilo, alcoxi y cicloalquilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆; o R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan C=O, C=NOR_a, C=C(R_b)(R_c) o cicloalquilo C₃-C₆ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por un halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆); o R₂ y R₃ junto con los átomos de carbono a los cuales se encuentran unidos representan un cicloalquilo C₅-C₇ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆ y, adicionalmente, una unidad de carbono anular puede ser reemplazada por un átomo de oxígeno o azufre).
- 10
- 15

- Más preferentemente, R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄ y cicloalquilo C₃-C₄, en los cuales los grupos alquilo y cicloalquilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₃ y alquiltio C₁-C₃; o R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan C=O, C=NOR_a o un grupo cicloalquilo C₃-C₆ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃ y alquiltio C₁-C₃).
- 20

- Aún más preferentemente, R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno y alquilo C₁-C₄, en los cuales el grupo alquilo puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, metoxi y metiltio; o R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan C=O, C=NOR_a o un grupo cicloalquilo C₃-C₄ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno y alquilo C₁-C₃).
- 25

- De manera todavía más preferida, R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno y alquilo C₁-C₃; o R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan C=O, C=NOR_a o cicloalquilo C₃-C₄.
- 30

- De la manera más preferida, R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, fluoro o alquilo C₁-C₃; o R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan C=O o cicloalquilo C₃-C₄.

- Preferentemente, cada R₅ representa independientemente halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, alquénilo C₂-C₆, alquínilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alcoxi C₁-C₆, alquénilo C₃-C₆, alquínilo C₃-C₆, alquiltio C₁-C₆, -C(=NOR_a)(alquilo C₁-C₆), fenilo, heteroarilo (donde heteroarilo es piridilo, tiofenilo, tiazolilo, imidazolilo u oxazolilo), fenoxi o heterorariloxi (donde heteroarilo es piridilo, tiofenilo, tiazolilo, imidazolilo u oxazolilo), en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alquénilo, alquínilo, alcoxi, alquénilo C₃-C₆, alquínilo C₃-C₆, fenilo y heteroarilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 5 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, ciano y alquiltio C₁-C₆; n es 0, 1, 2, 3 o 4;
- 35

- Más preferentemente, cada R₅ representa independientemente halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₄, alcoxi C₁-C₃, alquénilo C₃-C₆, alquínilo C₃-C₆, alquiltio C₁-C₃, -C(=NOR_a)(alquilo C₁-C₆), fenilo, heteroarilo (donde heteroarilo es piridilo, tiazolilo u oxazolilo), en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alquénilo C₃-C₆, alquínilo C₃-C₆, fenilo y heteroarilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃; n es 0, 1 o 2.
- 40

- Aún más preferentemente, cada R₅ representa independientemente halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₄ o fenilo, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo y fenilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo C₁-C₃; n es 0, 1 o 2.
- 45

- De manera todavía más preferida, cada R₅ representa independientemente halógeno, ciano, alquilo C₁-C₃, cicloalquilo C₃-C₄ o fenilo, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo y fenilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 átomos halógenos; n es 0, 1 o 2.
- 50

De la manera más preferida, cada R₅ representa independientemente halógeno, alquilo C₁-C₃ o cicloalquilo C₃-C₄, en los cuales los grupos alquilo y cicloalquilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 átomos fluoro; n es 0, 1 o 2.

Preferentemente, R₆ es hidrógeno, halógeno o alquilo C₁-C₆.

Más preferentemente, R_6 es hidrógeno o alquilo C_1-C_3 .

Aún más preferentemente, R_6 es hidrógeno o metilo.

De la manera más preferida, R_6 es hidrógeno.

5 Preferentemente, cada R_7 representa independientemente ciano, halógeno, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , haloalqueno C_2-C_6 , haloalquino C_3-C_6 , alquiltio C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 , haloalquiltio C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_7 , alcoxi C_1-C_6 , alquenoilo C_3-C_6 o alquinoilo C_3-C_6 ; m es 0, 1, 2, 3 o 4; o

10 Dos sustituyentes R_7 adyacentes junto con los átomos de carbono a los cuales se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C_5-C_7 (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 y alquiltio C_1-C_6 y, adicionalmente, una unidad de carbono anular puede ser reemplazada por un átomo de oxígeno o azufre).

Más preferentemente, cada R_7 representa independientemente ciano, halógeno, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alquino C_2-C_6 , alquiltio C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 , haloalquiltio C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_7 , alcoxi C_1-C_6 , alquenoilo C_3-C_6 o alquinoilo C_3-C_6 ; m es 0, 1, 2 o 3; o

15 Dos sustituyentes R_7 adyacentes junto con los átomos de carbono a los cuales se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C_5-C_6 .

Aún más preferentemente, cada R_7 representa independientemente ciano, halógeno, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alquino C_2-C_3 , alquiltio C_1-C_4 o cicloalquilo C_3-C_4 ; m es 0, 1 o 2.

De manera todavía más preferida, cada R_7 representa independientemente ciano, halógeno, alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 o cicloalquilo C_3-C_4 ; m es 0, 1 o 2.

20 De la manera más preferida, cada R_7 representa independientemente fluoro, cloro o alquilo C_1-C_3 ; m es 1 o 2.

Preferentemente, R_a se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_7 , alqueno C_3-C_6 y alquino C_3-C_6 , en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno y alquino pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C_1-C_6 y alquiltio C_1-C_6 .

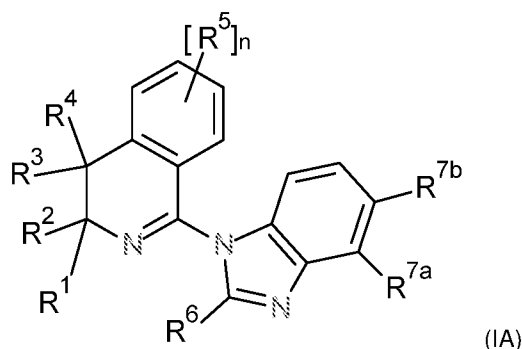
25 Más preferentemente, R_a se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1-C_4 y cicloalquilo C_3-C_5 , en los cuales los grupos alquilo y cicloalquilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C_1-C_3 y alquiltio C_1-C_3 .

Aún más preferentemente, R_a se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_1-C_4 , en el cual el grupo alquilo puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 átomos halógenos.

30 De la manera más preferida, R_a se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_1-C_3 , en el cual el grupo alquilo puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 átomos fluoro.

Preferentemente, R_b y R_c se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_7 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , alcoxi C_1-C_6 y alquiltio C_1-C_6 , en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno y alquino pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C_1-C_6 y alquiltio C_1-C_6 .

35 Un grupo preferido de compuestos de fórmula 1 son aquellos de fórmula IA:



donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, Ra, Rb, Rc, n y m son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, o una de sus sales o *N*-óxidos. Las definiciones preferidas de R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, Ra, Rb, Rc, n y m son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I.

5 Otro grupo preferido de compuestos son aquellos de fórmula IB, que son compuestos de fórmula I donde R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ y cicloalquilo C₃-C₇, en los cuales los grupos alquilo y cicloalquilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆; o

10 R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C₃-C₆ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆);

R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y cicloalquilo C₃-C₇, en los cuales los grupos alquilo, alcoxi y cicloalquilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆; o

15 R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan C=O, C=NOR_a, C=C(R_b)(R_c) o cicloalquilo C₃-C₆ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆); o

20 R₂ y R₃ junto con los átomos de carbono a los cuales se encuentran unidos representan un cicloalquilo C₅-C₇ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆ y, adicionalmente, una unidad de carbono anular puede ser reemplazada por un átomo de oxígeno o azufre);

25 cada R₅ representa independientemente halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alcoxi C₁-C₆, alquenoiloxi C₃-C₆, alquinoiloxi C₃-C₆, alquiltio C₁-C₆, -C(=NOR_a)(alquilo C₁-C₆), fenilo, heteroarilo (donde heteroarilo es piridilo, tiofenilo, tiazolilo, imidazolilo u oxazolilo), fenoxi o heteroariloxi (donde heteroarilo es piridilo, tiofenilo, tiazolilo, imidazolilo u oxazolilo), en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, alcoxi, alquenoiloxi, alquinoiloxi, fenilo y heteroarilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 5 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, ciano y alquiltio C₁-C₆; n es 0, 1, 2, 3 o 4;

R₆ es hidrógeno, halógeno o alquilo C₁-C₆;

30 cada R₇ representa independientemente ciano, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, haloalquino C₃-C₆, alquiltio C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquiltio C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alcoxi C₁-C₆, alquenoiloxi C₃-C₆ o alquinoiloxi C₃-C₆; m es 0, 1, 2, 3 o 4; o

35 Dos sustituyentes R₇ adyacentes junto con los átomos de carbono a los cuales se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C₅-C₇ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆ y, adicionalmente, una unidad de carbono anular puede ser reemplazada por un átomo de oxígeno o azufre);

R_a se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alqueno C₃-C₆ y alquino C₃-C₆, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno y alquino pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆;

40 R_b y R_c se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno y alquino pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆;

o una de sus sales o *N*-óxidos.

45 Otro grupo preferido de compuestos son aquellos de fórmula IC, que son compuestos de fórmula I donde R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄, en los cuales el grupo alquilo puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₃ y alquiltio C₁-C₃; o

50 R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C₃-C₆ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃ y alquiltio C₁-C₃);

R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄ y cicloalquilo C₃-C₄, en los cuales los grupos alquilo y cicloalquilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₃ y alquiltio C₁-C₃; o

R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan C=O, C=NOR_a o cicloalquilo C₃-C₆ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₃, alcoxi C₁-C₃ y alquiltio C₁-C₃);

- 5 cada R₅ representa independientemente halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₄, alcoxi C₁-C₃, alqueniilo C₃-C₆, alquiniilo C₃-C₆, alquiltio C₁-C₃, -C(=NOR_a)(alquilo C₁-C₆), fenilo, heteroarilo (donde heteroarilo es piridilo, tiazolilo u oxazolilo), en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alqueniilo, alquiniilo, fenilo y heteroarilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃; n es 0, 1 o 2;

R₆ es hidrógeno o alquilo C₁-C₃;

- 10 cada R₇ representa independientemente ciano, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alquiniilo C₂-C₆, alquiltio C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, haloalquiltio C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alcoxi C₁-C₆, alqueniilo C₃-C₆ o alquiniilo C₃-C₆; m es 0, 1, 2 o 3; o

Dos sustituyentes R₇ adyacentes junto con los átomos de carbono a los cuales se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C₅-C₆;

- 15 R_a se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y cicloalquilo C₃-C₅, en los cuales los grupos alquilo y cicloalquilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₃ y alquiltio C₁-C₃;

o una de sus sales o *N*-óxidos.

- 20 Otro grupo preferido de compuestos son aquellos de fórmula ID, que son compuestos de fórmula I donde R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄, en los cuales el grupo alquilo puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, metoxi y metiltio; o

- 25 R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C₃-C₄ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno y alquilo C₁-C₃);

R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno y alquilo C₁-C₄, en los cuales el grupo alquilo puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, metoxi y metiltio; o

- 30 R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan C=O, C=NOR_a o cicloalquilo C₃-C₄ (el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por un halógeno y alquilo C₁-C₃);

cada R₅ representa independientemente halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₄ o fenilo, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo y fenilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno o alquilo C₁-C₃; n es 0, 1 o 2;

- 35 R₆ es hidrógeno o metilo;

cada R₇ representa independientemente ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alquiniilo C₂-C₃, alquiltio C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₄; m es 0, 1 o 2; y

R_a se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄, en el cual el grupo alquilo puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 átomos halógenos;

- 40 o una de sus sales o *N*-óxidos.

Otro grupo preferido de compuestos son aquellos de fórmula IE, que son compuestos de fórmula I donde R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁-C₃; o

R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C₃-C₄;

R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno y alquilo C₁-C₃; o

- 45 R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan C=O, C=NOR_a o cicloalquilo C₃-C₄;

cada R₅ representa independientemente halógeno, ciano, alquilo C₁-C₃, cicloalquilo C₃-C₄ o fenilo, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo y fenilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 átomos halógenos; n es 0, 1 o 2;

R₆ es hidrógeno o metilo;

cada R_7 representa independientemente ciano, halógeno, alquilo C_1-C_3 , haloalquilo C_1-C_3 o cicloalquilo C_3-C_4 ; m es 0, 1 o 2; y

R_a se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_1-C_3 , en el cual el grupo alquilo puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 átomos fluoro;

5 o una de sus sales o *N*-óxidos.

Otro grupo preferido de compuestos son aquellos de fórmula IF, que son compuestos de fórmula I donde R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno y alquilo C_1-C_3 ; o

R_1 y R_2 junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C_3-C_4 ;

R_3 y R_4 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, fluoro o alquilo C_1-C_3 ; o

10 R_3 y R_4 junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan $C=O$ o cicloalquilo C_3-C_4 ;

cada R_5 representa independientemente halógeno, alquilo C_1-C_3 o cicloalquilo C_3-C_4 , en los cuales los grupos alquilo y cicloalquilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 átomos fluoro; n es 0, 1 o 2;

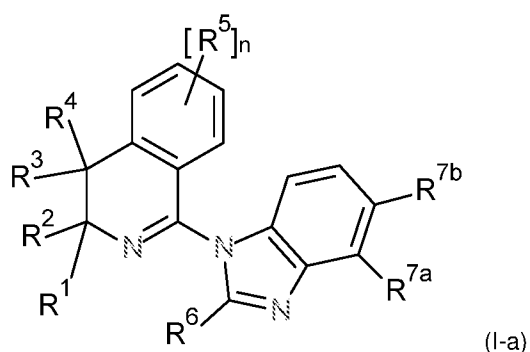
R_6 es hidrógeno; y

cada R_7 representa independientemente fluoro, cloro o alquilo C_1-C_3 ; m es 1 o 2;

15 o una de sus sales o *N*-óxidos.

Algunos ejemplos específicos de compuestos de fórmula I se ilustran en las siguientes Tablas A1-A18:

La Tabla A1 proporciona 170 compuestos de fórmula I-a



20

donde R_6 , R_{7a} y R_{7b} son todos H

y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definen en la siguiente Tabla Z1:

Tabla Z1

Entrada	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
1	CH ₃	CH ₃	H	H	H [$n=0$]
2	CH ₃	CH ₃	H	H	5-F
3	CH ₃	CH ₃	H	H	6-F
4	CH ₃	CH ₃	H	H	7-F
5	CH ₃	CH ₃	H	H	8-F
6	CH ₃	CH ₃	H	H	5-Cl

ES 3 004 335 T3

Entrada	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
7	CH ₃	CH ₃	H	H	6-Cl
8	CH ₃	CH ₃	H	H	7-Cl
9	CH ₃	CH ₃	H	H	8-Cl
10	CH ₃	CH ₃	H	H	5-Br
11	CH ₃	CH ₃	H	H	6-Br
12	CH ₃	CH ₃	H	H	5-I
13	CH ₃	CH ₃	H	H	5,6-F ₂
14	CH ₃	CH ₃	H	H	5,6-Cl ₂
15	CH ₃	CH ₃	H	H	5-F-6-Cl
16	CH ₃	CH ₃	H	H	5-CH ₃
17	CH ₃	CH ₃	H	H	6-CH ₃
18	CH ₃	CH ₃	H	H	5-CH ₂ CH ₃
19	CH ₃	CH ₃	H	H	5-ciclopropilo
20	CH ₃	CH ₃	H	H	5-CN
21	CH ₃	CH ₃	H	H	5-OCH ₃
22	CH ₃	CH ₃	H	H	5-OC ₆ H ₅
23	CH ₃	CH ₃	H	H	5-O-(pirid-2-ilo)
24	CH ₃	CH ₃	H	H	5-CF ₃
25	CH ₃	CH ₃	H	H	5-(2-F-C ₆ H ₅)
26	CH ₃	CH ₃	H	H	5-(tiazol-2-ilo)
27	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H [n=0]
28	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	5-F
29	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	H [n=0]
30	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₃	5-F
31	CH ₃	CH ₃	H	F	H [n=0]
32	CH ₃	CH ₃	H	F	5-F
33	CH ₃	CH ₃	H	F	6-F
34	CH ₃	CH ₃	H	F	5-Cl
35	CH ₃	CH ₃	H	F	6-Cl
36	CH ₃	CH ₃	H	F	5-Br
37	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H [n=0]
38	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-F
39	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-F
40	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	7-F

ES 3 004 335 T3

Entrada	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
41	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8-F
42	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-Cl
43	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-Cl
44	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	7-Cl
45	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8-Cl
46	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-Br
47	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-Br
48	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5,6-F ₂
49	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5,6-Cl ₂
50	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-F-6-Cl
51	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃
52	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃
53	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CH ₂ CH ₃
54	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-ciclopropilo
55	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CN
56	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-OC ₆ H ₅
57	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-O-(pirid-2-ilo)
58	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-CF ₃
59	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-(2-F-C ₆ H ₅)
60	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5-(tiazol-2-ilo)
61	CH ₃	CH ₃	=O		H [n=0]
62	CH ₃	CH ₃	=O		5-F
63	CH ₃	CH ₃	=O		6-F
64	CH ₃	CH ₃	=O		5-Cl
65	CH ₃	CH ₃	=O		6-Cl
66	CH ₃	CH ₃	=O		5-Br
67	CH ₃	CH ₃	=O		5-CH ₃
68	CH ₃	CH ₃	=O		5-C ₂ H ₅
69	CH ₃	CH ₃	=O		5-C ₆ H ₅
70	CH ₃	CH ₃	=NOH		H [n=0]
71	CH ₃	CH ₃	=NOH		5-CH ₃
72	CH ₃	CH ₃	=NOH		5-C ₂ H ₅
73	CH ₃	CH ₃	=NOH		5-C ₆ H ₅
74	CH ₃	CH ₃	=NOCH ₃		H [n=0]

ES 3 004 335 T3

Entrada	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
75	CH ₃	CH ₃	=NOCH ₃		5-F
76	CH ₃	CH ₃	=NOCH ₃		6-F
77	CH ₃	CH ₃	=NOCH ₃		5-Cl
78	CH ₃	CH ₃	=NOCH ₃		6-Cl
79	CH ₃	CH ₃	=NOCH ₃		5-Br
80	CH ₃	CH ₃	=NOCH ₃		5-CH ₃
81	CH ₃	CH ₃	=NOCH ₃		5-C ₂ H ₅
82	CH ₃	CH ₃	=NOCH ₃		5-C ₆ H ₅
83	CH ₃	CH ₃	F	F	H [n=0]
84	CH ₃	CH ₃	F	F	5-F
85	CH ₃	CH ₃	F	F	6-F
86	CH ₃	CH ₃	F	F	5-Cl
87	CH ₃	CH ₃	F	F	6-Cl
88	CH ₃	CH ₃	F	F	5-Br
89	CH ₃	CH ₃	F	F	5-F-6-Cl
90	CH ₃	CH ₃	F	F	5-CH ₃
91	CH ₃	CH ₃	ciclopropilo		H [n=0]
92	CH ₃	CH ₃	ciclopropilo		5-F
93	CH ₃	CH ₃	ciclopropilo		5-Cl
94	CH ₃	CH ₃	ciclopropilo		5-CH ₃
95	CH ₃	CH ₃	ciclopropilo		5,6-F ₂
96	CH ₃	CH ₃	ciclopropilo		5-F, 6-Cl
97	CH ₃	CH ₃	ciclobutilo		H [n=0]
98	CH ₃	CH ₃	ciclobutilo		5-F
99	CH ₃	CH ₃	ciclobutilo		5-Cl
100	CH ₃	CH ₃	ciclobutilo		5-CH ₃
101	CH ₃	CH ₃	ciclobutilo		5,6-F ₂
102	CH ₃	CH ₃	ciclobutilo		5-F, 6-Cl
103	CH ₃	CH ₃	ciclopentilo		H [n=0]
104	CH ₃	CH ₃	ciclopentilo		5-F
105	H	H	ciclopropilo		H [n=0]
106	H	H	ciclopropilo		5-F
107	H	H	ciclopropilo		5-Cl
108	H	H	ciclopropilo		5-CH ₃

ES 3 004 335 T3

Entrada	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
109	H	H	ciclopropilo		5,6-F ₂
110	H	H	ciclopropilo		5-F, 6-Cl
111	H	H	ciclobutilo		H [n=0]
112	H	H	ciclobutilo		5-F
113	H	H	ciclobutilo		5-Cl
114	H	H	ciclobutilo		5-CH ₃
115	H	H	ciclobutilo		5,6-F ₂
116	H	H	ciclobutilo		5-F, 6-Cl
117	H	H	ciclopentilo		H [n=0]
118	H	H	ciclopentilo		5-F
119	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H [n=0]
120	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	5-F
121	CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	5-Cl
122	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	H [n=0]
123	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	5-F
124	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	H	H	5-Cl
125	CH ₃	CF ₃	H	H	H [n=0]
126	CH ₃	CF ₃	H	H	5-F
127	CH ₃	CH ₂ Cl	H	H	H [n=0]
128	CH ₃	CH ₂ Cl	H	H	5-F
129	CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	H [n=0]
130	CH ₃	CH ₂ Cl	CH ₃	CH ₃	5-F
131	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H [n=0]
132	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	CH ₃	5-F
133	CH ₃	CH ₂ SCH ₃	CH ₃	CH ₃	H [n=0]
134	CH ₃	CH ₂ SCH ₃	CH ₃	CH ₃	5-F
135	CH ₃	H	H	H	H [n=0]
136	CH ₃	H	H	H	5-F
137	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	H [n=0]
138	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	H	5-F
139	ciclopropilo		H	H	H [n=0]
140	ciclopropilo		CH ₃	CH ₃	H [n=0]
141	ciclopropilo		=O		H [n=0]
142	ciclopropilo		F	F	H [n=0]

Entrada	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
143	ciclopropilo		ciclopropilo		H [n=0]
144	ciclopropilo		H	H	5-F
145	ciclopropilo		CH ₃	CH ₃	5-F
146	ciclopropilo		=O		5-F
147	ciclopropilo		F	F	5-F
148	ciclopropilo		ciclopropilo		5-F
149	ciclopropilo		H	H	5-Cl
150	ciclopropilo		H	H	5-Br
151	ciclobutilo		H	H	H [n=0]
152	ciclobutilo		=O		H [n=0]
153	ciclobutilo		F	F	H [n=0]
154	ciclobutilo		H	H	5-F
155	ciclobutilo		=O		5-F
156	ciclobutilo		F	F	5-F
157	ciclobutilo		H	H	5-Cl
158	ciclobutilo		H	H	5-Br
159	ciclopentilo		H	H	H [n=0]
160	ciclopentilo		=O		H [n=0]
161	ciclopentilo		F	F	H [n=0]
162	ciclopentilo			H	5-F
163	ciclopentilo		=O		5-F
164	ciclopentilo		F	F	5-F
165	ciclohexilo			H	H [n=0]
166	ciclohexilo		=O		H [n=0]
167	ciclohexilo		F	F	H [n=0]
168	ciclohexilo			H	5-F
169	ciclohexilo		=O		5-F
170	ciclohexilo			F	5-F

La Tabla A2 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_{7a} y R_{7b} son H, R₆ es metilo y donde los valores de R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

5 La Tabla A3 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_{7a} y R_{7b} son H, R₆ es cloro y donde los valores de R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

La Tabla A4 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R₆ y R_{7b} son H, R_{7a} es metilo y donde los valores de R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

La Tabla A5 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R₆ y R_{7b} son H, R_{7a} es fluoro y donde los valores de R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

La Tabla A6 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_6 y R_{7b} son H, R_{7a} es cloro y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

La Tabla A7 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_6 y R_{7b} son H, R_{7a} es etilo y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

- 5 La Tabla A8 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_6 y R_{7b} son H, R_{7a} es bromo y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

La Tabla A9 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_6 es H, R_{7a} y R_{7b} son metilo y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

- 10 La Tabla A10 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_6 es H, R_{7a} y R_{7b} son cloro y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

La Tabla A11 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_6 es H, R_{7a} es metilo, R_{7b} es cloro y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

La Tabla A12 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_6 es H, R_{7a} es fluoro, R_{7b} es metilo y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

- 15 La Tabla A13 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_6 es H, R_{7a} es fluoro, R_{7b} es cloro y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

La Tabla A14 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_6 es H, R_{7a} es metilo, R_{7b} es fluoro y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

- 20 La Tabla A15 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_6 es H, R_{7a} es cloro, R_{7b} es metilo y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

La Tabla A16 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_6 es H, R_{7a} es cloro, R_{7b} es fluoro y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

La Tabla A17 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_6 es H, R_{7a} y R_{7b} son $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

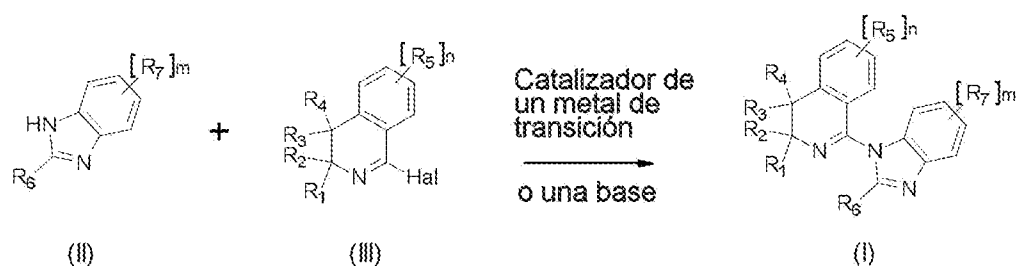
- 25 La Tabla A18 proporciona 170 compuestos de fórmula la donde R_6 y R_{7a} son H, R_{7b} es metilo y donde los valores de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 son tal como se definieron en la anterior Tabla Z1.

Los compuestos de fórmula I pueden presentar varios beneficios que incluyen, entre otros, unos niveles favorables de actividad biológica para proteger las plantas contra enfermedades que están provocadas por hongos o unas propiedades idóneas para su uso como principios activos agroquímicos (por ejemplo, una actividad biológica mayor, un espectro de actividad favorable, un perfil de seguridad más amplio, unas propiedades fisicoquímicas mejoradas o una mayor biodegradabilidad).

- 30 Los compuestos de fórmula I se pueden preparar como se muestra en los siguientes esquemas, en los que, a menos que se indique lo contrario, la definición de cada variable es tal como se definió anteriormente para un compuesto de fórmula (I).

- 35 Los compuestos de fórmula I, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , m y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula II, donde R_6 , R_7 y m son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, con un compuesto de fórmula III, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I y Hal es halógeno, preferentemente cloro o bromo, en presencia de una base orgánica tal como trietilamina, etildisopropilamina, piridina o 2,6-lutidina o en presencia de un catalizador de un metal de transición tal como un catalizador de cobre tal como acetilacetato de cobre (I) o un complejo de bromuro-1,10-fenantrolina de cobre (I), un catalizador de níquel tal como dicloro(1,3-bis(difenilfosfino)propano)níquel o un catalizador de paladio tal como cloro(2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-triisopropil-1,1'-bifenil)[2-(2'-amino-1,1'-bifenil)]paladio (II), precatalizador de cloruro de X-Phos aminobifenil paladio o dicloruro de [1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno](3-cloropiridil)paladio (II) en un disolvente aprótico tal como piridina, tolueno o N,N-dimetilformamida a la vez que se calienta. Esto se muestra en el Esquema 1.

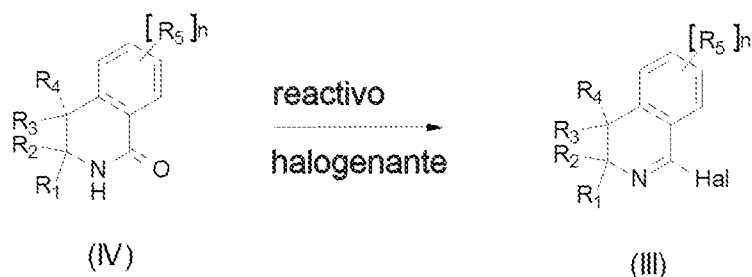
Esquema 1



Los compuestos de fórmula II, donde R_6 , R_7 y m son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, están comercializados o se pueden preparar fácilmente utilizando los métodos conocidos por los expertos en la técnica tal como se describe en la bibliografía (Grimmet, M. R. en *Imidazole and Benzimidazole Synthesis*; Meth-Cohn, Katritzky, Eds.; Elsevier Science: Oxford, 1997).

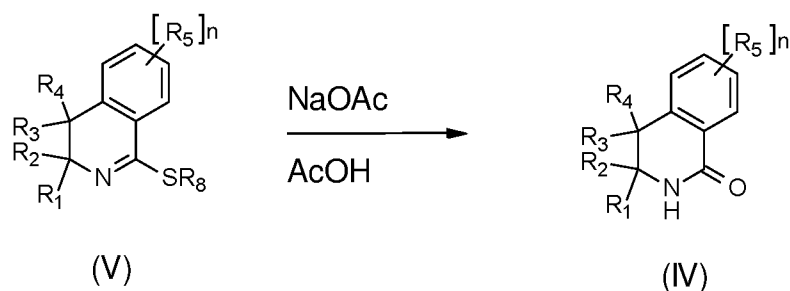
Los compuestos de fórmula III, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I y Hal es halógeno, preferentemente cloro o bromo, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula IV, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, con un reactivo halogenante, tal como oxícloruro de fósforo, oxibromuro de fósforo, cloruro de tionilo, bromuro de tionilo o el reactivo de Vilsmeier, puro o en presencia de un disolvente tal como diclorometano a diversas temperaturas comprendidas entre el enfriamiento y el calentamiento. Esto se muestra en el Esquema 2.

Esquema 2



Los compuestos de fórmula IV, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula V, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I y R_8 es alquilo C_1 - C_6 , con acetato de sodio en ácido acético tal como se describe en la bibliografía (Yu. B. Vikharev *et al. Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2005, 39, 405-408). Esto se muestra en el Esquema 3.

Esquema 3

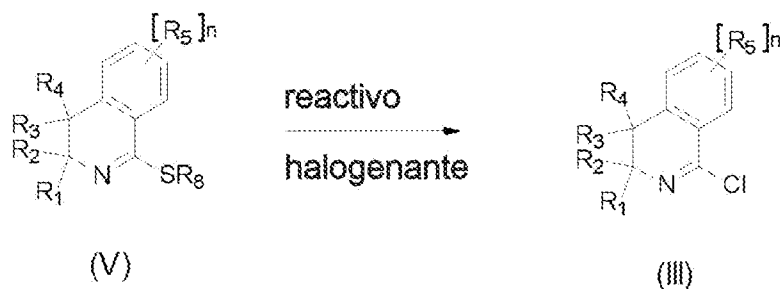


Como alternativa, los compuestos de fórmula III, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I y Hal es halógeno, preferentemente cloro o bromo, se pueden obtener mediante la

transformación de un compuesto de fórmula V, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I y R_8 es alquilo C_1 - C_6 , con un reactivo halogenante tal como cloruro de sulfurilo, tal como se describe en la bibliografía (Taebo Sim *et al.*, *Tetrahedron Letters*, 2010, 51, 4609). Esto se muestra en el Esquema 4.

Esquema 4

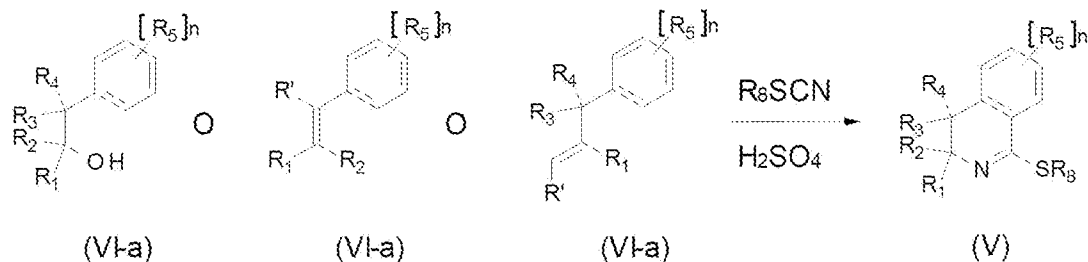
5



10

Los compuestos de fórmula V, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I y R_8 es alquilo C_1 - C_6 , se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula VI-a, VI-b o VI-c, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I y R' es H o alquilo C_1 - C_6 , con tiocianatos de alquilo C_1 - C_6 en condiciones ácidas, p. ej., con ácido sulfúrico tal como se describe en la bibliografía (Yu. B. Vikharev *et al.* *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2005, 39, 405-408). Esto se muestra en el Esquema 5.

Esquema 5



15

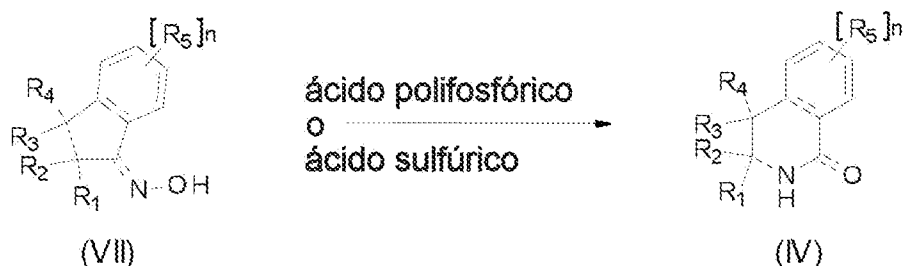
Los compuestos de fórmula VI-a, VI-b o VI-c, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I y R' es H o alquilo C_1 - C_6 , están comercializados o se pueden preparar fácilmente utilizando los métodos conocidos por los expertos en la técnica.

20

Como alternativa, los compuestos de fórmula IV, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula VII, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, en condiciones ácidas, p. ej., con ácido sulfúrico o ácido polifosfórico tal como se describe en la bibliografía (Jun-ichi Minamikawa, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2003, 11, 2205-2209). Esto se muestra en el Esquema 6.

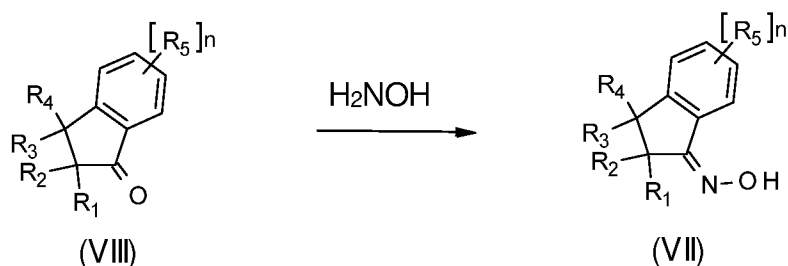
25

Esquema 6



Los compuestos de fórmula VII, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula VIII, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, tras el tratamiento con hidroxilamina o clorhidrato de hidroxilamina en un disolvente tal como etanol o piridina en presencia o ausencia de una base tal como acetato de sodio a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y el calentamiento. Esto se muestra en el Esquema 7.

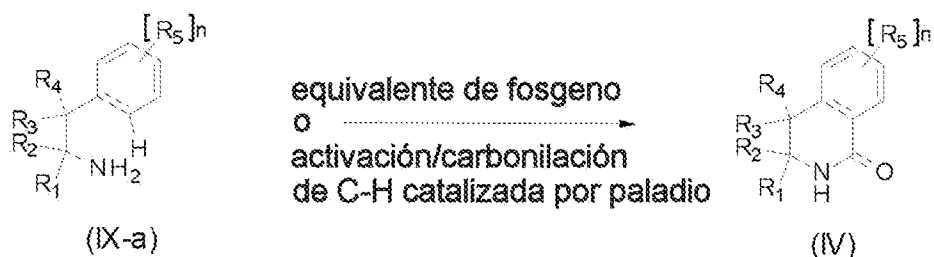
Esquema 7



Los compuestos de fórmula VIII, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, están comercializados o se pueden preparar fácilmente utilizando los métodos conocidos por los expertos en la técnica.

Como alternativa, los compuestos de fórmula IV, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula IX-a, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, tras el tratamiento con agentes de carbonilación tales como fosgeno, trifosgeno o carbonildiimidazol y posteriormente calentando o utilizando la activación - carbonilación de C-H catalítica dirigida en presencia de monóxido de carbono gaseoso, un catalizador de paladio tal como acetato de paladio y un oxidante tal como benzoquinona tal como se menciona en la bibliografía (Jaume Granell *et al. Chem. Commun.*, 2011, 47, 1054–1056). Esto se muestra en el Esquema 8.

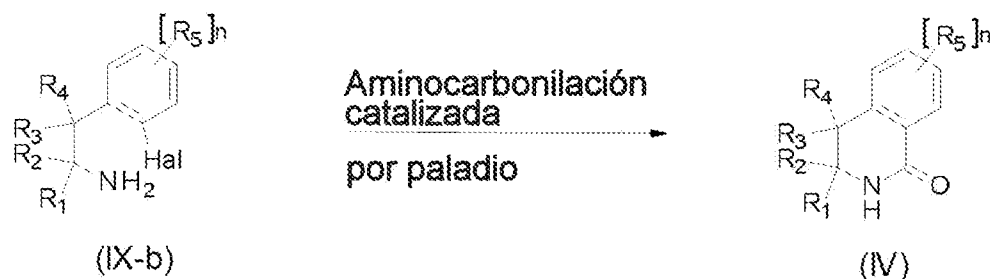
Esquema 8



Como alternativa, los compuestos de fórmula IV, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula IX-b, donde R_1 ,

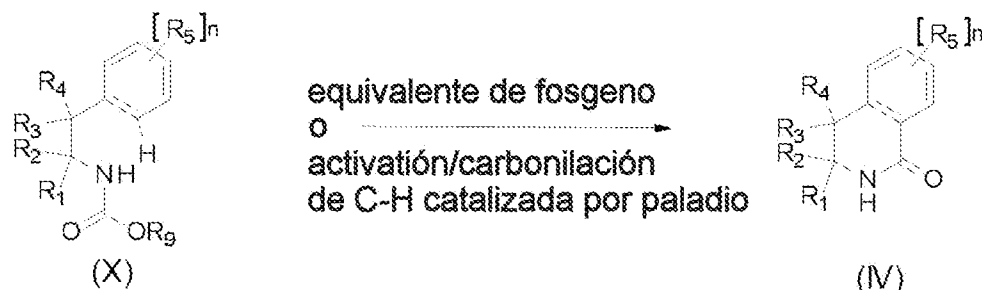
R₂, R₃, R₄, R₅ y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I y Hal es halógeno, preferentemente cloro, bromo o yodo, utilizando una aminocarbonilación intramolecular en presencia de monóxido de carbono gaseoso, un catalizador de paladio tal como diclorobis(triciclohexilfosfina)paladio (II) o diclorobis(trifenilfosfina)paladio (II) y una base orgánica tal como trietilamina, pirrolidina o una base inorgánica tal como carbonato de cesio o carbonato de potasio tal como se menciona en la bibliografía (Ruimao Hua *et al. Tetrahedron Letters*, 2013, 54, 5159–5161). Esto se muestra en el Esquema 9.

Esquema 9



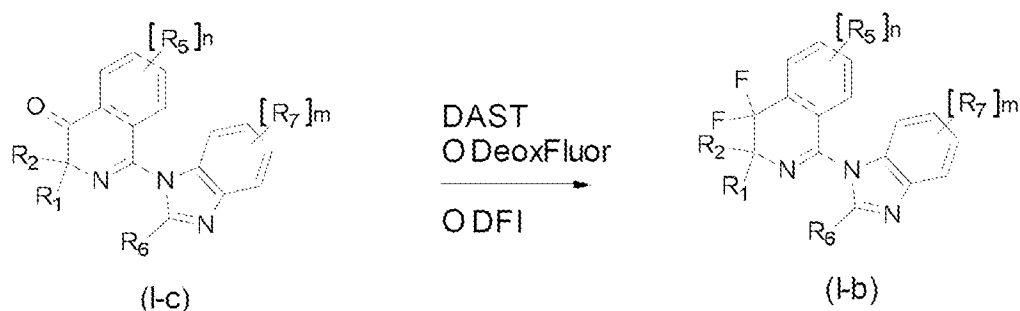
Como alternativa, los compuestos de fórmula IV, donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula X, donde R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I y R₉ es alquilo C₁-C₆, en condiciones ácidas, p. ej., ácido sulfúrico o ácido trifílico tal como se describe en la bibliografía (Tomohiko Ohwada *et al. Journal of Organic Chemistry*, 2012, 77, 9313). Esto se muestra en el Esquema 10.

Esquema 10



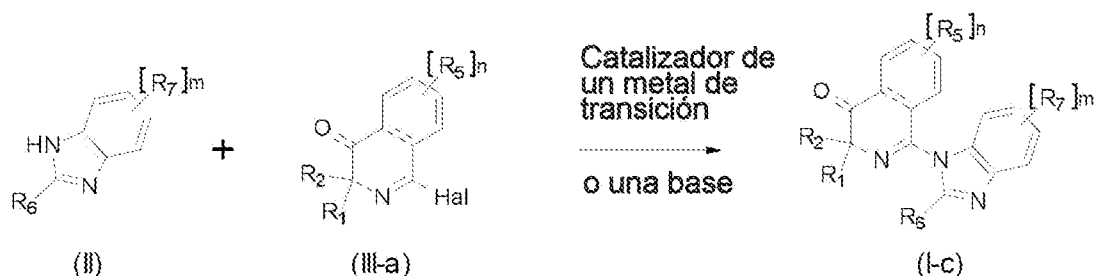
Los compuestos de fórmula I-b, donde R₃ y R₄ son fluoro y R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, m y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula I-c donde R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan C=O y R₁, R₂, R₅, R₆, R₇, m y n son tal como se definieron para la fórmula I con un agente de fluoración, tal como trifluoruro de dietilaminoazufre (DAST) o 2,2-difluoro-1,3-dimetilimidazolidina (DFI), puro o en presencia de un disolvente a la vez que se calienta. Esto se muestra en el Esquema 11.

Esquema 11



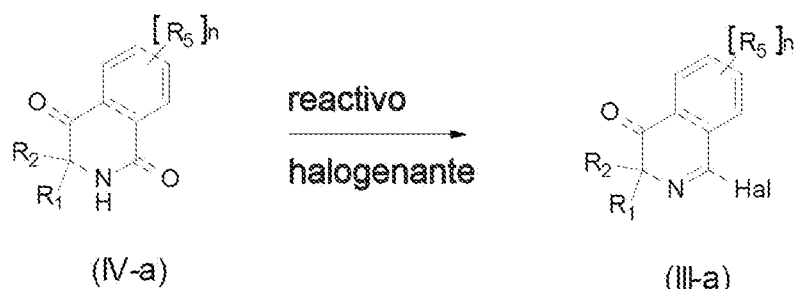
Los compuestos de fórmula I-c, donde R_3 y R_4 junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan $C=O$ y R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R_7 , m y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula II, donde R_6 , R_7 y m son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, con un compuesto de fórmula III-a, donde R_3 y R_4 junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan $C=O$ y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para la fórmula I y Hal es halógeno, preferentemente cloro o bromo, en presencia de una base orgánica no impedida estéricamente tal como trietilamina, etildisopropilamina, piridina o 2,6-lutidina o en presencia de un catalizador de un metal de transición tal como un catalizador de cobre tal como acetilacetato de cobre (I) o un complejo de bromuro-1,10-fenantrolina de cobre (I), un catalizador de níquel tal como dicloro(1,3-bis(difenilfosfino)propano)níquel o un catalizador de paladio tal como cloro(2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-triisopropil-1,1'-bifenil)[2-(2'-amino-1,1'-bifenil)]paladio (II), precatalizador de cloruro de X-Phos aminobifenil paladio o dicloruro de [1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno](3-cloropiridil)paladio (II) en un disolvente aprótico tal como piridina, tolueno o *N,N*-dimetilformamida a la vez que se calienta. Esto se muestra en el Esquema 12.

Esquema 12



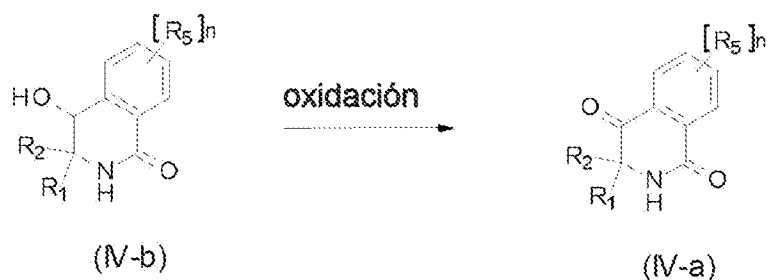
Los compuestos de fórmula III-a, donde R_3 y R_4 junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan $C=O$ y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I y Hal es halógeno, preferentemente cloro o bromo, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula IV-a, donde R_3 , R_4 junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan $C=O$ y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para la fórmula I, con un reactivo halogenante, tal como oxiclورو de fósforo, oxibromuro de fósforo, cloruro de tionilo, bromuro de tionilo o el reactivo de Vilsmeier, puro o en presencia de un disolvente tal como diclorometano a diversas temperaturas comprendidas entre el enfriamiento y el calentamiento. Esto se muestra en el Esquema 13.

Esquema 13



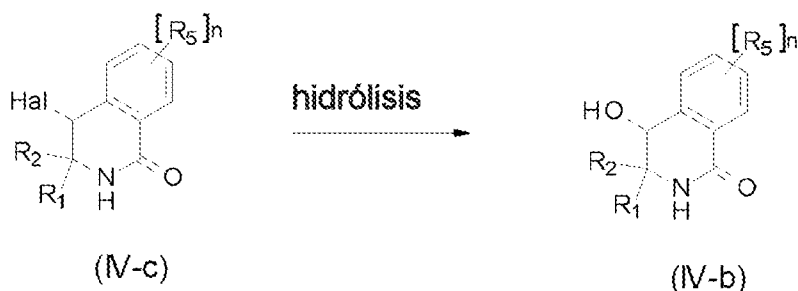
Los compuestos de fórmula IV-a, donde R_3 y R_4 junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan $C=O$ y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para la fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula IV-b, donde R_3 representa hidrógeno, R_4 representa OH y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para la fórmula I, con un agente oxidante tal como 1,1,1-triacetoxi-1,1-dihidro-1,2-benciodoxol-3(1H)-ona (peryodinano de Dess-Martin) o utilizando cloruro de oxalilo, sulfóxido de dimetilo (DMSO) y una base orgánica tal como trietilamina (oxidación de Swern). Esto se muestra en el Esquema 14.

Esquema 14



Los compuestos de fórmula IV-b, donde R_3 representa hidrógeno, R_4 representa OH y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para la fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula IV-c, donde R_3 representa hidrógeno, R_4 representa Hal, donde Hal es halógeno, preferentemente cloro o bromo, y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para la fórmula I, en condiciones de hidrólisis tal como calentamiento de una mezcla de un disolvente orgánico tal como tetrahidrofurano o 1,4-dioxano y agua en presencia o ausencia de un ácido inorgánico tal como ácido clorhídrico o una base inorgánica tal como hidrogenocarbonato de sodio a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y el calentamiento. Esto se muestra en el Esquema 15.

Esquema 15

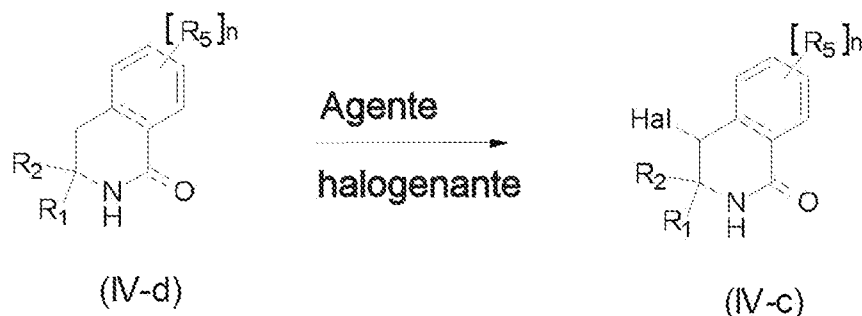


Los compuestos de fórmula IV-c, donde R_3 representa hidrógeno, R_4 representa Hal, donde Hal es halógeno, preferentemente cloro o bromo, y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para la fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula IV-d, donde R_3 y R_4 representan hidrógeno y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para la fórmula I, con un agente halogenante tal como *N*-clorosuccinimida (NCS), *N*-

bromosuccinimida (NBS) o 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína en presencia de un iniciador radicalario tal como peróxido de benzoílo o azobisisobutironitrilo (AIBN) tal y como se describe en la bibliografía (Jahangir *et al.*, *Journal of Organic Chemistry*, 1989, 54, 2992). Esto se muestra en el Esquema 16.

Esquema 16

5

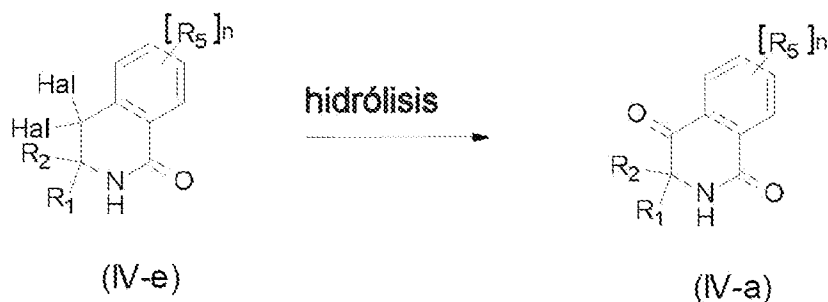


10

Como alternativa, los compuestos de fórmula IV-a, donde R₃ y R₄ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan C=O y R₁, R₂, R₅ y n son tal como se definieron para la fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula IV-e, donde R₃ y R₄ representan Hal, donde Hal es halógeno, preferentemente cloro o bromo, y R₁, R₂, R₅ y n son tal como se definieron para la fórmula I, en condiciones de hidrólisis tal como calentamiento de una mezcla de un disolvente orgánico tal como tetrahidrofurano o 1,4-dioxano y agua en presencia o ausencia de un ácido inorgánico tal como ácido clorhídrico o una base inorgánica tal como hidrogenocarbonato de sodio a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y el calentamiento. Esto se muestra en el Esquema 17.

15

Esquema 17

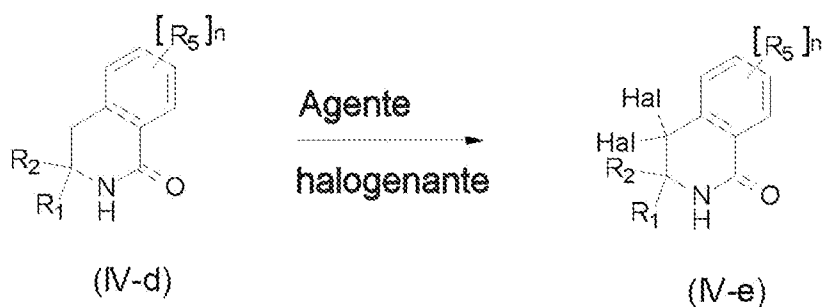


20

Los compuestos de fórmula IV-e, donde R₃ y R₄ representan Hal, donde Hal es halógeno, preferentemente cloro o bromo, y R₁, R₂, R₅ y n son tal como se definieron para la fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula IV-d, donde R₃ y R₄ representan hidrógeno y R₁, R₂, R₅ y n son tal como se definieron para la fórmula I, con un agente halogenante tal como *N*-clorosuccinimida (NCS), *N*-bromosuccinimida (NBS) o 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína en presencia de un iniciador radicalario tal como peróxido de benzoílo o azobisisobutironitrilo (AIBN) tal y como se describe en la bibliografía (Jahangir *et al.*, *Journal of Organic Chemistry*, 1989, 54, 2992). Esto se muestra en el Esquema 18.

25

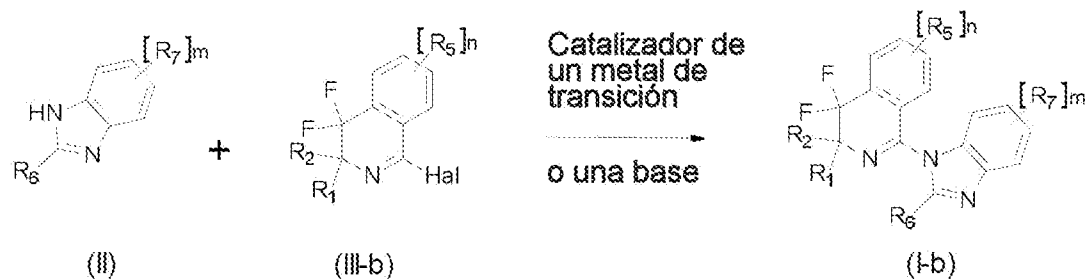
Esquema 18



Los compuestos de fórmula IV-d se pueden obtener de acuerdo con el método descrito en el Esquema 3.

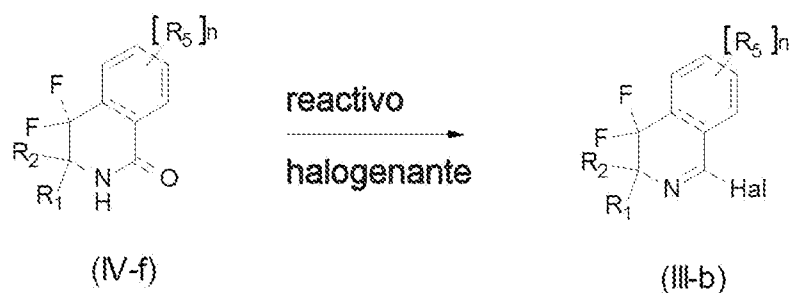
Como alternativa, los compuestos de fórmula I-a, donde R_3 y R_4 son fluoro y R_1 , R_2 , R_5 , R_6 , R_7 , m y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula II, donde R_6 , R_7 y m son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, con un compuesto de fórmula III-b, donde R_3 y R_4 son fluoro y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para la fórmula I y Hal es halógeno, preferentemente cloro o bromo, en presencia de una base orgánica impedida estéricamente tal como trietilamina, etildiisopropilamina, piridina o 2,6-lutidina o en presencia de un catalizador de un metal de transición tal como un catalizador de cobre tal como acetilacetonato de cobre (I) o un complejo de bromuro-1,10-fenantrolina de cobre (I), un catalizador de níquel tal como dicloro(1,3-bis(difenilfosfino)propano)níquel o un catalizador de paladio tal como cloro(2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-triisopropil-1,1'-bifenil)[2-(2'-amino-1,1'-bifenil)]paladio (II), precatalizador de cloruro de X-Phos aminobifenil paladio o dicloruro de [1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno](3-cloropiridil)paladio (II) en un disolvente aprótico tal como piridina, tolueno o *N,N*-dimetilformamida a la vez que se calienta. Esto se muestra en el Esquema 19.

Esquema 19



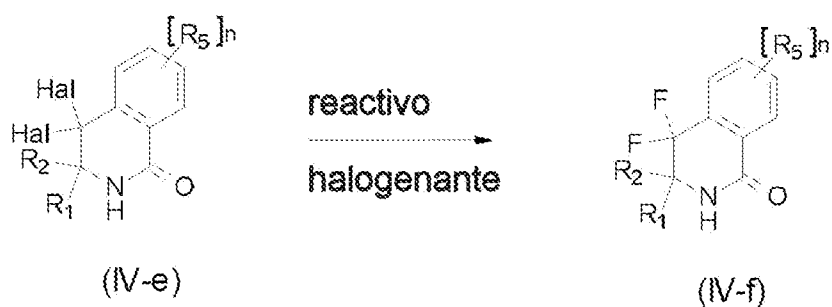
Los compuestos de fórmula III-b, donde R_3 y R_4 son fluoro y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I y Hal es halógeno, preferentemente cloro o bromo, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula IV-f, donde R_3 y R_4 son fluoro y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, con un reactivo halogenante, tal como oxiclورو de fósforo, oxibromuro de fósforo, cloruro de tionilo, bromuro de tionilo o el reactivo de Vilsmeier, puro o en presencia de un disolvente tal como diclorometano a diversas temperaturas comprendidas entre el enfriamiento y el calentamiento. Esto se muestra en el Esquema 20.

Esquema 20



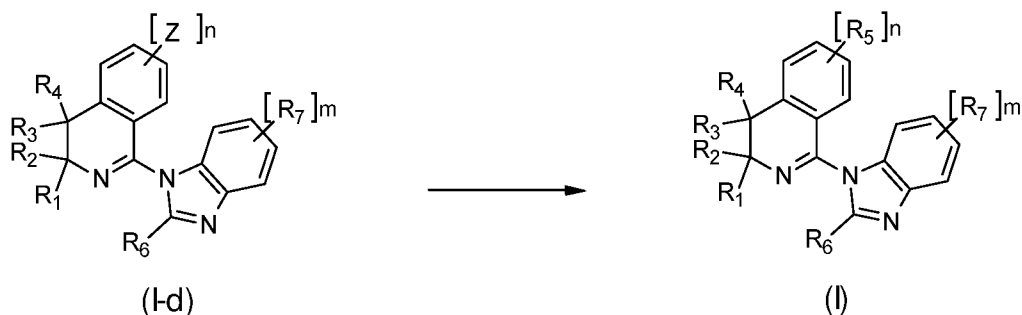
Los compuestos de fórmula IV-f, donde R_3 y R_4 son fluoro y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula IV-e, donde R_3 y R_4 son Hal y Hal es halógeno, preferentemente cloro o bromo, y R_1 , R_2 , R_5 y n son tal como se definieron para los compuestos de fórmula I, con una fuente de fluoruro tal como fluoruro de potasio, fluoruro de cesio o fluoruro de hidrógeno en presencia de una base orgánica tal como piridina o trietilamina tal como se describe en la bibliografía (Hideki Umetani *et al.* WO 2013047749). Esto se muestra en el Esquema 21.

Esquema 21



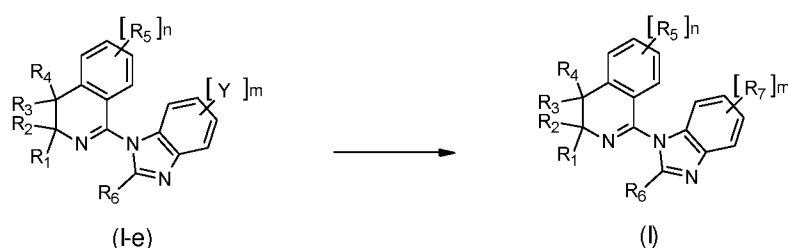
Como alternativa, los compuestos de fórmula I, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , m y n son tal como se definieron para la fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula I-d, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 , m y n son tal como se definieron para la fórmula I y Z representa bromo o yodo en un disolvente, en presencia o ausencia de una base y en presencia de un reactivo de acoplamiento y un catalizador metálico. No existen limitaciones particulares respecto al agente de acoplamiento, catalizador, disolvente y bases, siempre que se usen en reacciones de acoplamiento habituales, tal como las descritas en "Cross-Coupling Reactions: A Practical Guide (Topics in Current Chemistry)", editado por Norio Miyaura y S.L. Buchwald (ediciones Springer), o "Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions", editado por Armin de Meijere y François Diederich (ediciones WILEY-VCH). Esto se muestra en el Esquema 22.

Esquema 22



Como alternativa, los compuestos de fórmula I, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , m y n son tal como se definieron para la fórmula I, se pueden obtener mediante la transformación de un compuesto de fórmula I-e, donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , m y n son tal como se definieron para la fórmula I e Y representa bromo o yodo en un disolvente, en presencia o ausencia de una base y en presencia de un reactivo de acoplamiento y un catalizador metálico. No existen limitaciones particulares respecto al agente de acoplamiento, catalizador, disolvente y bases, siempre que se usen en reacciones de acoplamiento habituales, tal como las descritas en "Cross-Coupling Reactions: A Practical Guide (Topics in Current Chemistry)", editado por Norio Miyaura y S.L. Buchwald (ediciones Springer), o "Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions", editado por Armin de Meijere y François Diederich (ediciones WILEY-VCH). Esto se muestra en el Esquema 23.

Esquema 23



Como alternativa, los compuestos de fórmula I donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , m y n son tal como se definieron anteriormente, se pueden obtener mediante la transformación de otro compuesto de fórmula I, estrechamente relacionado (o un análogo de este) utilizando técnicas de síntesis habituales conocidas por los expertos en la técnica. Algunos ejemplos no exhaustivos incluyen las reacciones de oxidación, reacciones de reducción, reacciones de hidrólisis, reacciones de acoplamiento, reacciones de sustitución nucleófila o electrófila aromáticas, reacciones de sustitución nucleófila, reacciones de adición nucleófila y reacciones de hidrogenación.

Ciertos intermediarios descritos en los esquemas anteriores son novedosos y, como tales, constituyen otro aspecto de la divulgación.

Los compuestos de fórmula I se pueden utilizar en el sector agrícola y campos de uso relacionados, p. ej., como principios activos para controlar plagas en plantas, o en materiales inertes para controlar microorganismos responsables de su descomposición u organismos potencialmente dañinos para el ser humano. Los compuestos novedosos se diferencian por su excelente actividad en tasas de aplicación bajas, al ser bien tolerados por plantas y al ser ecológicos. Presentan unas propiedades curativas, preventivas y sistémicas muy útiles, y se pueden emplear para proteger numerosas plantas de cultivo. Los compuestos de fórmula I se pueden emplear para inhibir o exterminar las plagas que aparecen en plantas o partes de plantas (frutos, flores, hojas, tallos, tubérculos, raíces) de diferentes cultivos de plantas útiles, a la vez que también protegen las partes de las plantas que crecen más tarde, p. ej., frente a microorganismos fitopatógenos.

También es posible utilizar los compuestos de fórmula I como fungicidas. El término "fungicida", tal como se utiliza en la presente, se refiere a un compuesto que controla, modifica o previene el crecimiento de hongos. La expresión "cantidad eficaz como fungicida" se refiere a la cantidad de un compuesto de este tipo o combinación de compuestos de este tipo que es capaz de producir un efecto sobre el crecimiento de los hongos. Los efectos de control o modificación incluyen toda desviación del desarrollo natural, tal como su exterminación, ralentización y similares, y la prevención incluye una barrera u otra formación defensiva en o sobre una planta para prevenir la infección fúngica.

También es posible emplear los compuestos de fórmula I como agentes de revestimiento para tratar el material de propagación vegetal, p. ej., semillas tales como frutos, tubérculos o granos, o esquejes vegetales (por ejemplo, arroz), para protegerlo contra infecciones fúngicas, así como también contra hongos fitopatógenos presentes en la tierra. El material de propagación se puede tratar con una composición que comprende un compuesto de fórmula I antes de plantarlo, por ejemplo, las semillas se pueden revestir antes de ser sembradas. Los compuestos de fórmula I también se pueden aplicar a granos (recubrimiento), ya sea impregnando las semillas con una formulación líquida o recubriéndolas con una formulación sólida. La composición también se puede aplicar al sitio de siembra cuando el material de propagación está siendo plantado, por ejemplo, al surco de la semilla durante la siembra. La presente divulgación se refiere también a tales métodos de tratamiento del material de propagación vegetal y al material de propagación vegetal tratado de tal modo.

Además, los compuestos de acuerdo con la fórmula I se pueden emplear para controlar hongos en áreas relacionadas, por ejemplo, en la protección de materiales técnicos, que incluyen la madera y productos técnicos relacionados con la madera, en el almacenamiento de alimentos o en la gestión sanitaria.

Además, los compuestos de fórmula I se podrían utilizar para proteger materiales inertes contra ataques fúngicos, p. ej., madera, paneles para tabicar y pintura.

Los compuestos de fórmula I y las composiciones fungicidas que los contienen se pueden utilizar para controlar enfermedades de las plantas provocadas por una amplia gama de patógenos fúngicos de las plantas. Son eficaces a la hora de controlar una amplia gama de enfermedades de las plantas tales como patógenos foliares de cultivos de plantas ornamentales, pastos, hortalizas, cereales, frutos y campos de cultivo.

Estos hongos y vectores fúngicos de enfermedades, así como también las bacterias y virus fitopatógenos que se pueden controlar son, por ejemplo:

- 10 *Absidia corymbifera*, *Alternaria* spp., *Aphanomyces* spp., *Ascochyta* spp., *Aspergillus* spp., que incluye *A. flavus*, *A. fumigatus*, *A. nidulans*, *A. niger*, *A. terreus*, *Aureobasidium* spp., que incluye *A. pullulans*, *Blastomyces dermatitidis*, *Blumeria graminis*, *Bremia lactucae*, *Botryosphaeria* spp., que incluye *B. dothidea*, *B. obtusa*, *Botrytis* spp., que incluye *B. cinerea*, *Candida* spp., que incluye *C. albicans*, *C. glabrata*, *C. krusei*, *C. lusitanae*, *C. parapsilosis*, *C. tropicalis*, *Cephalosporium fragrans*, *Ceratocystis* spp., *Cercospora* spp., que incluye *C. arachidicola*, *Cercosporidium personatum*, *Cladosporium* spp., *Claviceps purpurea*,
 - 15 *Coccidioides immitis*, *Cochliobolus* spp., *Colletotrichum* spp., que incluye *C. musae*,
Cryptococcus neoformans, *Diaporthe* spp., *Didymella* spp., *Drechslera* spp., *Elsinoe* spp.,
Epidermophyton spp., *Erwinia amylovora*, *Erysiphe* spp., que incluye *E. cichoracearum*,
Eutypa lata, *Fusarium* spp., que incluye *F. culmorum*, *F. graminearum*, *F. langsethiae*, *F. moniliforme*, *F. oxysporum*,
20 *F. proliferatum*, *F. subglutinans*, *F. solani*, *Gaeumannomyces graminis*, *Gibberella fujikuroi*, *Gloeodes pomigena*,
Gloeosporium musarum, *Glomerella cingulate*, *Guignardia bidwellii*, *Gymnosporangium juniperi-virginianae*,
Helminthosporium spp., *Hemileia* spp., *Histoplasma* spp., que incluye *H. capsulatum*, *Laetisaria fuciformis*,
Leptographium lindbergii, *Leveillula taurica*, *Lophodermium seditiosum*, *Microdochium nivale*, *Microsporum* spp.,
Monilinia spp., *Mucor* spp., *Mycosphaerella* spp., que incluye *M. graminicola*, *M. pomi*, *Oncobasidium theobromaeon*,
25 *Ophiostoma piceae*, *Paracoccidioides* spp., *Penicillium* spp., que incluye *P. digitatum*, *P. italicum*, *Petriellidium* spp.,
Peronosclerospora spp., que incluye *P. maydis*, *P. philippinensis* y *P. sorghi*, *Peronospora* spp., *Phaeosphaeria*
nodorum, *Phakopsora pachyrhizi*, *Phellinus igniarius*, *Phialophora* spp., *Phoma* spp., *Phomopsis viticola*, *Phytophthora*
spp., que incluye *P. infestans*, *Plasmopara* spp., que incluye *P. halstedii*, *P. viticola*, *Pleospora* spp., *Podosphaera*
spp., que incluye *P. leucotricha*, *Polymyxa graminis*, *Polymyxa betae*, *Pseudocercospora herpotrichoides*,
30 *Pseudomonas* spp., *Pseudoperonospora* spp., que incluye *P. cubensis*, *P. humuli*, *Pseudopeziza tracheiphila*, *Puccinia*
spp., que incluye *P. hordei*, *P. recondita*, *P. striiformis*, *P. triticea*, *Pyrenopeziza* spp., *Pyrenophora* spp., *Pyricularia*
spp., que incluye *P. oryzae*, *Pythium* spp., que incluye *P. ultimum*, *Ramularia* spp., *Rhizoctonia* spp., *Rhizomucor*
pusillus, *Rhizopus arrhizus*, *Rhynchosporium* spp., *Scenedosporium* spp., que incluye *S. apiospermum* y *S. prolificans*,
Schizothyrium pomi,
35 *Sclerotinia* spp., *Sclerotium* spp., *Septoria* spp., que incluye *S. nodorum*, *S. tritici*, *Sphaerotheca macularis*,
Sphaerotheca fusca (*Sphaerotheca fuliginea*), *Sporothrix* spp., *Stagonospora nodorum*, *Stemphylium* spp., *Stereum*
hirsutum, *Thanatephorus cucumeris*, *Thielaviopsis basicola*, *Tilletia* spp., *Trichoderma* spp., que incluye *T. harzianum*,
T. pseudokoningii, *T. viride*,
Trichophyton spp., *Typhula* spp., *Uncinula necator*, *Urocystis* spp., *Ustilago* spp., *Venturia* spp., que incluye *V.*
inaequalis, *Verticillium* spp. y *Xanthomonas* spp.
 - 40 En particular, los compuestos de fórmula I y las composiciones fúngicas que los contienen se pueden utilizar para controlar enfermedades de las plantas provocadas por una amplia gama de patógenos fúngicos de las plantas pertenecientes a las clases de los Basidiomicetos, Ascomicetos, Oomicetos y/o Deuteromicetos, Blasocladiomicetos, Critidiomicetos, Glomeromicetos y/o Mucoromicetos.
- Estos patógenos pueden incluir:
- 45 Oomicetos, que incluyen enfermedades de *Phytophthora* tales como las provocadas por *Phytophthora capsici*, *Phytophthora infestans*, *Phytophthora sojae*, *Phytophthora fragariae*, *Phytophthora nicotianae*, *Phytophthora cinnamomi*, *Phytophthora citricola*, *Phytophthora citrophthora* y *Phytophthora erythroseptica*; enfermedades de *Pythium* tales como las provocadas por *Pythium aphanidermatum*, *Pythium arrhenomanes*, *Pythium graminicola*, *Pythium irregulare* y *Pythium ultimum*; enfermedades provocadas por *Peronosporales* tales como *Peronospora destructor*, *Peronospora parasitica*, *Plasmopara viticola*, *Plasmopara halstedii*, *Pseudoperonospora cubensis*, *Albugo candida*, *Sclerophthora macrospora* y *Bremia lactucae*; y otros tales como *Aphanomyces cochlioides*, *Labyrinthula zosterae*, *Peronosclerospora sorghi* y *Sclerospora graminicola*.
 - 50 Ascomicetos, que incluyen las enfermedades con manchas, puntos, marchitez o añublo y/o podredumbre, por ejemplo, aquellas causadas por *Pleosporales* tales como *Stemphylium solani*, *Stagonospora tainanensis*, *Spilocaea oleaginea*,
55 *Setosphaeria turcica*, *Pyrenochaeta lycopersici*, *Pleospora herbarum*, *Phoma destructiva*, *Phaeosphaeria*

herpotrichoides, *Phaeocryptococcus gaeumannii*, *Ophiosphaerella graminicola*, *Ophiobolus graminis*, *Leptosphaeria maculans*, *Hendersonia creberrima*, *Helminthosporium tritici-repentis*, *Setosphaeria turcica*, *Drechslera glycines*, *Didymella bryoniae*, *Cycloconium oleagineum*, *Corynespora cassiicola*, *Cochliobolus sativus*, *Bipolaris cactivora*, *Venturia inaequalis*, *Pyrenophora teres*, *Pyrenophora tritici-repentis*, *Alternaria alternata*, *Alternaria brassicicola*, *Alternaria solani* y *Alternaria tomatophila*, Capnodiales tales como *Septoria tritici*, *Septoria nodorum*, *Septoria glycines*, *Cercospora arachidicola*, *Cercospora sojae*, *Cercospora zeae-maydis*, *Cercospora capsellae* y *Cercospora herpotrichoides*, *Cladosporium carpophilum*, *Cladosporium effusum*, *Passalora fulva*, *Cladosporium oxysporum*, *Dothistroma septosporum*, *Isariopsis clavispora*, *Mycosphaerella fijiensis*, *Mycosphaerella graminicola*, *Mycovellosiella koepkei*, *Phaeoisariopsis bataticola*, *Pseudocercospora vitis*, *Pseudocercospora herpotrichoides*, *Ramularia beticola*, *Ramularia collo-cygni*, Magnaporthales tales como *Gaeumannomyces graminis*, *Magnaporthe grisea*, *Pyricularia oryzae*, Diaporthales tales como *Anisogramma anomala*, *Apiognomonina errabunda*, *Cytospora platani*, *Diaporthe phaseolorum*, *Discula destructiva*, *Gnomonia fructicola*, *Greenaria uvicola*, *Melanconium juglandinum*, *Phomopsis viticola*, *Sirococcus clavigignenti-juglandacearum*, *Tubakia dryina*, *Dicarpella* spp., *Valsa ceratosperma*, y otros tales como *Actinothyrium graminis*, *Ascochyta pisi*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus caricae*, *Blumeriella jaapii*, *Candida* spp., *Capnodium ramosum*, *Cephalosporium* spp., *Cephalosporium gramineum*, *Ceratocystis paradoxa*, *Chaetomium* spp., *Hymenoscyphus pseudoalbidus*, *Coccidioides* spp., *Cylindrosporium padi*, *Diplocarpon malae*, *Drepanopeziza campestris*, *Elsinoe ampelina*, *Epicoccum nigrum*, *Epidermophyton* spp., *Eutypa lata*, *Geotrichum candidum*, *Gibellina cerealis*, *Gloeocercospora sorghi*, *Gloeodes pomigena*, *Gloeosporium perennans*; *Gloeotinia temulenta*, *Griphosphaeria corticola*, *Kabatiella lini*, *Leptographium microsporium*, *Leptosphaerulina crassiasca*, *Lophodermium seeditiosum*, *Marssonina graminicola*, *Microdochium nivale*, *Monilinia fructicola*, *Monographella albescens*, *Monosporascus cannonballus*, *Naemacyclus* spp., *Ophiostoma novo-ulmi*, *Paracoccidioides brasiliensis*, *Penicillium expansum*, *Pestalotia rhododendri*, *Petriellidium* spp., *Pezicula* spp., *Phialophora gregata*, *Phyllachora pomigena*, *Phymatotrichum omnivora*, *Physalospora abdita*, *Plectosporium tabacinum*, *Polyscytalum pustulans*, *Pseudopeziza medicaginis*, *Pyrenopeziza brassicae*, *Ramulispora sorghi*, *Rhabdocline pseudotsugae*, *Rhynchosporium secalis*, *Sacrocladium oryzae*, *Scedosporium* spp., *Schizothyrium pomi*, *Sclerotinia sclerotiorum*, *Sclerotinia minor*, *Sclerotium* spp., *Typhula ishikariensis*, *Seimatosporium mariae*, *Lepteutypa cupressi*, *Septocytia ruborum*, *Sphaceloma perseae*, *Sporonema phacidioides*, *Stigmata palmivora*, *Tapesia yallundae*, *Taphrina bullata*, *Thielaviopsis basicola*, *Trichoseptoria fructigena*, *Zygophiala jamaicensis*; enfermedades de oídio, por ejemplo, aquellas causadas por Erysiphales tales como *Blumeria graminis*, *Erysiphe polygoni*, *Uncinula necator*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Podosphaera leucotricha*, *Podosphaera macularis*, *Golovinomyces cichoracearum*, *Leveillula taurica*, *Microsphaera diffusa*, *Oidiopsis gossypii*, *Phyllactinia guttata* y *Oidium arachidis*; mohos, por ejemplo aquellos causados por Botryosphaeriales tales como *Dothiorella aromatica*, *Diplodia seriata*, *Guignardia bidwellii*, *Botrytis cinerea*, *Botryotinia allii*, *Botryotinia fabae*, *Fusicoccum amygdali*, *Lasioidiplodia theobromae*, *Macrophoma theicola*, *Macrophoma phaseolina*, *Phyllosticta cucurbitacearum*; antracnosis, por ejemplo, aquellas causadas por Glomerelales tales como *Colletotrichum gloeosporioides*, *Colletotrichum lagenarium*, *Colletotrichum gossypii*, *Glomerella cingulata*, y *Colletotrichum graminicola*; y marchitamientos o añublos, por ejemplo, aquellos causados por Hypocreales tales como *Acremonium strictum*, *Claviceps purpurea*, *Fusarium culmorum*, *Fusarium graminearum*, *Fusarium virguliforme*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium subglutinans*, *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*, *Gerlachia nivale*, *Gibberella fujikuroi*, *Gibberella zeae*, *Gliocladium* spp., *Myrothecium verrucaria*, *Nectria ramulariae*, *Trichoderma viride*, *Trichothecium roseum* y *Verticillium theobromae*.

Basidiomicetos, que incluyen tizones, por ejemplo, los provocados por *Ustilaginales* tales como *Ustilago virens*, *Ustilago nuda*, *Ustilago tritici*, *Ustilago zeae*, royas, por ejemplo, las provocadas por *Pucciniales* tales como *Cerotelium fici*, *Chrysomyxa arctostaphyli*, *Coleosporium ipomoeae*, *Hemileia vastatrix*, *Puccinia arachidis*, *Puccinia cacabata*, *Puccinia graminis*, *Puccinia recondita*, *Puccinia sorghi*, *Puccinia hordei*, *Puccinia striiformis* f.sp. *Hordei*, *Puccinia striiformis* f.sp. *Secalis*, *Pucciniastrum coryli* o *Uredinales* tales como *Cronartium ribicola*, *Gymnosporangium juniper-viginianae*, *Melampsora medusae*, *Phakopsora pachyrhizi*, *Phragmidium mucronatum*, *Physopella ampeloidis*, *Tranzschelia discolor* y *Uromyces viciae-fabae*; y otras royas y enfermedades tales como las provocadas por *Cryptococcus* spp., *Exobasidium vexans*, *Marasmiellus inoderma*, *Mycena* spp., *Sphacelotheca reiliana*, *Typhula ishikariensis*, *Urocystis agropyri*, *Uromyces perplexans*, *Corticium invisum*, *Laetisaria fuciformis*, *Waitea circinata*, *Rhizoctonia solani*, *Thanetophorus cucurmeris*, *Entyloma dahliae*, *Entylomella microspora*, *Neovossia molinae* y *Tilletia caries*.

Blastocladiomicetos tales como *Physoderma maydis*.

Mucoromicetos tales como *Choanephora cucurbitarum*; *Mucor* spp.; *Rhizopus arrhizus*,

así como también enfermedades causadas por otras especies y géneros estrechamente relacionados con los enumerados anteriormente.

Además de su actividad fungicida, los compuestos y las composiciones que los comprenden también pueden presentar actividad contra bacterias tales como *Erwinia amylovora*, *Erwinia caratovora*, *Xanthomonas campestris*, *Pseudomonas syringae*, *Streptomyces scabies* y otras especies relacionadas, así como también ciertos protozoos.

Dentro del alcance de la presente divulgación, los cultivos diana y/o plantas útiles que se han de proteger comprenden normalmente cultivos perennes y anuales tales como plantas de bayas, por ejemplo, moras, arándanos azules, zarzamoras, arándanos rojos y frutillas; cereales, por ejemplo, cebada, maíz, mijo, avena, arroz, centeno, sorgo,

triticale y trigo; plantas que producen fibra, por ejemplo, algodón, lino, cáñamo, yute y sisal; cultivos de campo, por ejemplo, azúcar y remolacha forrajera, café, lúpulos, mostaza, colza oleaginosa (canola), amapola, caña de azúcar, girasol, té y tabaco; árboles frutales, por ejemplo, los que producen manzana, damasco, palta, plátano, cereza, cítricos, nectarina, durazno, pera y ciruela; pastos, por ejemplo, grama común, pasto azul, agróstide, *Eremochloa ophiuroides*, festuca, *Lolium*, pasto de San Agustín y pasto Zoysia; hierbas tales como albahaca, borraja, cebolletas, cilantro, lavanda, apio de monte, menta, orégano, perejil, romero, salvia y tomillo; legumbres, por ejemplo, porotos, lentejas, arvejas y soja; frutos secos, por ejemplo, almendra, anacardo, cacahuete, avellana, maní, pacana, pistacho y nuez; palmeras, por ejemplo, palmera oleaginosa; plantas ornamentales, por ejemplo, flores, arbustos y árboles; otros árboles, por ejemplo, de cacao, coco, oliva y caucho; hortalizas, por ejemplo, espárragos, berenjena, brócoli, col, zanahoria, pepino, ajo, lechuga, tuétano, melón, quingombó, cebolla, pimienta, papa, calabaza, ruibarbo, espinaca y tomate; y vides, por ejemplo, uvas.

Las plantas útiles y/o cultivos diana de acuerdo con la divulgación incluyen variedades convencionales, así como también variedades mejoradas o modificadas genéticamente tales como, por ejemplo, variedades resistentes a insectos (p. ej., variedades Bt. y VIP), así como también resistentes a enfermedades, tolerantes a herbicidas (p. ej., variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®) y tolerantes a nematodos. A modo de ejemplo, las variedades de cultivos mejoradas o modificadas genéticamente adecuadas incluyen las variedades del algodón Stoneville 5599BR y Stoneville 4892BR.

Se debe sobreentender que la expresión "plantas útiles" y/o "cultivos diana" también incluye las plantas útiles que se han modificado para que sean tolerantes a herbicidas, tales como bromoxinilo, o a clases de herbicidas (tales como, por ejemplo, inhibidores de HPPS, inhibidores de ALS, por ejemplo, primisulfurón, prosulfurón y trifloxisulfurón, inhibidores de EPSPS (5-enolpirovil-shikimato-3-fosfato sintasa), inhibidores de GS (glutamina sintetasa) o inhibidores de PPO (protoporfirinógeno-oxidasa)) como resultado de métodos convencionales de cultivo selectivo o de ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que ha sido modificado para que sea tolerante a imidazolinonas, p. ej., imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo selectivo (mutagénesis) es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que han sido modificados para que sean tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen las variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato comercializadas con los nombres comerciales RoundupReady®, Herculex I® y LibertyLink®.

También se debe sobreentender que la expresión "plantas útiles" y/o "cultivos diana" incluye aquellos que son resistentes por naturaleza o se han modificado para que sean resistentes a insectos dañinos. Esto incluye plantas que han sido transformadas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, por ejemplo, para que sean capaces de sintetizar una o más toxinas que actúan selectivamente tales como, por ejemplo, las conocidas que proceden de bacterias productoras de toxinas. Los ejemplos de toxinas que pueden ser expresadas incluyen δ -endotoxinas, proteínas insecticidas vegetativas (Vip), proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nematodos, y toxinas producidas por escorpiones, arácnidos, avispas y hongos. Un ejemplo de un cultivo que ha sido modificado para que exprese la toxina de *Bacillus thuringiensis* es el maíz Bt KnockOut® (Syngenta Seeds). Un ejemplo de un cultivo que comprende más de un gen que codifica resistencia a insecticidas y que expresa de este modo más de una toxina es VipCot® (Syngenta Seeds). Los cultivos o el material seminal de estos también pueden ser resistentes a múltiples tipos de plagas (los denominados eventos transgénicos apilados cuando se crean mediante modificación genética). Por ejemplo, una planta puede tener la capacidad de expresar una proteína insecticida a la vez que es tolerante a herbicidas, por ejemplo, Herculex I® (Dow AgroSciences, Pioneer Hi-Bred International).

Se debe sobreentender que la expresión "plantas útiles" y/o "cultivos diana" también incluye las plantas útiles que se han transformado utilizando técnicas de ADN recombinante, las cuales son capaces de sintetizar sustancias antipatógenas con una acción selectiva tales como, por ejemplo, las denominadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (PRP, remítase, p. ej., a EP-A-0 392 225). Algunos ejemplos de estas sustancias antipatógenas y de plantas transgénicas capaces de sintetizar estas sustancias antipatógenas se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 392 225, WO 95/33818 y EP-A-0 353 191. Generalmente, los expertos en la técnica estarán familiarizados con los métodos de producción de este tipo de plantas transgénicas y estos se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente.

Las toxinas que pueden ser expresadas por plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, proteínas insecticidas de *Bacillus cereus* o *Bacillus popilliae*; o proteínas insecticidas de *Bacillus thuringiensis* tales como δ -endotoxinas, p. ej., Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 o Cry9C, o proteínas insecticidas vegetativas (Vip), p. ej., Vip1, Vip2, Vip3 o Vip3A; o proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nematodos, por ejemplo, *Photorhabdus* spp. o *Xenorhabdus* spp., tales como *Photorhabdus luminescens*, *Xenorhabdus nematophilus*; toxinas producidas por animales tales como toxinas de escorpiones, toxinas de arácnidos, toxinas de avispas y otras neurotoxinas específicas de insectos; toxinas producidas por hongos tales como toxinas de estreptomicetos, lectinas de plantas tales como lectinas de arvejas, lectinas de cebada o lectinas de la campanilla de invierno; aglutininas; inhibidores de proteinasas tales como inhibidores de la tripsina, inhibidores de la serín proteasa, inhibidores de la patatina, cistatina, papaína; proteínas que desactivan ribosomas (RIP, por sus siglas en inglés) tales como ricina, RIP del maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas que participan en el metabolismo de esteroides tales como 3-hidroxiesteroxidasa, ecadiesteroide-UDP-glucosiltransferasa, colesterol-oxidasas, inhibidores de la ecdisona, HMG-CoA-reductasa,

bloqueadores de los canales iónicos tales como los bloqueadores de los canales de sodio o calcio, esterasa de la hormona juvenil, receptores de hormonas diuréticas, estilbeno sintasa, bibencilo sintasa, quitinasas y glucanasas.

Además, en el contexto de la presente divulgación, se sobreentenderá que las δ -endotoxinas son, por ejemplo, Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1 o Cry9C, o proteínas insecticidas vegetativas (Vip), por ejemplo, Vip1, Vip2, Vip3 o Vip3A, expresamente también toxinas híbridas, toxinas truncadas y toxinas modificadas. Las toxinas híbridas se producen por recombinación mediante una combinación nueva de diferentes dominios de estas proteínas (remítase, por ejemplo, al documento WO 02/15701). Las toxinas truncadas, por ejemplo, una toxina Cry1Ab truncada, son conocidas. En el caso de las toxinas modificadas, se reemplaza uno o más aminoácidos de la toxina de origen natural. En estos reemplazos de aminoácidos, se insertan preferentemente en la toxina secuencias de reconocimiento de proteasas no naturales, tales como, por ejemplo, en el caso de Cry3A055, se inserta una secuencia de reconocimiento de la catepsina G en una toxina Cry3A (remítase al documento WO03/018810).

Se describen más ejemplos de tales toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas en, por ejemplo, los documentos EP-A-0 374 753, WO93/07278, WO95/34656, EP-A-0 427 529, EP-A-451 878 y WO03/052073.

Los procesos para preparar estas plantas transgénicas son generalmente conocidos por los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas previamente. Los ácidos desoxirribonucleicos de tipo CryI y su preparación se describen, por ejemplo, en WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 y WO 90/13651.

La toxina contenida en las plantas transgénicas les confiere tolerancia a insectos dañinos. Estos insectos pueden pertenecer a cualquier grupo taxonómico de insectos, pero de forma habitual pertenecen especialmente al grupo de los escarabajos (coleópteros), insectos con dos alas (dípteros) y mariposas (lepidópteros).

Se conocen plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican la resistencia a un insecticida y expresan una o más toxinas, y algunas de ellas se pueden adquirir de proveedores comerciales. Algunos ejemplos de estas plantas son: YieldGard® (variedad del maíz que expresa una toxina Cry1Ab); YieldGard Rootworm® (variedad del maíz que expresa una toxina Cry3Bb1); YieldGard Plus® (variedad del maíz que expresa una toxina Cry1Ab y una toxina Cry3Bb1); Starlink® (variedad del maíz que expresa una toxina Cry9C); Herculex I® (variedad del maíz que expresa una toxina Cry1Fa2 y la enzima fosfotricina-*N*-acetiltransferasa (PAT, por sus siglas en inglés) para obtener tolerancia al herbicida glufosinato de amonio); NuCOTN 33B® (variedad del algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard I® (variedad del algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard II® (variedad del algodón que expresa una toxina Cry1Ac y una toxina Cry2Ab); VipCot® (variedad del algodón que expresa una toxina Vip3A y una toxina Cry1Ab); NewLeaf® (variedad de la papa que expresa una toxina Cry3A); NatureGard®, Agrisure® GT Advantage (rasgo tolerante al glifosato GA21), Agrisure® CB Advantage (rasgo del gusano barrenador del maíz (CB, por sus siglas en inglés) Bt11) y Protecta®.

Otros ejemplos de este tipo de cultivos transgénicos son los siguientes:

1. **Maíz Bt11** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Consiste en *Zea mays* que se ha modificado genéticamente para que sea resistente al ataque del gusano barrenador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) mediante la expresión transgénica de una toxina Cry1Ab truncada. El maíz Bt11 también expresa transgénicamente la enzima PAT para obtener tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

2. **Maíz Bt176** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Consiste en *Zea mays* que se ha modificado genéticamente para que sea resistente al ataque del gusano barrenador del maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) mediante la expresión transgénica de una toxina Cry1Ab. El maíz Bt176 también expresa transgénicamente la enzima PAT para obtener tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

3. **Maíz MIR604** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Consiste en maíz que se ha modificado para que sea resistente a insectos mediante la expresión transgénica de una toxina Cry3A modificada. Esta toxina es Cry3A055 modificada mediante la inserción de una secuencia de reconocimiento de la proteasa catepsina G. La preparación de estas plantas de maíz transgénicas se describe en el documento WO 03/018810.

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

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

6. **Maíz 1507** de Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Bruselas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. Consiste en maíz modificado genéticamente para que exprese la proteína Cry1F, con el fin de obtener

resistencia a ciertos insectos lepidópteros, y para que exprese la proteína PAT, con el fin de obtener tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

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

10 El término "emplazamiento", tal como se utiliza en la presente, se refiere a campos en o sobre los cuales crecen las plantas, o donde se siembran semillas de plantas cultivadas o donde se colocarán semillas en el suelo. Este término incluye el suelo, las semillas y las plántulas, así como también la vegetación establecida.

El término "plantas" se refiere a todas las partes físicas de una planta, incluidas las semillas, plántulas, briznas, raíces, tubérculos, tallos, espigas, follaje y frutos.

15 Se sobreentenderá que la expresión "material de propagación vegetal" se refiere a partes generativas de la planta, tales como las semillas, las cuales se pueden emplear para la multiplicación de esta última, y a material vegetativo, tal como esquejes o tubérculos, por ejemplo, papas. Se pueden mencionar, por ejemplo, semillas (en el sentido estricto), raíces, frutos, tubérculos, bulbos, rizomas y partes de plantas. También se pueden mencionar plantas germinadas y plantas jóvenes que se van a trasplantar después de que germinen o después de que emerjan del suelo. Estas plantas jóvenes se pueden proteger antes de trasplantarlas mediante un tratamiento total o parcial de inmersión. Preferentemente, se sobreentenderá que el "material de propagación vegetal" se refiere a las semillas.

Los agentes pesticidas mencionados en la presente utilizando su nombre común se describen, por ejemplo, en "The Pesticide Manual", 15.^a Ed., Consejo Británico para la Protección de Cultivos, 2009.

25 Los compuestos de fórmula I se pueden emplear en una forma no modificada o, preferentemente, junto con adyuvantes empleados convencionalmente en el campo de la formulación. Con este fin, se pueden formular convenientemente de una forma conocida para obtener concentrados emulsionables, pastas que se pueden aplicar como recubrimiento, soluciones o suspensiones diluibles o que se pueden pulverizar directamente, emulsiones diluidas, polvos humectables, polvos solubles, polvos finos, materiales granulados y también encapsulaciones, p. ej., en sustancias poliméricas. Al igual que para el tipo de composiciones, los métodos de aplicación, tales como pulverización, atomización, espolvoreo, dispersión, recubrimiento o vertido, se seleccionan de acuerdo con los objetivos deseados y las circunstancias particulares. Las composiciones también pueden contener otros adyuvantes tales como estabilizantes, antiespumantes, reguladores de la viscosidad, aglutinantes o adherentes, así como fertilizantes, dadores de micronutrientes u otras formulaciones para obtener efectos especiales.

35 Los adyuvantes y portadores adecuados, p. ej., para uso agrícola, pueden ser sólidos o líquidos y son sustancias útiles en la tecnología de la formulación, p. ej., sustancias minerales naturales o regeneradas, disolventes, dispersantes, agentes humectantes, adherentes, espesantes, aglutinantes o fertilizantes. Estos portadores se describen, por ejemplo, en el documento WO 97/33890.

40 Los concentrados en suspensión son formulaciones acuosas en las que se suspenden partículas sólidas finamente divididas del compuesto activo. Estas formulaciones incluyen agentes antisedimentación y agentes dispersantes y pueden incluir, además, un agente humectante para mejorar la actividad, así como también un antiespumante y un inhibidor del crecimiento cristalino. Cuando se utilizan, estos concentrados se diluyen en agua y se aplican normalmente como un aerosol a la zona que se desee tratar. La cantidad de ingrediente activo puede variar entre un 0.5% y un 95% del concentrado.

45 Los polvos humectables se presentan en forma de partículas finamente divididas que se dispersan fácilmente en agua u otros portadores líquidos. Las partículas contienen el principio activo retenido en una matriz sólida. Las matrices sólidas típicas incluyen tierra de fuller, arcillas caolínicas, sílices y otros sólidos orgánicos o inorgánicos fácilmente humectables. Los polvos humectables normalmente contienen de un 5% a un 95% del principio activo más una pequeña cantidad del agente humectante, dispersante o emulsionante.

50 Los concentrados emulsionables son composiciones líquidas homogéneas dispersables en agua u otro líquido, y pueden constar únicamente del compuesto activo con un agente emulsionante líquido o sólido, o también pueden contener un portador líquido, tal como xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforona y otros disolventes orgánicos no volátiles. Cuando se utilizan, estos concentrados se dispersan en agua u otro líquido y se aplican normalmente como un aerosol a la zona que se desee tratar. La cantidad de ingrediente activo puede variar entre un 0.5% y un 95% del concentrado.

55 Las formulaciones granulares incluyen tanto extrudados como partículas relativamente gruesas y se aplican comúnmente sin dilución al área en la que se requiere el tratamiento. Los portadores típicos para las formulaciones granulares incluyen arena, tierra de fuller, arcilla atapulgítica, arcillas bentoníticas, arcilla montmorillonítica, vermiculita,

perlita, carbonato de calcio, ladrillo, pumita, pirofilita, caolín, dolomita, escayola, harina de madera, mazorcas de maíz molidas, cáscaras de maní molidas, azúcares, cloruro de sodio, sulfato de sodio, silicato de sodio, borato de sodio, magnesia, mica, óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de antimonio, criolita, yeso, diatomita, sulfato de calcio y otros materiales orgánicos o inorgánicos que absorben o pueden recubrirse con el compuesto activo. Las formulaciones granulares normalmente contienen de un 5% a un 25% de principios activos que pueden incluir agentes tensioactivos tales como naftas aromáticas pesadas, queroseno y otras fracciones de petróleo o aceites vegetales; y/o adhesivos tales como dextrinas, pegamento o resinas sintéticas.

Los polvos finos son mezclas no aglomeradas del principio activo con sólidos finamente divididos tales como talco, arcillas, harinas y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan como agentes dispersantes y portadores.

Las microcápsulas son normalmente microgotas o gránulos del principio activo envueltos en una carcasa porosa inerte que permite la salida del material envuelto hacia su entorno en tasas controladas. Las microgotas encapsuladas tienen normalmente de 1 a 50 micrómetros de diámetro. El líquido envuelto normalmente constituye entre un 50 y un 95% del peso de la cápsula y puede incluir disolvente además del compuesto activo. Los gránulos encapsulados son generalmente gránulos porosos con membranas porosas que sellan las aberturas de los poros de los gránulos, de este modo se retienen las especies activas en forma líquida dentro de los poros de los gránulos. Los gránulos tienen normalmente un diámetro de 1 milímetro a 1 centímetro y, preferentemente, de 1 a 2 milímetros de diámetro. Los gránulos se forman por extrusión, aglomeración o perlado, o son de origen natural. Los ejemplos de tales materiales son vermiculita, arcilla sinterizada, caolín, arcilla atapulgítica, serrín y carbón granular. Los materiales de la membrana o la carcasa incluyen cauchos naturales y sintéticos, materiales celulósicos, copolímeros de estireno-butadieno, poliácridonitrilos, poliácridatos, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretanos y xantatos de almidón.

Otras formulaciones útiles para aplicaciones agroquímicas incluyen simples soluciones del principio activo en un disolvente en el que sea completamente soluble para la concentración deseada, tal como acetona, naftalenos alquilados, xileno y otros disolventes orgánicos. Se pueden utilizar también pulverizadores presurizados, en los que el principio activo se dispersa de forma finamente dividida como resultado de la vaporización de un portador del disolvente dispersante de bajo punto de ebullición.

Los expertos en la técnica estarán familiarizados con los adyuvantes y portadores agrícolas adecuados que son útiles para formular las composiciones de la fórmula I en los tipos de formulaciones descritos anteriormente.

Los portadores líquidos que pueden emplearse incluyen, por ejemplo, agua, tolueno, xileno, nafta de petróleo, aceite de cultivos, acetona, cetona etil metílica, ciclohexanona, anhídrido acético, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, acetatos de alquilo, diacetonalcohol, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, *p*-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, éter butil dietilenglicólico, éter etil dietilenglicólico, éter dietilenglicol metílico, *N,N*-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, éter metil dipropilenglicólico, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidinona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, etilenglicol, éter butil etilenglicólico, éter etilenglicol metílico, gamma-butirolactona, glicerol, diacetato de glicerol, monoacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, isobornil acetato, isooctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxi-propanol, cetona isoamil metílica, cetona isobutil metílica, laurato de metilo, octanoato de metilo, oleato de metilo, cloruro de metileno, *m*-xileno, *n*-hexano, *n*-octilamina, ácido octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, *o*-xileno, fenol, polietilenglicol (PEG400), ácido propiónico, propilenglicol, éter monometil propilenglicólico, *p*-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, metanol, etanol, isopropanol y alcoholes de peso molecular elevado tales como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etc., etilenglicol, propilenglicol, glicerina y *N*-metil-2-pirrolidinona. Generalmente el portador elegido para la dilución de los concentrados es agua.

Los portadores sólidos adecuados incluyen, por ejemplo, talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice, arcilla de atapulgita, kieselguhr, tiza, tierra de diatomeas, cal, carbonato de calcio, arcilla de bentonita, tierra de batán, cáscaras de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, pumita, harina de madera, harina de la cáscara de la nuez y lignina.

Se emplea convenientemente una amplia gama de agentes tensioactivos tanto en dichas composiciones líquidas como sólidas, especialmente en las diseñadas para ser diluidas con un portador antes de su aplicación. Estos agentes, cuando se utilizan, normalmente comprenden entre un 0.1% y un 15% en peso de la formulación. Estos pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica, no iónica o polimérica y se pueden emplear como agentes emulsionantes, agentes humectantes, agentes de suspensión o con otros fines. Los agentes tensioactivos habituales incluyen sales de alquilsulfatos tales como laurilsulfato de dietanolammonio; sales de alquilarilsulfonatos tales como dodecilsulfonatos de calcio; productos de la adición de alquilfenol y óxido de alquileo, tales como nonilfenol etoxilado C₁₈; productos de la adición de alcohol y óxido de alquileo, tales como alcohol tridecílico etoxilado C₁₆; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonato, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales sulfosuccinato, tales como sulfosuccinato sódico de di(2-etilhexilo); ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamonio; ésteres

polietilenglicólicos de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres fosfato mono- y dialquílico.

5 Otros adyuvantes utilizados comúnmente en composiciones agrícolas incluyen inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes de suspensión, modificadores de las microgotas de los aerosoles, pigmentos, antioxidantes, agentes espumantes, agentes antiespumantes, agentes bloqueadores de la luz, agentes compatibilizantes, agentes antiespumantes, agentes secuestrantes, tampones y agentes neutralizantes, inhibidores de la corrosión, tintes, odorizantes, agentes de dispersión, potenciadores de la penetración, micronutrientes, emolientes, lubricantes y agentes de adhesivos.

10 Asimismo, pueden combinarse otros ingredientes o composiciones adicionales activos como biocidas con las composiciones de fórmula I y utilizarse en los métodos divulgados y aplicarse simultánea o secuencialmente con las composiciones de fórmula I. Cuando se aplican simultáneamente, estos ingredientes activos adicionales pueden formularse junto con las composiciones o mezclarse, por ejemplo, en el tanque de pulverización. Estos ingredientes adicionales activos como biocidas pueden ser fungicidas, herbicidas, insecticidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas y/o reguladores del crecimiento de plantas.

15 Asimismo, las composiciones también pueden aplicarse con uno o más inductores de resistencia adquirida sistémicamente (inductores "SAR"). Los inductores SAR son conocidos y se describen en, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N.º US 6 919 298 e incluyen, por ejemplo, salicilatos y el inductor SAR comercializado acibenzolar-S-metilo.

20 Los compuestos de fórmula I se utilizan normalmente en forma de composiciones y se pueden aplicar al área de cultivo o a la planta que se desee tratar, simultánea o sucesivamente, con otros compuestos. Estos otros compuestos pueden ser, p. ej., fertilizantes o dadores de micronutrientes u otros preparados que fomenten el crecimiento de las plantas. También pueden ser herbicidas selectivos o herbicidas no selectivos, así como insecticidas, fungicidas, bactericidas, nematocidas, molusquicidas o mezclas de varios de estos preparados, si se desea junto con otros portadores, surfactantes o adyuvantes que faciliten la aplicación empleados habitualmente en el campo de la formulación.

25 Los compuestos de fórmula I se pueden utilizar en forma de composiciones (fungicidas) para el control o la protección contra microorganismos fitopatógenos, que comprenden como principio activo al menos un compuesto de fórmula I o al menos un compuesto individual preferido como los definidos anteriormente, en forma libre o en forma salina útil desde un punto de vista agroquímico, y al menos uno de los adyuvantes mencionados anteriormente.

30 Por lo tanto, la invención proporciona intermedios de una composición de fórmula I, preferentemente una composición fungicida, que comprende al menos un compuesto de fórmula I, un portador aceptable en agricultura y opcionalmente un adyuvante. Un portador agrícola aceptable es, por ejemplo, un portador que sea adecuado para el uso agrícola. Los portadores agrícolas son muy conocidos en la técnica. Preferentemente, dicha composición puede comprender al menos uno o más compuestos activos como pesticidas, por ejemplo, un principio activo fungicida adicional además del compuesto de fórmula I.

35 El compuesto de fórmula (I) puede ser el único principio activo de una composición o puede estar mezclado con uno o más principios activos adicionales tales como un pesticida, fungicida, sinergista, herbicida o regulador del crecimiento vegetal, cuando proceda. En algunos casos, un principio activo adicional puede producir actividades sinérgicas inesperadas.

40 Los ejemplos de principios activos adicionales adecuados incluyen los siguientes: fungicidas aminoácidos acíclicos, fungicidas alifáticos nitrogenados, fungicidas de tipo amida, fungicidas de tipo anilida, fungicidas antibióticos, fungicidas aromáticos, fungicidas que contienen arsénico, fungicidas de tipo cetona aril fenilica, fungicidas de tipo benzamida, fungicidas de tipo benzanilida, fungicidas de tipo bencimidazol, fungicidas de tipo benzotiazol, fungicidas botánicos, fungicidas difenólicos con puente, fungicidas de tipo carbamato, fungicidas de tipo carbanilato, fungicidas de tipo conazol, fungicidas que contienen cobre, fungicidas de tipo dicarboximida, fungicidas de tipo dinitrofenol, fungicidas de tipo ditiocarbamato, fungicidas de tipo ditiolano, fungicidas de tipo furamida, fungicidas de tipo furanilida, fungicidas de tipo hidrazida, fungicidas de tipo imidazol, fungicidas que contienen mercurio, fungicidas morfolínicos, fungicidas organofosforados, fungicidas de organoestaño, fungicidas de tipo oxatiino, fungicidas de tipo oxazol, fungicidas de tipo fenilsulfamida, fungicidas de tipo polisulfuro, fungicidas de tipo pirazol, fungicidas de tipo piridina, fungicidas de tipo pirimidina, fungicidas de tipo pirrol, fungicidas de tipo amonio cuaternario, fungicidas de tipo quinolina, fungicidas de tipo quinona, fungicidas de tipo quinoxalina, fungicidas de tipo estrobilurina, fungicidas de tipo sulfonanilida, fungicidas de tipo tiadiazol, fungicidas de tipo tiazol, fungicidas de tipo tiazolidina, fungicidas de tipo tiocarbamato, fungicidas de tipo tiofeno, fungicidas de tipo triazina, fungicidas de tipo triazol, fungicidas de tipo triazolopirimidina, fungicidas de tipo urea, fungicidas de tipo valinamida y fungicidas que contienen zinc.

55 Los ejemplos de principios activos adicionales adecuados también incluyen los siguientes: ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (9-diclorometileno-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il)-amida, metoxi-[1-metil-2-(2,4,6-triclorofenil)etil]amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico, (2-diclorometileno-3-etil-1-metilindan-4-il)amida del ácido 1-metil-3-difluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (1072957-71-1), (4'-metilsulfanilbifenil-2-il)amida del ácido 1-metil-3-difluorometil-1*H*-pirazol-4-carboxílico, [2-(2,4-diclorofenil)-2-metoxi-1-metiletil]amida del

ácido 1-metil-3-difluorometil-4-*H*-pirazol-4-carboxílico, (5-cloro-2,4-dimetilpiridin-3-il)-(2,3,4-trimetoxi-6-metilfenil)metanona, (5-bromo-4-cloro-2-metoxipiridin-3-il)-(2,3,4-trimetoxi-6-metilfenil)metanona, 2-{2-[(*E*)-3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-prop-2-en-(*E*)-ilidenoaminoximetil]fenil}-2-[(*Z*)-metoxiimino]-*N*-metilacetamida, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, (*E*)-*N*-metil-2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxiiminoacetamida, 4-bromo-2-ciano-*N*, *N*-dimetil-6-trifluorometilbencimidazol-1-sulfonamida, *a*-[*N*-(3-cloro-2,6-xilil)-2-metoxiacetamido]-*y*-butirolactona, 4-cloro-2-ciano-*N*-dimetil-5-*p*-tolilimidazol-1-sulfonamida, *N*-alil-4,5,-dimetil-2-trimetilsililtiofeno-3-carboxamida, *N*-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxi)propionamida, *N*-(2-metoxi-5-piridil)ciclopropanocarboxamida, (+,-)-*cis*-1-(4-clorofenil)-2-(1-*H*,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, 2-(1-*tert*-butil)-1-(2-clorofenil)-3-(1,2,4-triazol-1-il)-propan-2-ol, 2',6'-dibromo-2-metil-4-trifluorometoxi-4'-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxanilida, 1-imidazolil-1-(4'-clorofenoxi)-3,3-dimetilbutan-2-ona, (*E*)-2-[2-[6-(2-cianofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil]3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[6-(2-tioamidofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[6-(2-fluorofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[6-(2,6-difluorofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[3-(pirimidin-2-iloxi)fenoxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[3-(5-metilpirimidin-2-iloxi)fenoxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[3-(fenilsulfoniloxi)fenoxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[3-(4-nitrofenoxi)fenoxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[3-(3-cianofenoxi)fenoxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-(3,5-dimetilbenzoi)pirrol-1-il]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-(3-metoxifenoxi)fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-(2-feniletén-1-il)fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-(3,5-diclorofenoxi)piridin-3-il]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-(2-(3-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenoxi)fenil)-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-(2-[3-(alfa-hidroxibencil)fenoxi]fenil)-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-(2-(4-fenoxipiridin-2-iloxi)fenil)-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-(3-*n*-propiloxifenoxi)fenil]3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-(3-isopropiloxifenoxi)fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[3-(2-fluorofenoxi)fenoxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-(3-etoxifenoxi)fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-(4-*tert*-butilpiridin-2-iloxi)fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[3-(3-cianofenoxi)fenoxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[(3-metilpiridin-2-iloximetil)fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[6-(2-metilfenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-(5-bromopiridin-2-iloximetil)fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-(3-(3-yodopiridin-2-iloxi)fenoxi)fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[6-(2-cloropiridin-3-iloxi)pirimidin-4-iloxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*),(*E*)-2-[2-(5,6-dimetilpirazin-2-ilmetiloximinometil)fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-[6-(6-metilpiridin-2-iloxi)pirimidin-4-iloxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*),(*E*)-2-[2-(3-metoxifenil)metiloximinometil]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*)-2-[2-(6-(2-azidofenoxi)pirimidin-4-iloxi]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*),(*E*)-2-[2-[6-fenilpirimidin-4-il)metiloximinometil]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*),(*E*)-2-[2-(4-clorofenil)metiloximinometil]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, (*E*),(*E*)-2-[2-[(3-nitrofenil)metiloximinometil]fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, 3-cloro-7-(2-aza-2,7,7-trimetil-oct-3-en-5-ina), 2,6-dicloro-*N*-(4-trifluorometilbencil)benzamida, alcohol 3-yodo-2-propinílico, 4-clorofenil-3-yodopropargilformal, etilcarbamato de 3-bromo-2,3-di-yodo-2-propenilo, alcohol 2,3,3-triyodoalílico, alcohol 3-bromo-2,3-di-yodo-2-propenílico, *n*-butilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, *n*-hexilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, ciclohexilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo, fenilcarbamato de 3-yodo-2-propinilo; derivados de fenol, tales como tribromofenol, tetraclorofenol, 3-metil-4-clorofenol, 3,5-dimetil-4-clorofenol, fenoxietanol, diclorofeno, *o*-fenilfenol, *m*-fenilfenol, *p*-fenilfenol, 2-bencil-4-clorofenol, 5-hidroxi-2(5*H*)-furanona; 4,5-dicloroditiazolinona, 4,5-benzoditiazolinona, 4,5-trimetilenoditiazolinona, 4,5-dicloro-(3*H*)-1,2-ditiol-3-ona, 3,5-dimetiltetrahidro-1,3,5-tiadiazino-2-tiona, cloruro de *N*-(2-*p*-clorobenzoiletil)hexaminio, acibenzolar, acipetacs, alanicarb, albendazol, aldimorf, alicina, alcohol alílico, ametotradina, amisulbrom, amobam, ampropilfós, anilazina, asomato, aureofungina, azaconazol, azafendina, azitiram, azoxistrobina, polisulfuro de bario, benalaxilo, benalaxilo-M, benodanilo, benomilo, benquinox, bentalarón, bentiavalicarb, bentiazol, cloruro de benzalconio, benzamacril, benzamorf, ácido benzohydroxámico, berberina, betoxazina, biloxazol, binapacril, bifenilo, biteranol, bitionol, bixafeno, blastidina-S, boscalida, bromotalonilo, bromuconazol, bupirimate, butiobato, butilamina, polisulfuro de calcio, captafol, captano, carbamorf, carbendazim, clorhidrato de carbendazim, carboxina, carpropamida, carvona, CGA41396, CGA41397, quinometionato, quitosano, clobentiazona, cloraniformetano, cloranilo, clorfenazol, cloroneb, cloropicrina, clorotalonilo, clorozolinato, clozolinato, climbazol, clotrimazol, clozilacon, compuestos que contienen cobre tales como acetato de cobre, carbonato de cobre, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, silicato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre, cromato de cobre y zinc y caldo bordelés, cresol, cufraneb, cuprobam, óxido cuproso, ciazofamid, ciclafuramida, cicloheximida, ciclohexanilo, cimoxanilo, cipendazol, ciproconazol, ciprodinil, dazomet, debacarb, decafentina, ácido deshidroacético, 1,1'-dióxido del disulfuro de di-2-piridilo, diclofluanida, diclomezina, diclona, diclorano, diclorofeno, diclozolina, diclobutrazol, diclocimet, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat, diflumetorim, tiofosfato de *O*, *O*-diisopropyl-*S*-bencilo, dimefluazol, dimetaclona, dimetconazol, dimethomorf, dimetirimol, diniconazol, diniconazol-M, dinobutón, dinocap, dinotón, dinopentón, dinosulfón, dinoterbón, difenilamina, dipiritiona, disulfiram, ditalimfós, ditanona, ditioéter, cloruro de dodecildimetilamonio, dodemorf, dodicina, dodina, doguadina, drazoxolona, edifenfós, enestroburina, epoxiconazol, etaconazol, etem, etaboxam, etirimol, etoxiquina, etillicina, (*Z*)-*N*-bencil-*N*[(metil(metiltilioetilidenoaminoxicarbonil)amino)tio]-β-alaninato de etilo, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenaminosulf, fenapanilo, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenitropano, fenoxanilo, fempiclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, fempirazamina, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, flumetover, flumorf, flupicolida, fluopiram, fluoroimida, fluotrimazol, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutanilo, flutolanilo, flutriafol, fluxaproxad, folpet, formaldehído, fosetilo, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, furcarbanilo, furconazol, furfural, furmeciclox, furofanato, gliodina, griseofulvina, guazatina, halacrinato, hexaclorobenceno, hexaclorobutadieno, hexaclorofeno, hexaconazol, hexiltiofós, hidrargafeno, hidroxiiisoxazol, himexazol, imazalilo, sulfato de imazalilo, imibenconazol, iminocadina, triacetato de iminocadina, inezina, yodocarb, ipconazol, iprobenfós, iprodiona, iprovalicarb, carbamato de butilo e isopropanilo, isoprotiolano, isopirazam, isotianilo,

isovalerona, izopamfós, kasugamicina, kresoxim-metilo, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, mandipropamida, maneb, mebenilo, mecarbinzida, mefenoxam, mepanipirim, mepronilo, cloruro mercúrico, cloruro mercurioso, meptildinocap, metalaxilo, metalaxilo-M, metam, metazoxolona, metconazol, metasulfocarb, metfuroxam, bromuro de metilo, yoduro de metilo, isotiocianato de metilo, metiram, metiram-zinc, metominostrobina, metrafenona, metsulfovax, milneb, moroxidina, miclobutanilo, miclozolina, nabam, natamicina, neoasozina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitroestireno, nitrotal-isopropilo, nuarimol, octilnona, ofurace, compuestos organomercúricos, orisastrobina, ostol, oxadixilo, oxasulfurón, oxina-cobre, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, parinol, pefurazoato, penconazol, pencicurón, penflufeno, pentaclorofenol, pentiopirad, fenamacril, óxido de fenazina, fosdifeno, fosetil-Al, ácidos de fósforo, ftalida, picoxistrobina, piperalina, polycarbamato, polioxina D, polioxrim, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamidina, propamocarb, propiconazol, propineb, ácido propiónico, proquinazida, protiocarb, protioconazol, piracarbolid, piraclostrobina, pirametrostrobina, piraoxistrobina, pirazofós, piribencarb, piridinitrilo, pirifenox, pirimetanilo, pirofenona, piroquilona, piroxiclor, piroxifur, pirrolnitrina, compuestos de amonio cuaternario, quinacetol, quinazamida, quinconazol, quinometionato, quinoxifeno, quintoceno, rabenzazol, santonina, sedaxano, siltiofam, simeconazol, sipconazol, pentaclorofenato de sodio, solatenol, espiroxamina, estreptomina, azufre, sultropeno, tebuconazol, tebfloquina, tecloftalam, tecnaceno, tecoram, tetraconazol, tiabendazol, tiadiflúor, ticiofeno, tifluzamida, 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, tiofanato-metilo, tioquinox, tiram, tiadinilo, timibenconazol, tioximida, tolclorós-metilo, tolilfluánida, triadimefón, triadimenol, triamifós, triarimol, triazbutilo, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina, triflumazol, triforina, triflumizol, triticonazol, uniconazol, urbacida, validamicina, valifenalato, vapam, vinclozolina, zarilamida, zineb, ziram y zoxamida.

Los compuestos de fórmula I también se pueden utilizar combinados con agentes antihelmínticos. Tales agentes antihelmínticos incluyen compuestos seleccionados entre la clase de compuestos lactónicos macrocíclicos tales como derivados de ivermectina, avermectina, abamectina, emamectina, eprinomectina, doramectina, selamectina, moxidectina, nemadectina y milbemicina como los descritos en los documentos EP- 357460, EP-444964 y EP-594291. Otros agentes antihelmínticos incluyen derivados de avermectina/milbemicina semisintéticos y biosintéticos tales como los descritos en los documentos US-5015630, WO-9415944 y WO-9522552. Otros agentes antihelmínticos incluyen bencimidazoles tales como albendazol, cambendazol, fenbendazol, flubendazol, mebendazol, oxfendazol, oxiendazol, parbendazol y otros miembros de la clase. Otros agentes antihelmínticos incluyen imidazotiazoles y tetrahidropirimidinas tales como tetramisol, levamisol, pamoato de pirantel, oxantel o morantel. Otros agentes antihelmínticos incluyen fluquicidas, tales como triclabendazol y clorsulón, y cestocidas tales como praziquantel y epsiprantel.

Los compuestos de fórmula I se pueden utilizar combinados con derivados y análogos de la clase paraqueramida/marcfortina de agentes antihelmínticos así como también oxazolinas antiparasitarias tales como las descritas en los documentos US-5478855, US- 4639771 y DE-19520936.

Los compuestos de fórmula I se pueden emplear combinados con derivados y análogos de la clase general de agentes antiparasitarios dioxomorfolínicos como los descritos en el documento WO-9615121 y también con depsipéptidos antihelmínticos cíclicos activos tales como los descritos en los documentos WO-9611945, WO-9319053, WO-9325543, EP-626375, EP-382173, WO-9419334, EP-382173 y EP-503538.

Los compuestos de fórmula I se pueden emplear combinados con otros ectoparasiticidas, por ejemplo, fipronilo, piretroides, organofosfatos, reguladores del crecimiento de insectos tales como lufenurón, agonistas de la ecdisona tales como tebufenocida y similares, neonicotinoides tales como imidacloprid y similares.

Los compuestos de fórmula I se pueden utilizar combinados con alcaloides terpénicos, por ejemplo, los descritos en las Publicaciones de Solicitud de Patente Internacional con números WO95/19363 o WO04/72086, particularmente los compuestos descritos en dichos documentos.

Otros ejemplos de este tipo de compuestos biológicamente activos que se pueden emplear combinados con los compuestos de fórmula I incluyen, sin carácter limitante, los siguientes:

Organofosfatos: acefato, azametifós, azinfós etílico, azinfós metílico, bromofós, bromofós etílico, cadusafós, cloretoxifós, clorpirifós, clorfenvinfós, clormefós, demetón, demetón-S-metilo, demetón-S-metilsulfona, dialifós, diacinona, diclorvós, dicrotofós, dimetoato, disulfotón, etión, etoprofós, etrimfós, famfur, fenamifós, fenitrotión, fensulfotión, fentión, flupirazofós, fonofós, formotión, fostiazato, heptenofós, isazofós, isotioato, isoxatión, malatión, metacrifós, metamidofós, metidatión, paratión metílico, mevinfós, monocrotofós, naled, ometoato, oxidemetón metílico, paraoxona, paratión, paratión metílico, fentoato, fosadona, fosfolán, fosfocarb, fosmet, fosfamidón, forato, foxima, pirimifós, pirimifós metílico, profenofós, propafós, proetamfós, protiofós, piraclofós, piridapentión, quinalfós, sulprofós, temefós, terbufós, tebupirimfós, tetraclorvinfós, timetón, triazofós, triclorfón, vamidotión.

Carbamatos: alanicarb, aldiancarb, metilcarbamato de 2-sec-butilfenilo, benfuracarb, carbarilo, carbofurano, carbosulfán, cloetocarb, etiofencarb, fenoxicarb, fentiocarb, furatiocarb, HCN-801, isoprocarb, indoxacarb, metiocarb, metomilo, (metil)carbamato de 5-metil-*m*-cumenilbutirilo, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, triazamato, UC-51717.

Piretroides: acrinatrina, aletrina, alfametrina, (1*R*)-*cis*-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenometil)ciclopropanocarboxilato de 5-bencil-3-furilmetilo, bifentrina, beta-ciflutrina, ciflutrina, a-cipermetrina, beta-cipermetrina, bioaletrina, bioaletrina

(isómero S ciclopentílico), biorresmetrina, bifentrina, NCI-85193, cicloprotrina, cihalotrina, cititrina, cifenotrina, deltametrina, empentrina, esfenvalerato, etofenprox, fenflutrina, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, fluvalinato (isómero D), imiprotrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, permetrina, fenotrina, praletrina, piretrinas (productos naturales), resmetrina, tetrametrina, transflutrina, theta-cipermetrina, silafluofeno, t-fluvalinato, teflutrina, tralometrina, Zeta-cipermetrina.

Reguladores del crecimiento de artrópodos: a) inhibidores de la síntesis de la quitina: benzoilureas: clorfluazurón, diflubenzurón, fluazurón, flucicloxurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, teflubenzurón, triflumurón, buprofecina, diofenolano, hexitiazox, etoxazol, clorfentacina; b) antagonistas de la ecdisona: halofenocida, metoxifenocida, tebufenocida; c) juvenoides: piriproxifeno, metopreno (incluido el S-metopreno), fenoxicarb; d) inhibidores de la biosíntesis de lípidos: espiroclifeno.

Otros antiparasitarios: acequinocilo, amitraz, AKD-1022, ANS-118, azadiractina, *Bacillus thuringiensis*, bensultap, bifenazato, binapacril, bromopropilato, BTG-504, BTG-505, camfeclor, cartap, clorobencilato, clordimeform, clorfenapir, cromafenocida, clotianidina, ciromacina, diaclofeno, diafentiurón, DBI-3204, dinactina, dihidroximetildihidroxipirrolidina, dinobutón, dinocap, endosulfán, etiprol, etofenprox, fenazaquin, flumite, MTI-800, fenpiroximato, fluacirpirim, flubencimina, flubrocitrinato, flufencina, flufenprox, fluproxifeno, halofenprox, hidrametilnona, IKI-220, kanemite, NC-196, protector de nim, nidinortefurano, nitenpiram, SD-35651, WL-108477, piridario, propargita, protrifenbuta, pimetrocina, piridabeno, pirimidifeno, NC-1111, R-195, RH-0345, RH-2485, RYI-210, S-1283, S-1833, SI-8601, silafluofeno, silomadina, espinosad, tebufenpirad, tetradifón, tetranactina, tiacloprid, tiociclam, tiametoxam, tolfenpirad, triazamato, trietoxiespinosina, trinactina, verbutina, vertalec, YI-5301.

Agentes biológicos: las subespecies *aizawai* y I de I, delta endotoxina de *Bacillus thuringiensis*, baculovirus, bacterias, virus y hongos entomopatógenos.

Bactericidas: clortetraciclina, oxitetraciclina, estreptomycin.

Otros agentes biológicos: enrofloxacin, febantel, penetamato, moloxicam, cefalexina, kanamicina, pimobendano, clenbuterol, omeprazol, tiamulina, benazeprilo, piriprol, cefquinoma, florfenicol, buserelina, cefovecina, tulatromicina, ceftiofur, carprofeno, metaflumizona, praziquantel, triclabendazol.

Se prefieren las siguientes mezclas de los compuestos de fórmula I con principios activos (la abreviatura "TX" se refiere a "un compuesto seleccionado a partir del grupo constituido por los compuestos descritos en A1-A18 (anteriormente) de fórmula I"):

un adyuvante seleccionado del grupo de sustancias constituido por aceites de petróleo (nombre alternativo) (628) + TX,

un acaricida seleccionado del grupo de sustancias constituido por 1,1-bis(4-clorofenil)-2-etoxietanol (nombre de la IUPAC) (910) + TX, benenosulfonato de 2,4-diclorofenilo (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1059) + TX, 2-fluoro-N-metil-N-1-naftilacetamida (nombre de la IUPAC) (1295) + TX, sulfona 4-clorofenil fenólica (nombre de la IUPAC) (981) + TX, abamectina (1) + TX, acequinocilo (3) + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, amiditió (870) + TX, amidoflumet [CCN] + TX, amidotioato (872) + TX, amitón (875) + TX, hidrógenooxalato de amitón (875) + TX, amitraz (24) + TX, aramita (881) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, AVI 382 (código de compuesto) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX, azinfós-etilo (44) + TX, azinfós-metilo (45) + TX, azobenceno (nombre de la IUPAC) (888) + TX, azociclotina (46) + TX, azotoato (889) + TX, benomilo (62) + TX, benoxafós (nombre alternativo) [CCN] + TX, benzoximato (71) + TX, benzoato de bencilo (nombre de la IUPAC) [CCN] + TX, bifenazato (74) + TX, bifentrina (76) + TX, binapacril (907) + TX, brofenvalerato (nombre alternativo) + TX, bromocicleno (918) + TX, bromofós (920) + TX, bromofós-etilo (921) + TX, bromopropilato (94) + TX, buprofecina (99) + TX, butocarboxim (103) + TX, butocarboxim (104) + TX, butilpiridabeno (nombre alternativo) + TX, polisulfuro de calcio (nombre de la IUPAC) (111) + TX, camfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbarilo (115) + TX, carbofurano (118) + TX, carbofenotión (947) + TX, CGA 50'439 (código de desarrollo) (125) + TX, quinometionato (126) + TX, clorbensida (959) + TX, clordimeform (964) + TX, clorhidrato de clordimeform (964) + TX, clorfenapir (130) + TX, clorfenetol (968) + TX, clorfensón (970) + TX, clorfensulfuro (971) + TX, clorfenvinfós (131) + TX, clorobencilato (975) + TX, cloromebuform (977) + TX, clorometiurón (978) + TX, cloropropilato (983) + TX, clorpirifós (145) + TX, clorpirifós-metilo (146) + TX, clortiofós (994) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerinas (696) + TX, clofentezina (158) + TX, closantel (nombre alternativo) [CCN] + TX, coumafós (174) + TX, crotamitón (nombre alternativo) [CCN] + TX, crotoxifós (1010) + TX, cufraneb (1013) + TX, ciantoato (1020) + TX, ciflumetofeno (No. de Reg. CAS: 400882-07-7) + TX, cihalotrina (196) + TX, cihexatina (199) + TX, cipermetrina (201) + TX, DCPM (1032) + TX, DDT (219) + TX, demefión (1037) + TX, demefión-O (1037) + TX, demefión-S (1037) + TX, demetón (1038) + TX, demetón-metilo (224) + TX, demetón-O (1038) + TX, demetón-O-metilo (224) + TX, demetón-S (1038) + TX, demetón-S-metilo (224) + TX, demetón-S-metilsulfón (1039) + TX, diafentiurón (226) + TX, dialifós (1042) + TX, diazinona (227) + TX, diclofluanida (230) + TX, diclorfós (236) + TX, diclifós (nombre alternativo) + TX, dicofol (242) + TX, dicrotofós (243) + TX, dienoclor (1071) + TX, dimefox (1081) + TX, dimetoato (262) + TX, dinactina (nombre alternativo) (653) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinobutón (269) + TX, dinocap (270) + TX, dinocap-4 [CCN] + TX, dinocap-6 [CCN] + TX, dinoción (1090) + TX, dinopentón (1092) + TX, dinosulfón (1097) + TX, dinoterbón (1098) + TX, dioxatión (1102) + TX, sulfona difenólica

(nombre de la IUPAC) (1103) + TX, disulfiram (nombre alternativo) [CCN] + TX, disulfotón (278) + TX, DNOC (282) + TX, dofenapina (1113) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, endosulfano (294) + TX, endotión (1121) + TX, EPN (297) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, etiión (309) + TX, etoato-metilo (1134) + TX, etoxazol (320) + TX, etrimfós (1142) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenazaquina (328) + TX, óxido de fenbutatina (330) + TX, fenotiocarb (337) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fenpirad (nombre alternativo) + TX, fenpiroximato (345) + TX, fensón (1157) + TX, fentrifanilo (1161) + TX, fenvalerato (349) + TX, fipronilo (354) + TX, fluacripirim (360) + TX, fluzurón (1166) + TX, flubenzimina (1167) + TX, flucicloxurón (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetilo (1169) + TX, flufenoxurón (370) + TX, flumetrina (372) + TX, fluorbensida (1174) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + TX, formetanato (405) + TX, clorhidrato de formetanato (405) + TX, formotión (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, gamma-HCH (430) + TX, gliodina (1205) + TX, halfenprox (424) + TX, heptenofós (432) + TX, ciclopropanocarboxilato de hexadecilo (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1216) + TX, hexitiazox (441) + TX, yodometano (nombre de la IUPAC) (542) + TX, isocarbofós (nombre alternativo) (473) + TX, *O*-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre de la IUPAC) (473) + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, jodfenfós (1248) + TX, lindano (430) + TX, lufenurón (490) + TX, malatión (492) + TX, malonobeno (1254) + TX, mecarbam (502) + TX, mefosfolano (1261) + TX, mesulfeno (nombre alternativo) [CCN] + TX, metacrifós (1266) + TX, metamidofós (527) + TX, metidatión (529) + TX, metiocarb (530) + TX, metomil (531) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, metolcarb (550) + TX, mevinfós (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, oxima de milbemicina (nombre alternativo) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, monocrotofós (561) + TX, morfotión (1300) + TX, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, naled (567) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, NC-512 (código de compuesto) + TX, nifluridida (1309) + TX, nikkomicinas (nombre alternativo) [CCN] + TX, nitrilacarb (1313) + TX, complejo de nitrilacarb y cloruro de zinc 1:1 (1313) + TX, NNI-0101 (código de compuesto) + TX, NNI-0250 (código de compuesto) + TX, ometoato (594) + TX, oxamilo (602) + TX, oxideprofós (1324) + TX, oxidisulfotón (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, paratión (615) + TX, permetrina (626) + TX, aceites del petróleo (nombre alternativo) (628) + TX, fenkaptón (1330) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosadona (637) + TX, fosfolán (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosamidón (639) + TX, foxim (642) + TX, pirimifós-metilo (652) + TX, pollicloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + TX, polinactinas (nombre alternativo) (653) + TX, proclonol (1350) + TX, profenofós (662) + TX, promacilo (1354) + TX, propargita (671) + TX, propetamfós (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidatión (1360) + TX, protoato (1362) + TX, piretrina I (696) + TX, piretrina II (696) + TX, piretrinas (696) + TX, piridabeno (699) + TX, piridafentión (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, quinalfós (711) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + TX, RA-17 (código de desarrollo) (1383) + TX, rotenona (722) + TX, escradán (1389) + TX, sebufós (nombre alternativo) + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, SI-0009 (código de compuesto) + TX, sofamida (1402) + TX, espirodiclofeno (738) + TX, espiromesifeno (739) + TX, SSI-121 (código de desarrollo) (1404) + TX, sulfiram (nombre alternativo) [CCN] + TX, sulfluramida (750) + TX, sulfotep (753) + TX, azufre (754) + TX, SZI-121 (código de desarrollo) (757) + TX, tau-fluvalinato (398) + TX, tebufenpirad (763) + TX, TEPP (1417) + TX, terbam (nombre alternativo) + TX, tetraclorvinfós (777) + TX, tetradifón (786) + TX, tetranactina (nombre alternativo) (653) + TX, tetrasul (1425) + TX, tiafenox (nombre alternativo) + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometón (801) + TX, tioquinox (1436) + TX, turingiensina (nombre alternativo) [CCN] + TX, triamifós (1441) + TX, triarateno (1443) + TX, triazofós (820) + TX, triazurón (nombre alternativo) + TX, triclorfón (824) + TX, trifenofós (1455) + TX, trinactina (nombre alternativo) (653) + TX, vamidotión (847) + TX, vaniliprol [CCN] e YI-5302 (código de compuesto) + TX,

un algicida seleccionado del grupo de sustancias constituido por betoxazina [CCN] + TX, dioctanoato de cobre (nombre de la IUPAC) (170) + TX, sulfato de cobre (172) + TX, cibutrina [CCN] + TX, diclona (1052) + TX, diclorofeno (232) + TX, endotal (295) + TX, fentina (347) + TX, cal hidratada [CCN] + TX, nabam (566) + TX, quinoclamina (714) + TX, quinonamida (1379) + TX, simazina (730) + TX, acetato de trifenilestaño (nombre de la IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestaño (nombre de la IUPAC) (347) + TX,

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

un avicida seleccionado del grupo de sustancias constituido por cloralosa (127) + TX, endrina (1122) + TX, fentión (346) + TX, piridin-4-amina (nombre de la IUPAC) (23) y estircina (745) + TX,

un bactericida seleccionado del grupo de sustancias constituido por 1-hidroxi-1*H*-piridin-2-tiona (nombre de la IUPAC) (1222) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)benzenosulfonamida (nombre de la IUPAC) (748) + TX, sulfato de 8-hidroxiquinolina (446) + TX, bronopol (97) + TX, dioctanoato de cobre (nombre de la IUPAC) (170) + TX, hidróxido de cobre (nombre de la IUPAC) (169) + TX, cresol [CCN] + TX, diclorofeno (232) + TX, dipiritiona (1105) + TX, dodicina (1112) + TX, fenaminosulf (1144) + TX, formaldehído (404) + TX, hidrargafeno (nombre alternativo) [CCN] + TX, kasugamicina (483) + TX, clorhidrato de kasugamicina hidratada (483) + TX, níquel bis(dimetiliditiocarbamato) (nombre de la IUPAC) (1308) + TX, nitrapirina (580) + TX, octilina (590) + TX, ácido oxolínico (606) + TX, oxitetraciclina (611) + TX, hidroxiquinolinsulfato de potasio (446) + TX, probenazol (658) + TX, estreptomina (744) + TX, sesquisulfato de estreptomina (744) + TX, tecloftalam (766) + TX, y tiomersal (nombre alternativo) [CCN] + TX,

- un agente biológico seleccionado del grupo de sustancias constituido por *Adoxophyes orana* GV (nombre alternativo) (12) + TX, *Agrobacterium radiobacter* (nombre alternativo) (13) + TX, *Amblyseius* spp. (nombre alternativo) (19) + TX, *Anagrapha falcifera* NPV (nombre alternativo) (28) + TX, *Anagrus atomus* (nombre alternativo) (29) + TX, *Aphelinus abdominalis* (nombre alternativo) (33) + TX, *Aphidius colemani* (nombre alternativo) (34) + TX, *Afidoteles afidimyza* (nombre alternativo) (35) + TX, *Autographa californica* NPV (nombre alternativo) (38) + TX, *Bacillus firmus* (nombre alternativo) (48) + TX, *Bacillus sphaericus* Neide (nombre científico) (49) + TX, *Bacillus thuringiensis* Berliner (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *japonensis* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *tenebrionis* (nombre científico) (51) + TX, *Beauveria bassiana* (nombre alternativo) (53) + TX, *Beauveria brongniartii* (nombre alternativo) (54) + TX, *Chrysoperla carnea* (nombre alternativo) (151) + TX, *Cryptolaemus montrouzieri* (nombre alternativo) (178) + TX, *Cydia pomonella* GV (nombre alternativo) (191) + TX, *Dacnusa sibirica* (nombre alternativo) (212) + TX, *Diglyphus isaea* (nombre alternativo) (254) + TX, *Encarsia formosa* (nombre científico) (293) + TX, *Eretmocerus eremicus* (nombre alternativo) (300) + TX, *Helicoverpa zea* NPV (nombre alternativo) (431) + TX, *Heterorhabditis bacteriophora* y *H. megidis* (nombre alternativo) (433) + TX, *Hippodamia convergens* (nombre alternativo) (442) + TX, *Leptomastix dactylopii* (nombre alternativo) (488) + TX, *Macrolophus caliginosus* (nombre alternativo) (491) + TX, *Mamestra brassicae* NPV (nombre alternativo) (494) + TX, *Metaphycus helvolus* (nombre alternativo) (522) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *acridum* (nombre científico) (523) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae* (nombre científico) (523) + TX, *Neodiprion sertifer* NPV y *N. lecontei* NPV (nombre alternativo) (575) + TX, *Orius* spp. (nombre alternativo) (596) + TX, *Paecilomyces fumosoroseus* (nombre alternativo) (613) + TX, *Phytoseiulus persimilis* (nombre alternativo) (644) + TX, virus de la polihedrosis nuclear multicapsídico por *Spodoptera exigua* (nombre científico) (741) + TX, *Steinernema bibionis* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema carpocapsae* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema feltiae* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema glaseri* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema riobrave* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema riobrave* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema scapterisci* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema* spp. (nombre alternativo) (742) + TX, *Trichogramma* spp. (nombre alternativo) (826) + TX, *Typhlodromus occidentalis* (nombre alternativo) (844) y *Verticillium lecanii* (nombre alternativo) (848) + TX,
- un esterilizante de la tierra seleccionado del grupo de sustancias constituido por yodometano (nombre de la IUPAC) (542) y bromuro de metilo (537) + TX,
- un quimioesterilizante seleccionado del grupo de sustancias constituido por afolato [CCN] + TX, bisazir (nombre alternativo) [CCN] + TX, busulfán (nombre alternativo) [CCN] + TX, diflubenzurón (250) + TX, dimatif (nombre alternativo) [CCN] + TX, hemel [CCN] + TX, hempa [CCN] + TX, metepa [CCN] + TX, metiotepa [CCN] + TX, afolato de metilo [CCN] + TX, morzid [CCN] + TX, penflurón (nombre alternativo) [CCN] + TX, tepa [CCN] + TX, tiohempa (nombre alternativo) [CCN] + TX, tiotepa (nombre alternativo) [CCN] + TX, tretamina (nombre alternativo) [CCN] y uredepa (nombre alternativo) [CCN] + TX,
- una feromona de insecto seleccionada del grupo de sustancias constituido por acetato de (*E*)-dec-5-en-1-ilo con (*E*)-dec-5-en-1-ol (nombre de la IUPAC) (222) + TX, acetato de (*E*)-tridec-4-en-1-ilo (nombre de la IUPAC) (829) + TX, (*E*)-6-metilhept-2-en-4-ol (nombre de la IUPAC) (541) + TX, acetato de (*E,Z*)-tetradeca-4,10-dien-1-ilo (nombre de la IUPAC) (779) + TX, acetato de (*Z*)-dodec-7-en-1-ilo (nombre de la IUPAC) (285) + TX, (*Z*)-hexadec-11-enal (nombre de la IUPAC) (436) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-11-en-1-ilo (nombre de la IUPAC) (437) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-13-en-11-in-1-ilo (nombre de la IUPAC) (438) + TX, (*Z*)-icos-13-en-10-ona (nombre de la IUPAC) (448) + TX, (*Z*)-tetradec-7-en-1-al (nombre de la IUPAC) (782) + TX, (*Z*)-tetradec-9-en-1-ol (nombre de la IUPAC) (783) + TX, acetato de (*Z*)-tetradec-9-en-1-ilo (nombre de la IUPAC) (784) + TX, acetato de (*7E,9Z*)-dodeca-7,9-dien-1-ilo (nombre de la IUPAC) (283) + TX, acetato de (*9Z,11E*)-tetradeca-9,11-dien-1-ilo (nombre de la IUPAC) (780) + TX, acetato de (*9Z,12E*)-tetradeca-9,12-dien-1-ilo (nombre de la IUPAC) (781) + TX, 14-metiloctadec-1-eno (nombre de la IUPAC) (545) + TX, 4-metilnonan-5-ol con 4-metilnonan-5-ona (nombre de la IUPAC) (544) + TX, alfa-multistriatina (nombre alternativo) [CCN] + TX, brevicomina (nombre alternativo) [CCN] + TX, codlelure (nombre alternativo) [CCN] + TX, codlemona (nombre alternativo) (167) + TX, cuelure (nombre alternativo) (179) + TX, disparlure (277) + TX, acetato de dodec-8-en-1-ilo (nombre de la IUPAC) (286) + TX, acetato de dodec-9-en-1-ilo (nombre de la IUPAC) (287) + TX, dodeca-8 + TX, acetato de 10-dien-1-ilo (nombre de la IUPAC) (284) + TX, dominicalure (nombre alternativo) [CCN] + TX, 4-metiloctanoato de etilo (nombre de la IUPAC) (317) + TX, eugenol (nombre alternativo) [CCN] + TX, frontalina (nombre alternativo) [CCN] + TX, gosiplure (nombre alternativo) (420) + TX, grandlure (421) + TX, grandlure I (nombre alternativo) (421) + TX, grandlure II (nombre alternativo) (421) + TX, grandlure III (nombre alternativo) (421) + TX, grandlure IV (nombre alternativo) (421) + TX, hexalure [CCN] + TX, ipsdienol (nombre alternativo) [CCN] + TX, ipsenol (nombre alternativo) [CCN] + TX, japonilure (nombre alternativo) (481) + TX, lineatina (nombre alternativo) [CCN] + TX, litlure (nombre alternativo) [CCN] + TX, looplure (nombre alternativo) [CCN] + TX, medlure [CCN] + TX, ácido megatomoico (nombre alternativo) [CCN] + TX, eugenol metílico (nombre alternativo) (540) + TX, muscalure (563) + TX, acetato de octadeca-2,13-dien-1-ilo (nombre de la IUPAC) (588) + TX, acetato de octadeca-3,13-dien-1-ilo (nombre de la IUPAC) (589) + TX, orfuralure (nombre alternativo) [CCN] + TX, orictalure (nombre alternativo) (317) + TX, ostramona (nombre alternativo) [CCN] + TX, siglure [CCN] + TX, sordidina (nombre alternativo) (736) + TX, sulcatol (nombre alternativo) [CCN] + TX, acetato de tetradec-11-en-1-ilo (nombre de la IUPAC) (785) + TX, trimedlure (839) + TX, trimedlure A (nombre alternativo) (839) + TX, trimedlure B₁ (nombre alternativo) (839) + TX, trimedlure B₂ (nombre alternativo) (839) + TX, trimedlure C (nombre alternativo) (839) y trunc-call (nombre alternativo) [CCN] + TX,

- un repelente de insectos seleccionado del grupo de sustancias constituido por 2-(octiltio)etanol (nombre de la IUPAC) (591) + TX, butopironoxilo (933) + TX, butoxi(polipropilenglicol) (936) + TX, adipato de dibutilo (nombre de la IUPAC) (1046) + TX, ftalato de dibutilo (1047) + TX, succinato de dibutilo (nombre de la IUPAC) (1048) + TX, dietiltoluamida [CCN] + TX, carbato de dimetilo [CCN] + TX, ftalato de dimetilo [CCN] + TX, etilhexanodiol (1137) + TX, hexamida [CCN] + TX, metoquina-butilo (1276) + TX, metilneodecanamida [CCN] + TX, oxamato [CCN] y picaridina [CCN] + TX,
- un insecticida seleccionado del grupo de sustancias constituido por 1-dicloro-1-nitroetano (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1058) + TX, 1,1-dicloro-2,2-bis(4-etilfenil)etano (nombre de la IUPAC) (1056), + TX, 1,2-dicloropropano (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (nombre de la IUPAC) (1063) + TX, 1-bromo-2-cloroetano (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (916) + TX, acetato de 2,2,2-tricloro-1-(3,4-diclorofenil)etilo (nombre de la IUPAC) (1451) + TX, 2-etilsulfonilmetil fosfato de 2,2-diclorovinilo (nombre de la IUPAC) (1066) + TX, dimetilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenilo (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1109) + TX, tiocianato de 2-(2-butoxi)etilo (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (935) + TX, metilcarbamato de 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)fenilo (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1084) + TX, 2-(4-cloro-3,5-xiloxi)etanol (nombre de la IUPAC) (986) + TX, fosfato dietílico de 2-clorovinilo (nombre de la IUPAC) (984) + TX, 2-imidazolidona (nombre de la IUPAC) (1225) + TX, 2-isovalerilindan-1,3-diona (nombre de la IUPAC) (1246) + TX, metilcarbamato de 2-metil(prop-2-inil)aminofenilo (nombre de la IUPAC) (1284) + TX, laurato de 2-tiocianatoetilo (nombre de la IUPAC) (1433) + TX, 3-bromo-1-cloroprop-1-eno (nombre de la IUPAC) (917) + TX, dimetilcarbamato de 3-metil-1-fenilpirazol-5-ilo (nombre de la IUPAC) (1283) + TX, metilcarbamato de 4-metil(prop-2-inil)amino-3,5-xililo (nombre de la IUPAC) (1285) + TX, dimetilcarbamato de 5,5-dimetil-3-oxociclohex-1-enilo (nombre de la IUPAC) (1085) + TX, abamectina (1) + TX, acefato (2) + TX, acetamiprid (4) + TX, acetión (nombre alternativo) [CCN] + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, acrilonitrilo (nombre de la IUPAC) (861) + TX, alanicarb (15) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, aldrina (864) + TX, aletrina (17) + TX, alosamidina (nombre alternativo) [CCN] + TX, alixicarb (866) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, alfa-eccidisona (nombre alternativo) [CCN] + TX, fosfuro de aluminio (640) + TX, amiditió (870) + TX, amidotioato (872) + TX, aminocarb (873) + TX, amitón (875) + TX, hidrógenooxalato de amitón (875) + TX, amitraz (24) + TX, anabasina (877) + TX, atidatió (883) + TX, AVI 382 (código de compuesto) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX, azadiractina (nombre alternativo) (41) + TX, azametifós (42) + TX, azinfós-etilo (44) + TX, azinfós-metilo (45) + TX, azotoato (889) + TX, endotoxinas delta de *Bacillus thuringiensis* (nombre alternativo) (52) + TX, hexafluorosilicato de bario (nombre alternativo) [CCN] + TX, polisulfuro de bario (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (892) + TX, bartrina [CCN] + TX, Bayer 22/190 (código de desarrollo) (893) + TX, Bayer 22408 (código de desarrollo) (894) + TX, bendiocarb (58) + TX, benfuracarb (60) + TX, bensultap (66) + TX, beta-ciflutrina (194) + TX, beta-cipermetrina (203) + TX, bifentrina (76) + TX, bioaletrina (78) + TX, isómero S-ciclopentenílico de la bioaletrina (nombre alternativo) (79) + TX, bioetanometrino [CCN] + TX, biopermetrina (908) + TX, biorresmetrina (80) + TX, éter bis(2-cloroetilico) (nombre de la IUPAC) (909) + TX, bistriflurón (83) + TX, borax (86) + TX, brofenvalerato (nombre alternativo) + TX, bromfenvinfós (914) + TX, bromocicleno (918) + TX, bromo-DDT (nombre alternativo) [CCN] + TX, bromofós (920) + TX, bromofós-etilo (921) + TX, bufencarb (924) + TX, buprofezina (99) + TX, butacarb (926) + TX, butatofós (927) + TX, butocarboxim (103) + TX, butonato (932) + TX, butoxicarboxim (104) + TX, butilpiridabeno (nombre alternativo) + TX, cadusafós (109) + TX, arsenato de calcio [CCN] + TX, cianuro de calcio (444) + TX, polisulfuro de calcio (nombre de la IUPAC) (111) + TX, camfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbarilo (115) + TX, carbofurano (118) + TX, disulfuro de carbono (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (945) + TX, tetracloruro de carbono (nombre de la IUPAC) (946) + TX, carbofenotión (947) + TX, carbosulfán (119) + TX, cartap (123) + TX, clorhidrato de cartap (123) + TX, cevadina (nombre alternativo) (725) + TX, clorbicicleno (960) + TX, clordano (128) + TX, clordecona (963) + TX, clordimeform (964) + TX, clorhidrato de clordimeform (964) + TX, cloretoxifós (129) + TX, clorfenapir (130) + TX, clorfenvinfós (131) + TX, clorfluazurón (132) + TX, clormefós (136) + TX, cloroformo [CCN] + TX, cloropicrina (141) + TX, clorfoxim (989) + TX, clorprazofós (990) + TX, clorpirifós (145) + TX, clorpirifós-metilo (146) + TX, clortiofós (994) + TX, cromafenozida (150) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerinas (696) + TX, cis-resmetrina (nombre alternativo) + TX, cismetrina (80) + TX, cloctrina (nombre alternativo) + TX, cloetocarb (999) + TX, closantel (nombre alternativo) [CCN] + TX, clotianidina (165) + TX, acetarsenito de cobre [CCN] + TX, arsenato de cobre [CCN] + TX, oleato de cobre [CCN] + TX, coumafós (174) + TX, coumitoato (1006) + TX, crotamitón (nombre alternativo) [CCN] + TX, crotoxifós (1010) + TX, crufomato (1011) + TX, criolito (nombre alternativo) (177) + TX, CS 708 (código de desarrollo) (1012) + TX, cianofenós (1019) + TX, cianofós (184) + TX, ciantoato (1020) + TX, cicletrina [CCN] + TX, cicloprotrina (188) + TX, ciflutrina (193) + TX, cihalotrina (196) + TX, cipermetrina (201) + TX, cifenotrina (206) + TX, ciromazina (209) + TX, citioato (nombre alternativo) [CCN] + TX, α -limoneno (nombre alternativo) [CCN] + TX, α -tetrametrina (nombre alternativo) (788) + TX, DAEP (1031) + TX, dazomet (216) + TX, DDT (219) + TX, decarbofurano (1034) + TX, deltametrina (223) + TX, demefión (1037) + TX, demefión-O (1037) + TX, demefión-S (1037) + TX, demetón (1038) + TX, demetón-metilo (224) + TX, demetón-O (1038) + TX, demetón-O-metilo (224) + TX, demetón-S (1038) + TX, demetón-S-metilo (224) + TX, demetón-S-metilsulfona (1039) + TX, diafentiurón (226) + TX, dialifós (1042) + TX, diamidafós (1044) + TX, diazinona (227) + TX, dicaptón (1050) + TX, diclofentió (1051) + TX, diclorvós (236) + TX, diclifós (nombre alternativo) + TX, dicresilo (nombre alternativo) [CCN] + TX, dicrotofós (243) + TX, diciclanilo (244) + TX, dieldrina (1070) + TX, fosfato dietílico de 5-metilpirazol-3-ilo (nombre de la IUPAC) (1076) + TX, diflubenzurón (250) + TX, dilor (nombre alternativo) [CCN] + TX, dimeflutrina [CCN] + TX, dimefox (1081) + TX, dimetán (1085) + TX, dimetoato (262) + TX, dimetrina (1083) + TX, dimetilvinfós (265) + TX, dimetilán (1086) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinoprop (1093) + TX, dinosam (1094) + TX, dinoseb (1095) + TX, dinotefurano (271) + TX, diofenolán (1099) + TX, dioxabenzofós (1100) + TX, dioxacarb (1101) + TX, dioxatió (1102) + TX, disulfotón (278) + TX, diticrofós (1108) + TX, DNOC (282) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, DSP (1115) + TX, ecdisterona (nombre

alternativo [CCN] + TX, EI 1642 (código de desarrollo) (1118) + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, EMPC (1120) + TX, empentrina (292) + TX, endosulfano (294) + TX, endotión (1121) + TX, endrina (1122) + TX, EPBP (1123) + TX, EPN (297) + TX, epofenonano (1124) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, esfenvalerato (302) + TX, etafós (nombre alternativo) [CCN] + TX, etiofencarb (308) + TX, etiión (309) + TX, etiprol (310) + TX, etoato-metilo (1134) + TX, etoprofós (312) + TX, formato de etilo (nombre de la IUPAC) [CCN] + TX, etil-DDD (nombre alternativo) (1056) + TX, dibromuro de etileno (316) + TX, dicloruro de etileno (nombre químico) (1136) + TX, óxido de etileno [CCN] + TX, etofenprox (319) + TX, etrimfós (1142) + TX, EXD (1143) + TX, famfur (323) + TX, fenamifós (326) + TX, fenazaflo (1147) + TX, fenclorfós (1148) + TX, fenetacarb (1149) + TX, fenflutrina (1150) + TX, fenitrotión (335) + TX, fenobucarb (336) + TX, fenoxacim (1153) + TX, fenoxicarb (340) + TX, fenpiritrina (1155) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fenpirad (nombre alternativo) + TX, fensulfotión (1158) + TX, fentiión (346) + TX, fentiión-etilo [CCN] + TX, fenvalerato (349) + TX, fipronilo (354) + TX, flonicamid (358) + TX, flubendiamida (N.º de Reg. CAS.: 272451-65-7) + TX, flucufurón (1168) + TX, flucicloxurón (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetilo (1169) + TX, flufenerim [CCN] + TX, flufenoxurón (370) + TX, flufenprox (1171) + TX, flumetrina (372) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + TX, fonofós (1191) + TX, formetanato (405) + TX, clorhidrato de formetanato (405) + TX, formotión (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, fosmetilán (1194) + TX, fospirato (1195) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietán (1196) + TX, furatiocarb (412) + TX, furetrina (1200) + TX, gamma-cihalotrina (197) + TX, gamma-HCH (430) + TX, guazatina (422) + TX, acetatos de guazatina (422) + TX, GY-81 (código de desarrollo) (423) + TX, halfenprox (424) + TX, halofenozida (425) + TX, HCH (430) + TX, HEOD (1070) + TX, heptaclor (1211) + TX, heptenofós (432) + TX, heterofós [CCN] + TX, hexaflumurón (439) + TX, HHDN (864) + TX, hidrametilnona (443) + TX, cianuro de hidrógeno (444) + TX, hidropreno (445) + TX, hiquincarb (1223) + TX, imidacloprid (458) + TX, imiprotina (460) + TX, indoxacarb (465) + TX, yodometano (nombre de la IUPAC) (542) + TX, IPSP (1229) + TX, isazofós (1231) + TX, isobenzán (1232) + TX, isocarbofós (nombre alternativo) (473) + TX, isodrina (1235) + TX, isofenofós (1236) + TX, isolano (1237) + TX, isoprocarb (472) + TX, *O*-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre de la IUPAC) (473) + TX, isoprotiolano (474) + TX, isotioato (1244) + TX, isoxatión (480) + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, jodfenfós (1248) + TX, hormona juvenil I (nombre alternativo) [CCN] + TX, hormona juvenil II (nombre alternativo) [CCN] + TX, hormona juvenil III (nombre alternativo) [CCN] + TX, keleván (1249) + TX, kinopreno (484) + TX, lambda-cihalotrina (198) + TX, arseniato de plomo [CCN] + TX, lepimectina (CCN) + TX, leptofós (1250) + TX, lindano (430) + TX, lirimfós (1251) + TX, lufenurón (490) + TX, litidación (1253) + TX, metilcarbamatato de *m*-cumenilo (nombre de la IUPAC) (1014) + TX, fosfuro de magnesio (nombre de la IUPAC) (640) + TX, malatión (492) + TX, malonobeno (1254) + TX, mazidox (1255) + TX, mecarbam (502) + TX, mecarfón (1258) + TX, menazón (1260) + TX, mefosfolano (1261) + TX, cloruro mercurioso (513) + TX, mesulfenofós (1263) + TX, metaflumizona (CCN) + TX, metam (519) + TX, metam-potasio (nombre alternativo) (519) + TX, metam-sodio (519) + TX, metacrifós (1266) + TX, metamidofós (527) + TX, fluoruro de metanosulfonilo (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1268) + TX, metidación (529) + TX, metiocarb (530) + TX, metocrotofós (1273) + TX, metomil (531) + TX, metopreno (532) + TX, metoquina-butilo (1276) + TX, metotrina (nombre alternativo) (533) + TX, metoxiclor (534) + TX, metoxifenozida (535) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, isotiocianato de metilo (543) + TX, metilcloroformo (nombre alternativo) [CCN] + TX, cloruro de metileno [CCN] + TX, metoflutrina [CCN] + TX, metolcarb (550) + TX, metoxadiazona (1288) + TX, mevinfós (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, oxima de milbemicina (nombre alternativo) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, mirex (1294) + TX, monocrotofós (561) + TX, morfotión (1300) + TX, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, naftalofós (nombre alternativo) [CCN] + TX, naled (567) + TX, naftaleno (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1303) + TX, NC-170 (código de desarrollo) (1306) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, nicotina (578) + TX, sulfato de nicotina (578) + TX, nifluridida (1309) + TX, nitenpiram (579) + TX, nitiazina (1311) + TX, nitrilacarb (1313) + TX, complejo de nitrilacarb y cloruro de zinc 1:1 (1313) + TX, NNI-0101 (código de compuesto) + TX, NNI-0250 (código de compuesto) + TX, nor nicotina (nombre tradicional) (1319) + TX, novalurón (585) + TX, noviflumurón (586) + TX, etilfosfonotioato de *O*-5-dicloro-4-yodofenilo y *O*-etilo (nombre de la IUPAC) (1057) + TX, fosforotioato de *O*,*O*-dietilo y *O*-4-metil-2-oxo-2*H*-cromen-7-ilo (nombre de la IUPAC) (1074) + TX, fosforotioato de *O*,*O*-dietilo y *O*-6-metil-2-propilpirimidin-4-ilo (nombre de la IUPAC) (1075) + TX, ditiopirofosfato de *O*,*O*,*O*,*O*-tetrapropilo (nombre de la IUPAC) (1424) + TX, ácido oleico (nombre de la IUPAC) (593) + TX, ometoato (594) + TX, oxamilo (602) + TX, oxidemetón-metilo (609) + TX, oxideprofós (1324) + TX, oxidisulfotón (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, para-diclorobenceno [CCN] + TX, paratión (615) + TX, paratión-metilo (616) + TX, penflurón (nombre alternativo) [CCN] + TX, pentaclorofenol (623) + TX, laurato de pentaclorofenilo (nombre de la IUPAC) (623) + TX, permetrina (626) + TX, aceites del petróleo (nombre alternativo) (628) + TX, PH 60-38 (código de desarrollo) (1328) + TX, fenkaptón (1330) + TX, fenotrina (630) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosalona (637) + TX, fosfolán (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosniclor (1339) + TX, fosfamidón (639) + TX, fosfina (nombre de la IUPAC) (640) + TX, foxim (642) + TX, foxim-metilo (1340) + TX, pirimetafós (1344) + TX, pirimicarb (651) + TX, pirimifós-etilo (1345) + TX, pirimifós-metilo (652) + TX, isómeros de policlorodiciopentadieno (nombre de la IUPAC) (1346) + TX, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + TX, arsenito de potasio [CCN] + TX, tiocianato de potasio [CCN] + TX, praletrina (655) + TX, precoceno I (nombre alternativo) [CCN] + TX, precoceno II (nombre alternativo) [CCN] + TX, precoceno III (nombre alternativo) [CCN] + TX, primidofós (1349) + TX, profenofós (662) + TX, proflutrina [CCN] + TX, promacilo (1354) + TX, promecarb (1355) + TX, propafós (1356) + TX, propetamfós (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidación (1360) + TX, protiofós (686) + TX, protoato (1362) + TX, protrifenbute [CCN] + TX, pimetozina (688) + TX, piraclofós (689) + TX, pirazofós (693) + TX, piresmetrina (1367) + TX, piretrina I (696) + TX, piretrina II (696) + TX, piretrinas (696) + TX, piridabeno (699) + TX, piridallilo (700) + TX, piridafentiión (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, piriproxifeno (708) + TX, cuasia (nombre alternativo) [CCN] + TX, quinalfós (711) + TX, quinalfós-metilo (1376) + TX, quinoitiión (1380) + TX, quintiofós (1381) + TX, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + TX, rafoxanida (nombre alternativo) [CCN] + TX,

resmetrina (719) + TX, rotenona (722) + TX, RU 15525 (código de desarrollo) (723) + TX, RU 25475 (código de desarrollo) (1386) + TX, riania (nombre alternativo) (1387) + TX, rianodina (nombre tradicional) (1387) + TX, sabadilla (nombre alternativo) (725) + TX, escradán (1389) + TX, sebufós (nombre alternativo) + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, SI-0009 (código de compuesto) + TX, SI-0205 (código de compuesto) + TX, SI-0404 (código de compuesto) + TX, SI-0405 (código de compuesto) + TX, silafluofeno (728) + TX, SN 72129 (código de desarrollo) (1397) + TX, arsenito de sodio [CCN] + TX, cianuro de sodio (444) + TX, fluoruro de sodio (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1399) + TX, hexafluorosilicato de sodio (1400) + TX, pentaclorofenóxido de sodio (623) + TX, selenato de sodio (nombre de la IUPAC) (1401) + TX, tiocianato de sodio [CCN] + TX, sofamida (1402) + TX, espinosad (737) + TX, espiromesifeno (739) + TX, espirotetramat (CCN) + TX, sulcofurón (746) + TX, sulcofurón-sodio (746) + TX, sulfluramida (750) + TX, sulfotep (753) + TX, fluoruro de sulfurilo (756) + TX, sulprofós (1408) + TX, aceites de alquitrán (nombre alternativo) (758) + TX, tau-fluvalinato (398) + TX, tazimcarb (1412) + TX, TDE (1414) + TX, tebufenozida (762) + TX, tebufenpirad (763) + TX, tebupirimfós (764) + TX, teflubenzurón (768) + TX, teflutrina (769) + TX, temefós (770) + TX, TEPP (1417) + TX, teraletrina (1418) + TX, terbam (nombre alternativo) + TX, terbufós (773) + TX, tetracloroetano [CCN] + TX, tetraclorvinfós (777) + TX, tetrametrina (787) + TX, theta-cipermetrina (204) + TX, tiacloprid (791) + TX, tiafenox (nombre alternativo) + TX, tiametoxam (792) + TX, ticofós (1428) + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiociclam (798) + TX, hidrógenooxalato de tiociclam (798) + TX, tiodicarb (799) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometón (801) + TX, tionazina (1434) + TX, tiosultap (803) + TX, tiosultap-sodio (803) + TX, turingiensina (nombre alternativo) [CCN] + TX, tolfenpirad (809) + TX, tralometrina (812) + TX, transflutrina (813) + TX, transpermetrina (1440) + TX, triamifós (1441) + TX, triazamato (818) + TX, triazofós (820) + TX, triazurón (nombre alternativo) + TX, triclorfón (824) + TX, triclorometafós-3 (nombre alternativo) [CCN] + TX, tricloronat (1452) + TX, trifenofós (1455) + TX, triflumurón (835) + TX, trimetacarb (840) + TX, tripreno (1459) + TX, vamidotión (847) + TX, vaniliprol [CCN] + TX, veratridina (nombre alternativo) (725) + TX, veratrina (nombre alternativo) (725) + TX, XMC (853) + TX, xilicarb (854) + TX, YI-5302 (código de compuesto) + TX, zeta-cipermetrina (205) + TX, zetametrina (nombre alternativo) + TX, fosfuro de zinc (640) + TX, zolapofós (1469) y ZXI 8901 (código de desarrollo) (858) + TX, ciantraniliprol [736994-63-19 + TX, clorantraniliprol [500008-45-7] + TX, cienopirafeno [560121-52-0] + TX, ciflumetofeno [400882-07-7] + TX, pirifluquinazón [337458-27-2] + TX, espinetoram [187166-40-1 + 187166-15-0] + TX, espirotetramat [203313-25-1] + TX, sulfoxaflor [946578-00-3] + TX, flufiprol [704886-18-0] + TX, meperflutrina [915288-13-0] + TX, tetrametilflutrina [84937-88-2] + TX, triflumezopirim (descrito en WO 2012/092115) + TX,

un molusquicida seleccionado del grupo de sustancias constituido por óxido de bis(tributilestaño) (nombre de la IUPAC) (913) + TX, bromoacetamida [CCN] + TX, arsenato de calcio [CCN] + TX, cloetocarb (999) + TX, acetoarsenito de cobre [CCN] + TX, sulfato de cobre (172) + TX, fentina (347) + TX, fosfato férrico (nombre de la IUPAC) (352) + TX, metaldehído (518) + TX, metiocarb (530) + TX, niclosamida (576) + TX, niclosamida-olamina (576) + TX, pentaclorofenol (623) + TX, pentaclorofenóxido de sodio (623) + TX, tazimcarb (1412) + TX, tiodicarb (799) + TX, óxido de tributilestaño (913) + TX, trifenmorf (1454) + TX, trimetacarb (840) + TX, acetato de trifenilestaño (nombre de la IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestaño (nombre de la IUPAC) (347) + TX, piriprol [394730-71-3] + TX,

un nematocida seleccionado del grupo de sustancias constituido por AKD-3088 (código de compuesto) + TX, 1,2-dibromo-3-cloropropano (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1045) + TX, 1,2-dicloropropano (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (nombre de la IUPAC) (1063) + TX, 1,3-dicloropropeno (233) + TX, 1,1-dióxido de 3,4-diclorotetrahidrotiofeno (nombre de la IUPAC/Chemical Abstracts) (1065) + TX, 3-(4-clorofenil)-5-metilrodanina (nombre de la IUPAC) (980) + TX, ácido 5-metil-6-tioxo-1,3,5-tiadiazinan-3-ilacético (nombre de la IUPAC) (1286) + TX, 6-isopentenilaminopurina (nombre alternativo) (210) + TX, abamectina (1) + TX, acetoprol [CCN] + TX, alanicarb (15) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX, benclotiaz [CCN] + TX, benomilo (62) + TX, butilpiridabeno (nombre alternativo) + TX, cadusafós (109) + TX, carbofurano (118) + TX, disulfuro de carbono (945) + TX, carbosulfán (119) + TX, cloropirina (141) + TX, clorpirifós (145) + TX, cloetocarb (999) + TX, citocininas (nombre alternativo) (210) + TX, dazomet (216) + TX, DBCP (1045) + TX, DCIP (218) + TX, diamidafós (1044) + TX, diclofentión (1051) + TX, diclifós (nombre alternativo) + TX, dimetoato (262) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, etopofós (312) + TX, dibromuro de etileno (316) + TX, fenamifós (326) + TX, fenpirad (nombre alternativo) + TX, fensulfotión (1158) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietán (1196) + TX, furfural (nombre alternativo) [CCN] + TX, GY-81 (código de desarrollo) (423) + TX, heterofós [CCN] + TX, yodometano (nombre de la IUPAC) (542) + TX, isamidofós (1230) + TX, isazofós (1231) + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, kinetina (nombre alternativo) (210) + TX, mecarfón (1258) + TX, metam (519) + TX, metam-potasio (nombre alternativo) (519) + TX, metam-sodio (519) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, isotiocianato de metilo (543) + TX, oxima de milbemicina (nombre alternativo) [CCN] + TX, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, composición de *Myrothecium verrucaria* (nombre alternativo) (565) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, oxamilo (602) + TX, forato (636) + TX, fosfamidón (639) + TX, fosfocarb [CCN] + TX, sebufós (nombre alternativo) + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, espinosad (737) + TX, terbam (nombre alternativo) + TX, terbufós (773) + TX, tetraclorotiofeno (nombre de la IUPAC/ Chemical Abstracts) (1422) + TX, tiafenox (nombre alternativo) + TX, tionazina (1434) + TX, triazofós (820) + TX, triazurón (nombre alternativo) + TX, xilenoles [CCN] + TX, YI-5302 (código de compuesto) y zeatina (nombre alternativo) (210) + TX, fluensulfona [318290-98-1] + TX,

un inhibidor de la nitrificación seleccionado del grupo de sustancias constituido por etilxantato potásico [CCN] y nitrapirina (580) + TX,

un activador vegetal seleccionado del grupo de sustancias constituido por acibenzolar (6) + TX, acibenzolar-S-metilo (6) + TX, probenazol (658) y extracto de *Reynoutria sachalinensis* (nombre alternativo) (720) + TX,

un rodenticida seleccionado del grupo de sustancias constituido por 2-isovalerilindan-1,3-diona (nombre de la IUPAC) (1246) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)benzenosulfonamida (nombre de la IUPAC) (748) + TX, alfa-clorohidrina [CCN] + TX, fosforo de aluminio (640) + TX, antu (880) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, carbonato de bario (891) + TX, bistiosemi (912) + TX, brodifacoum (89) + TX, bromadiolona (91) + TX, brometalina (92) + TX, cianuro de calcio (444) + TX, cloralosa (127) + TX, clorofacinona (140) + TX, colecalciferol (nombre alternativo) (850) + TX, coumaclor (1004) + TX, coumafurilo (1005) + TX, coumatetralilo (175) + TX, crimidina (1009) + TX, difenacoum (246) + TX, difetialona (249) + TX, difacinona (273) + TX, ergocalciferol (301) + TX, floccoumafen (357) + TX, fluoroacetamida (379) + TX, flupropadina (1183) + TX, clorhidrato de flupropadina (1183) + TX, gamma-HCH (430) + TX, HCH (430) + TX, cianuro de hidrógeno (444) + TX, yodometano (nombre de la IUPAC) (542) + TX, lindano (430) + TX, fosforo de magnesio (nombre de la IUPAC) (640) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, norbormida (1318) + TX, fosacetim (1336) + TX, fosfina (nombre de la IUPAC) (640) + TX, fósforo [CCN] + TX, pindona (1341) + TX, arsenito de potasio [CCN] + TX, pirinurón (1371) + TX, escilirrosida (1390) + TX, arsenito de sodio [CCN] + TX, cianuro de sodio (444) + TX, fluoroacetato de sodio (735) + TX, estircina (745) + TX, sulfato de talio [CCN] + TX, warfarina (851) y fosforo de zinc (640) + TX,

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

un repelente de animales seleccionado del grupo de sustancias constituido por antraquinona (32) + TX, cloralosa (127) + TX, naftenato de cobre [CCN] + TX, oxiclورو de cobre (171) + TX, diazinona (227) + TX, diciclopentadieno (nombre químico) (1069) + TX, guazatina (422) + TX, acetatos de guazatina (422) + TX, metiocarb (530) + TX, piridin-4-amina (nombre de la IUPAC) (23) + TX, tiram (804) + TX, trimetacarb (840) + TX, naftenato de zinc [CCN] y ziram (856) + TX,

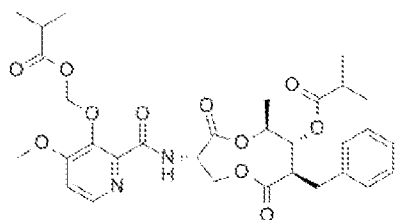
un virucida seleccionado del grupo de sustancias constituido por imanina (nombre alternativo) [CCN] y ribavirina (nombre alternativo) [CCN] + TX,

un protector de lesiones seleccionado del grupo de sustancias constituido por óxido de mercurio (512) + TX, octilina (590) y tiofanato-metilo (802) + TX,

y compuestos biológicamente activos seleccionados del grupo constituido por azaconazol [60207-31-0] + TX, bitertanol [70585-36-3] + TX, bromuconazol [116255-48-2] + TX, ciproconazol [94361-06-5] + TX, difenoconazol [119446-68-3] + TX, diniconazol [83657-24-3] + TX, epoxiconazol [106325-08-0] + TX, fenbuconazol [114369-43-6] + TX, fluquinconazol [136426-54-5] + TX, flusilazol [85509-19-9] + TX, flutriafol [76674-21-0] + TX, hexaconazol [79983-71-4] + TX, imazalilo [35554-44-0] + TX, imibenconazol [86598-92-7] + TX, ipconazol [125225-28-7] + TX, metconazol [125116-23-6] + TX, miclobutanilo [88671-89-0] + TX, pefurazoato [101903-30-4] + TX, penconazol [66246-88-6] + TX, protriocanazol [178928-70-6] + TX, pirifenox [88283-41-4] + TX, procloraz [67747-09-5] + TX, propiconazol [60207-90-1] + TX, simeconazol [149508-90-7] + TX, tebuconazol [107534-96-3] + TX, tetraconazol [112281-77-3] + TX, triadimefón [43121-43-3] + TX, triadimenol [55219-65-3] + TX, triflumizol [99387-89-0] + TX, triticonazol [131983-72-7] + TX, ancimidol [12771-68-5] + TX, fenarimol [60168-88-9] + TX, nuarimol [63284-71-9] + TX, bupirimato [41483-43-6] + TX, dimetirimol [5221-53-4] + TX, etirimol [23947-60-6] + TX, dodemorf [1593-77-7] + TX, fenpropidina [67306-00-7] + TX, fenpropimorf [67564-91-4] + TX, espiroxamina [118134-30-8] + TX, tridemorf [81412-43-3] + TX, ciprodinilo [121552-61-2] + TX, mepanipirim [110235-47-7] + TX, pirimetanilo [53112-28-0] + TX, fenpiclonilo [74738-17-3] + TX, fludioxonilo [131341-86-1] + TX, benalaxilo [71626-11-4] + TX, furalaxilo [57646-30-7] + TX, metalaxilo [57837-19-1] + TX, R-metalaxilo [70630-17-0] + TX, ofurace [58810-48-3] + TX, oxadixilo [77732-09-3] + TX, benomilo [17804-35-2] + TX, carbendazim [10605-21-7] + TX, debacarb [62732-91-6] + TX, fuberidazol [3878-19-1] + TX, tiabendazol [148-79-8] + TX, clozolinato [84332-86-5] + TX, diclozolina [24201-58-9] + TX, iprodiona [36734-19-7] + TX, miclozolina [54864-61-8] + TX, procimidona [32809-16-8] + TX, vinclozolina [50471-44-8] + TX, boscalida [188425-85-6] + TX, carboxina [5234-68-4] + TX, fenfuram [24691-80-3] + TX, flutolanilo [66332-96-5] + TX, mepronilo [55814-41-0] + TX, oxicarboxina [5259-88-1] + TX, pentiopirad [183675-82-3] + TX, tifulzamidina [130000-40-7] + TX, guazatina [108173-90-6] + TX, dodina [2439-10-3] [112-65-2] (base libre) + TX, iminocadina [13516-27-3] + TX, azoxistrobina [131860-33-8] + TX, dimoxistrobina [149961-52-4] + TX, enestroburina [Proc. BCP, Int. Congr., Glasgow, 2003, 1, 93] + TX, fluoxastrobina [361377-29-9] + TX, kresoxim-metilo [143390-89-0] + TX, metominostrobin [133408-50-1] + TX, trifloxistrobina [141517-21-7] + TX, orisastrobina [248593-16-0] + TX, picoxistrobina [117428-22-5] + TX, piraclostrobina [175013-18-0] + TX, ferbam [14484-64-1] + TX, mancozeb [8018-01-7] + TX, maneb [12427-38-2] + TX, metiram [9006-42-2] + TX, propineb [12071-83-9] + TX, tiram [137-26-8] + TX, zineb [12122-67-7] + TX, ziram [137-30-4] + TX, captafol [2425-06-1] + TX, captán [133-06-2] + TX, diclofluanid [1085-98-9] + TX, fluoroimida [41205-21-4] + TX, folpet [133-07-3] + TX, toliifluanid [731-27-1] + TX, caldo bordelés [8011-63-0] + TX, hidróxido de cobre [20427-59-2] + TX, oxiclورو de cobre [1332-40-7] + TX, sulfato de cobre [7758-98-7] + TX, óxido de cobre [1317-39-1] + TX, mancozeb [53988-93-5] + TX, oxina-cobre [10380-28-6] + TX, dinocap [131-72-6] + TX, nitrotal-isopropilo [10552-74-6] + TX, edifenós [17109-49-8] + TX, iprobenfós [26087-47-8] + TX, isoprotiolano [50512-35-1] + TX,

fosdífeno [36519-00-3] + TX, pirazofós [13457-18-6] + TX, tolclofós-metilo [57018-04-9] + TX, acibenzolar-S-metilo [135158-54-2] + TX, anilazina [101-05-3] + TX, bentiavalicarb [413615-35-7] + TX, blasticidina-S [2079-00-7] + TX, quinometionato [2439-01-2] + TX, cloroneb [2675-77-6] + TX, clorotalonilo [1897-45-6] + TX, ciflufenamid [180409-60-3] + TX, cimoxanilo [57966-95-7] + TX, diclona [117-80-6] + TX, diclocimet [139920-32-4] + TX, diclomezina [62865-36-5] + TX, diclorán [99-30-9] + TX, dietofencarb [87130-20-9] + TX, dimetomorf [110488-70-5] + TX, SYP-LI90 (Flumorf) [211867-47-9] + TX, ditianón [3347-22-6] + TX, etaboxam [162650-77-3] + TX, etridiazol [2593-15-9] + TX, famoxadona [131807-57-3] + TX, fenamidona [161326-34-7] + TX, fenoxanilo [115852-48-7] + TX, fentina [668-34-8] + TX, ferimzona [89269-64-7] + TX, fluazinam [79622-59-6] + TX, fluopicolida [239110-15-7] + TX, flusulfamida [106917-52-6] + TX, fenhexamida [126833-17-8] + TX, fosetil-aluminio [39148-24-8] + TX, himexazol [10004-44-1] + TX, iprovalicarb [140923-17-7] + TX, IKF-916 (Ciazofamid) [120116-88-3] + TX, kasugamicina [6980-18-3] + TX, metasulfocarb [66952-49-6] + TX, metrafenona [220899-03-6] + TX, pencicurón [66063-05-6] + TX, ftálica [27355-22-2] + TX, polioxinas [11113-80-7] + TX, probenazol [27605-76-1] + TX, propamocarb [25606-41-1] + TX, proquinazid [189278-12-4] + TX, piroquilón [57369-32-1] + TX, quinoxifeno [124495-18-7] + TX, quitozeno [82-68-8] + TX, azufre [7704-34-9] + TX, tiadinilo [223580-51-6] + TX, triazóxido [72459-58-6] + TX, triciclazol [41814-78-2] + TX, triforina [26644-46-2] + TX, validamicina [37248-47-8] + TX, zoxamida (RH7281) [156052-68-5] + TX, mandipropamid [374726-62-2] + TX, isopirazam [881685-58-1] + TX, sedaxano [874967-67-6] + TX, (9-diclorometileno-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (descrita en WO 2007/048556) + TX, (3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1*H*-pirazol-4-carboxílico (descrita en WO 2006/087343) + TX, [(3*S*,4*R*,4*aR*,6*S*,6*aS*,12*R*,12*aS*,12*bS*)-3-[(ciclopropilcarbonil)oxi]-1,3,4,4*a*,5,6,6*a*,12,12*a*,12*b*-decahidro-6,12-dihidroxi-4,6*a*,12*b*-trimetil-11-oxo-9-(3-piridinil)-2*H*,11*H*naftol[2,1-*b*]pirano[3,4-*e*]piran-4-il]metilciclopropanocarboxilato [915972-17-7] + TX y 1,3,5-trimetil-*N*-(2-metil-1-oxopropil)-*N*-(3-(2-metilpropil)-4-[2,2,2-trifluoro-1-metoxi-1-(trifluorometil)etil]fenil]-1-*H*-pirazol-4-carboxamida [926914-55-8] + TX,

o un compuesto biológicamente activo seleccionado a partir del grupo constituido por *N*[(5-cloro-2-isopropilfenil)metil]-*N*-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metilpirazol-4-carboxamida + TX, 2,6-dimetil-1*H*,5*H*-[1,4]ditiino[2,3-*c*:5,6-*c'*]dipirrol-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-tetrona + TX, 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-*N*-(2-cloro-6-fluorofenil)-2,5-dimetilpirazol-3-amina + TX, 3-(difluorometil)-*N*-(7-fluoro-1,1,3-trimetilindan-4-il)-1-metilpirazol-4-carboxamida + TX, CAS 850881-30-0 + TX, 1,1-dióxido del 3-(3,4-dicloro-1,2-tiazol-5-ilmetoxi)-1,2-benzotiazol + TX, 2-[2-[(2,5-dimetilfenoxi)metil]fenil]-2-metoxi-*N*-metilacetamida + TX, 3-(4,4-difluoro-3,4-dihidro-3,3-dimetilisoquinolin-1-il)quinolona + TX, 2-[2-fluoro-6-[(8-fluoro-2-metil-3-quinolil)oxi]fenil]propan-2-ol + TX, oxatiapirolina + TX, *N*-[6-[[[(1-metiltetrazol-5-il)fenilmetileno]amino]oximetil]-2-piridil]carbamato de *tert*-butilo + TX, *N*-[2-(3,4-difluorofenil)fenil]-3-(trifluorometil)pirazino-2-carboxamida + TX, 3-(difluorometil)-1-metil-*N*-[(3*R*)-1,1,3-trimetilindan-4-il]pirazol-4-carboxamida + TX, *N*-[2-metil-1-[(4-metilbenzoi)amino]metil]propil]carbamato de 2,2,2-trifluoroetil + TX, (2*RS*)-2-[4-(4-clorofenoxi)- α,α,α -trifluoro-*o*-tolil]-1-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)propan-2-ol + TX, (2*RS*)-2-[4-(4-clorofenoxi)- α,α,α -trifluoro-*o*-tolil]3-metil-1-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol + TX, 2-(difluorometil)-*N*-[(3*R*)-3-etil-1,1-dimetilindan-4-il]piridino-3-carboxamida + TX, *N*-(2,5-dimetil-4-fenoxifenil)-*N*-etil-*N*-metilformamidina + TX, *N*-[4-(4,5-diclorotiazol-2-il)oxi-2,5-dimetilfenil]-*N*-etil-*N*-metilformamidina + TX, metanosulfonato de [2-[3-[2-[1-[2-[3,5-bis(difluorometil)pirazol-1-il]acetil]-4-piperidil]tiazol-4-il]-4,5-dihidroisoxazol-5-il]-3-clorofenilo] + TX, *N*-[6-[[[(1-metiltetrazol-5-il)fenilmetileno]amino]oximetil]-2-piridil]carbamato de but-3-inilo + TX, *N*-[[5-[4-(2,4-dimetilfenil)triazol-2-il]-2-metilfenil]metil]carbamato de metilo + TX, 3-cloro-6-metil-5-fenil-4-(2,4,6-trifluorofenil)piridazina + TX, 3-cloro-4-(2,6-difluorofenil)-6-metil-5-fenilpiridazina + TX, 3-(difluorometil)-1-metil-*N*-[1,1,3-trimetilindan-4-il]pirazol-4-carboxamida + TX, 1-[2-[[1-(4-clorofenil)pirazol-3-il]oximetil]-3-metilfenil]-4-metiltetrazol-5-ona + TX, 1-metil-4-[3-metil-2-[[2-metil-4-(3,4,5-trimetilpirazol-1-il)fenoxi]metil]fenil]tetrazol-5-ona + TX, y



+ TX.

Las referencias entre paréntesis detrás de los principios activos, p. ej., [3878-19-1] se refieren al número de registro de Chemical Abstracts. Los componentes de las mezclas descritos anteriormente son conocidos. Cuando los principios activos están incluidos en "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual - A World Compendium; decimotercera edición; Editor: C. D. S. Tomlin; The British Crop Protection Council], se describen en el documento con el número de entrada que se indica entre paréntesis anteriormente en la presente para el compuesto particular, por ejemplo, el compuesto "abamectina" se describe con el número de entrada (1). Cuando se añade "[CCN]" anteriormente en la presente a un compuesto particular, el compuesto en cuestión está incluido en el "Compendium of Pesticide Common Names", que se puede consultar en Internet [A. Wood; Compendium of Pesticide Common Names, Copyright © 1995-

2004], por ejemplo, el compuesto "acetoprol" se describe en la dirección de Internet <http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.html>.

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

La mezcla del principio activo de los compuestos de la fórmula I seleccionados entre A1-A18 (anteriormente) con principios activos descritos anteriormente comprende un compuesto seleccionado entre A1-A18 (anteriormente) y un principio activo tal los definidos anteriormente, preferentemente en una proporción de mezcla de 100:1 a 1:6000, especialmente de 50:1 a 1:50, más especialmente en una proporción de 20:1 a 1:20, incluso más especialmente de 10:1 a 1:10, muy especialmente de 5:1 y 1:5, dando preferencia especial a una proporción de 2:1 a 1:2, y prefiriéndose asimismo una proporción de 4:1 a 2:1, sobre todo en una proporción de 1:1 o 5:1 o 5:2 o 5:3 o 5:4 o 4:1 o 4:2 o 4:3 o 3:1 o 3:2 o 2:1 o 1:5 o 2:5 o 3:5 o 4:5 o 1:4 o 2:4 o 3:4 o 1:3 o 2:3 o 1:2 o 1:600 o 1:300 o 1:150 o 1:35 o 2:35 o 4:35 o 1:75 o 2:75 o 4:75 o 1:6000 o 1:3000 o 1:1500 o 1:350 o 2:350 o 4:350 o 1:750 o 2:750 o 4:750. Estas proporciones de mezcla son proporciones en peso.

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

Las mezclas que comprenden un compuesto de fórmula I seleccionado entre A1-A18 (anteriormente) y uno o más principios activos como los definidos anteriormente se pueden aplicar, por ejemplo, en una forma única "ya mezclada", en una mezcla de pulverización combinada compuesta por formulaciones diferentes de los componentes de cada principio activo, tal como una "mezcla de tanque", y en un uso combinado de cada principio activo cuando estos se aplican de manera secuencial, es decir, uno después del otro en un período razonablemente corto tal como unas horas o días. El orden de aplicación de los compuestos de fórmula I seleccionados entre A1-A18 (anteriormente) y los principios activos como los definidos anteriormente no es esencial para la puesta en práctica de la presente divulgación.

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

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

Otro aspecto de la divulgación se refiere al uso de un compuesto de fórmula I o de un compuesto individual preferido como los definidos anteriormente, de una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula I o al menos un compuesto individual preferido como los definidos anteriormente, o de una mezcla fungicida o insecticida que comprende al menos un compuesto de fórmula I o al menos un compuesto individual preferido como los definidos anteriormente, mezclado con otros fungicidas o insecticidas, como los descritos anteriormente, para controlar o prevenir la infestación de plantas, p. ej., plantas útiles tales como plantas de cultivo, el material de propagación de estas, p. ej., semillas, cultivos recolectados, p. ej., cultivos alimentarios recolectados, o materiales inertes por parte de insectos o microorganismos fitopatógenos, preferentemente organismos fúngicos.

Otro aspecto de la divulgación se refiere a un método para controlar o prevenir una infestación de plantas, p. ej., de plantas útiles tales como plantas de cultivo, del material de propagación de estas, p. ej., semillas, cultivos recolectados, p. ej., cultivos alimentarios recolectados, o de materiales inertes por parte de insectos o microorganismos fitopatógenos o responsables de la descomposición, u organismos potencialmente dañinos para el ser humano, especialmente organismos fúngicos, que comprende aplicar un compuesto de fórmula I o un compuesto individual preferido como los definidos anteriormente como principio activo a las plantas, a partes de las plantas o al emplazamiento de estas, al material de propagación de estas o a cualquier parte de los materiales inertes.

El término "controlar" o "prevenir" se refiere a reducir la infestación por parte de insectos o microorganismos fitopatógenos o responsables de la descomposición, u organismos potencialmente dañinos para el ser humano, especialmente organismos fúngicos, hasta un nivel tal que se demuestra una mejora.

Un método preferido para controlar o prevenir una infestación de plantas de cultivo por parte de microorganismos fitopatógenos, especialmente organismos fúngicos, o insectos que comprende aplicar un compuesto de fórmula I o una composición agroquímica que contenga al menos uno de dichos compuestos, es la aplicación foliar. La frecuencia de aplicación y la tasa de aplicación dependerán del riesgo de infestación por parte del patógeno o insecto correspondiente. Sin embargo, los compuestos de fórmula I también se pueden infiltrar en la planta a través de las raíces mediante la tierra (acción sistémica) empapando el emplazamiento de la planta con una formulación líquida o aplicando los compuestos en forma sólida a la tierra, p. ej., en forma granular (aplicación en la tierra). En cultivos de arrozales, estos materiales granulados se pueden aplicar al campo de arroz inundado. Los compuestos de fórmula I también se pueden aplicar a las semillas (recubrimiento) impregnando las semillas o los tubérculos con una formulación líquida del fungicida o recubriéndolos con una formulación sólida.

Una formulación, p. ej., una composición que contiene el compuesto de fórmula I y, si se desea, un adyuvante sólido o líquido, o monómeros para encapsular el compuesto de fórmula I, se puede preparar empleando un método conocido, habitualmente mezclando y/o moliendo íntimamente el compuesto con diluyentes, por ejemplo, disolventes, portadores sólidos y, opcionalmente, compuestos tensioactivos (surfactantes).

Los métodos de aplicación para las composiciones, es decir, los métodos para controlar las plagas del tipo mencionado anteriormente, por ejemplo, mediante pulverización, atomización, espolvoreación, con cepillo, revestimiento, dispersión o vertido, que deben seleccionarse para adecuarse a los fines deseados de las circunstancias predominantes, y el uso de las composiciones para controlar las plagas del tipo mencionado anteriormente son otros objetos de la divulgación. Las tasas habituales de concentración están comprendidas entre 0.1 y 1000 ppm, preferentemente entre 0.1 y 500 ppm, de principio activo. La tasa de aplicación por hectárea es preferentemente de 1 g a 2000 g de principio activo por hectárea, más preferentemente de 10 a 1000 g/ha, de la manera más preferida de 10 a 600 g/ha. Cuando se emplea como un agente para empapar las semillas, las dosis convenientes son de 10 mg a 1 g de sustancia activa por kg de semillas.

Cuando las combinaciones se emplean para el tratamiento de semillas, en general, son suficientes una tasas de 0.001 a 50 g de un compuesto de fórmula I por kg de semillas, preferentemente de 0.01 a 10 g por kg de semillas.

Convenientemente, una composición que comprende un compuesto de fórmula (I) se aplica ya sea de manera preventiva, que se refiere a antes del desarrollo de la enfermedad, o curativa, que se refiere a después del desarrollo de la enfermedad.

Las composiciones se pueden emplear en cualquier forma convencional, por ejemplo, en forma de un paquete doble, un polvo para el tratamiento de semillas en seco (SS), una emulsión para el tratamiento de semillas (ES), un concentrado fluido para el tratamiento de semillas (CF), una solución para el tratamiento de semillas (LS), un polvo dispersable en agua para el tratamiento de semillas (DS), una suspensión de cápsulas para el tratamiento de semillas (CF), un gel para el tratamiento de semillas (GF), un concentrado emulsionable (CE), un concentrado en suspensión (CS), una suspoemulsión (SE), una suspensión de cápsulas (SC), un gránulo dispersable en agua (GD), un gránulo emulsionable (GE), una emulsión de agua en aceite (EAc), una emulsión de aceite en agua (EAg), una microemulsión (ME), una dispersión oleosa (DO), un fluido miscible en aceite (FAC), un líquido miscible en aceite (LAC), un concentrado soluble (SL), una suspensión de volumen ultrabajo (SU), un líquido de volumen ultrabajo (LU), un concentrado técnico (CT), un concentrado dispersable (CD), un polvo humectable (PH) o cualquier formulación técnicamente factible combinada con adyuvantes aceptables en agricultura.

Estas composiciones se pueden producir empleando métodos convencionales, p. ej., mezclando los principios activos con materiales inertes de formulación adecuados (diluyentes, disolventes, rellenos y opcionalmente otros ingredientes de formulación tales como surfactantes, biocidas, anticongelantes, adherentes, espesantes y compuestos que proporcionen efectos adyuvantes). Cuando se desee obtener una eficacia de duración prolongada, también se pueden emplear formulaciones de liberación lenta convencionales. En particular, las formulaciones que se van a aplicar en formas de pulverización, tales como los concentrados dispersables en agua (p. ej., CE, CS, CD, DO, SE, EAg, EAc y similares), polvos humectables y gránulos, pueden contener surfactantes tales como agentes humectantes y dispersantes y otros compuestos que proporcionen efectos adyuvantes, p. ej., el producto de condensación del formaldehído con sulfonato de naftaleno, un alquilarilsulfonato, un ligninosulfonato, un sulfato de alquilo graso, alquilfenol etoxilado y un alcohol graso etoxilado.

Una formulación para el revestimiento de semillas se aplica con métodos conocidos *per se* a las semillas, empleando la combinación y un diluyente en una forma de formulación para el revestimiento de semillas adecuada, p. ej., como una suspensión acuosa o en una forma de polvo seco que tenga una adherencia satisfactoria a las semillas. Estas formulaciones para el revestimiento de semillas son de uso común en la técnica. Las formulaciones para el revestimiento de semillas pueden contener los principios activos individuales o la combinación de principios activos en forma encapsulada, p. ej., como cápsulas o microcápsulas de liberación lenta.

En general, las formulaciones incluyen de un 0.01 a un 90% en peso de agente activo, de un 0 a un 20% de tensioactivo aceptable en agricultura y de un 10 a un 99.99% de material o materiales inertes y adyuvantes de formulación sólidos o líquidos, estando constituido el agente activo por al menos el compuesto de fórmula I junto con los componentes (B) y (C), y opcionalmente otros agentes activos, particularmente microbicidas, conservantes o similares. Las formas

concentradas de las composiciones contienen generalmente entre aproximadamente un 2 y un 80%, preferentemente entre aproximadamente un 5 y un 70% en peso de agente activo. Las formas de aplicación de la formulación pueden contener, por ejemplo, entre un 0.01 y un 20% en peso, preferentemente entre un 0.01 y un 5% en peso de agente activo. Aunque los productos comerciales se formularán preferentemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

Aunque se prefiere formular los productos comerciales como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas.

EJEMPLOS

Los siguientes Ejemplos sirven para ilustrar la invención. Ciertos compuestos de fórmula I se pueden diferenciar de los compuestos conocidos debido a su mayor eficacia con tasas de aplicación bajas, que puede ser verificada por un experto en la técnica utilizando los procedimientos experimentales que se exponen en los Ejemplos, empleando tasas de aplicación más bajas, cuando proceda, por ejemplo, 50 ppm, 12.5 ppm, 6 ppm, 3 ppm, 1.5 ppm, 0.8 ppm o 0.2 ppm.

En toda esta descripción, las temperaturas se proporcionan en grados Celsius y "p.f." quiere decir punto de fusión. LC/MS quiere decir cromatografía líquida/espectroscopía de masas, y la descripción del equipo y los métodos es:

Método G:

Los espectros se registraron en un espectrómetro de masas (ACQUITY UPLC) de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo único SQD, SQDII o ZQ) dotado de una fuente de electronebulización (polaridad: iones positivos o negativos, capilaridad: 3.00 kV, intervalo del cono: 30-60 V, extractor: 2.00 V, temperatura de la fuente: 150 °C, temperatura de desolvatación: 350 °C, flujo de gas del cono: 0 L/h, flujo del gas de desolvatación: 650 L/h, intervalo de masas: 100-900 Da) y un UPLC Acquity de Waters: bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Desgasificador de disolventes, bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Columna: Waters UPLC HSS T3, 1.8 µm, 30 x 2.1 mm, temp: 60 °C, intervalo de longitudes de onda del DAD (nm): 210-500, gradiente de disolventes: A = agua + 5% de MeOH + 0.05% de HCOOH, B= acetonitrilo + 0.05% de HCOOH, gradiente: 10-100% de B en 1.2 min; flujo (ml/min) 0.85

Método H:

Los espectros se registraron en un espectrómetro de masas (ACQUITY UPLC) de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo único SQD, SQDII o ZQ) dotado de una fuente de electronebulización (polaridad: iones positivos o negativos, capilaridad: 3.00 kV, intervalo del cono: 30-60 V, extractor: 2.00 V, temperatura de la fuente: 150 °C, temperatura de desolvatación: 350 °C, flujo de gas del cono: 0 L/h, flujo del gas de desolvatación: 650 L/h, intervalo de masas: 100-900 Da) y un UPLC Acquity de Waters: bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Desgasificador de disolventes, bomba binaria, compartimento térmico para la columna y detector de haz de diodos. Columna: Waters UPLC HSS T3, 1.8 µm, 30 x 2.1 mm, temp: 60 °C, intervalo de longitudes de onda del DAD (nm): 210-500, gradiente de disolventes: A = agua + 5% de MeOH + 0.05% de HCOOH, B= acetonitrilo + 0.05% de HCOOH, gradiente: 10-100% de B en 2.7 min; flujo (ml/min) 0.85

Ejemplos de formulaciones

<u>Polvos humectables</u>	a)	b)	c)
principio activo [compuesto de fórmula (I)]	25 %	50 %	75 %
lignosulfonato de sodio	5 %	5%	-
laurilsulfato de sodio	3 %	-	5%
diisobutilnaftalenosulfonato de sodio	-	6%	10 %
éter fenol polietilenglicólico (7-8 mol de óxido de etileno)	-	2%	-
ácido silícico sumamente dispersado	5 %	10 %	10 %
Caolín	62 %	27 %	-

El principio activo se mezcla completamente con los adyuvantes y la mezcla se muele completamente en un molino adecuado para obtener polvos humectables que se pueden diluir con agua para obtener suspensiones de la concentración deseada.

<u>Polvos para el tratamiento de semillas en seco</u>	a)	b)	c)
principio activo [compuesto de fórmula (I)]	25 %	50 %	75 %
aceite mineral ligero	5 %	5%	5%
ácido silícico sumamente dispersado	5 %	5 %	-
Caolín	65 %	40 %	-
Talco	-		20

El principio activo se mezcla completamente con los adyuvantes y la mezcla se muele completamente en un molino adecuado para obtener polvos que se pueden utilizar directamente para el tratamiento de semillas.

Concentrado emulsionable

principio activo [compuesto de fórmula (I)]	10 %
éter octilfenol polietilenglicólico (4-5 mol de óxido de etileno)	3 %
dodecibencenosulfonato de calcio	3 %
éter poliglicólico de aceite de ricino (35 mol de óxido de etileno)	4 %
ciclohexanona	30 %
mezcla de xilenos	550 %

5

Se pueden obtener emulsiones de cualquier dilución requerida, las cuales se pueden utilizar en la protección de plantas, a partir de este concentrado por dilución con agua.

<u>Polvos</u>	a)	b)	c)
principio activo [compuesto de fórmula (I)]	5 %	6 %	4 %
talco	95 %	-	-
Caolín	-	94 %	-
relleno mineral	-	-	96%

10 Los polvos listos para usar se obtienen mezclando el principio activo con el portador y moliendo la mezcla en un molino adecuado. Los polvos de este tipo también se pueden emplear en tratamientos en seco para semillas.

Gránulos extrusores

principio activo [compuesto de fórmula (I)]	15 %
lignosulfonato de sodio	2%
carboximetilcelulosa	1%
Caolín	82 %

15 El principio activo se mezcla y muele con los adyuvantes, y la mezcla se humedece con agua. La mezcla se extruye y posteriormente se seca en una corriente de aire.

Gránulos recubiertos

principio activo [compuesto de fórmula (I)]	8%
polietilenglicol (peso molecular 200)	3%
Caolín	89 %

El principio activo finamente molido se aplica uniformemente, en una mezcladora, sobre el caolín humedecido con polietilenglicol. De esta forma se obtienen los gránulos recubiertos que no generan polvo.

5 Concentrado en suspensión

principio activo [compuesto de fórmula (I)]	40 %
propilenglicol	10 %
éter nonilfenol polietilenglicólico (15 mol de óxido de etileno)	6 %
lignosulfonato de sodio	10 %
carboximetilcelulosa	1 %
aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	1 %
Agua	32 %

- 10 Se crea una mezcla íntima entre el principio activo finamente molido y los adyuvantes para obtener un concentrado en suspensión a partir del cual se pueden obtener suspensiones de cualquier dilución deseada por dilución con agua. Utilizando estas diluciones, se pueden tratar tanto plantas vivas como el material de propagación vegetal y se pueden proteger contra la infestación de microorganismos mediante pulverización, vertido o inmersión.

Concentrado fluido para el tratamiento de semillas

principio activo [compuesto de fórmula (I)]	40 %
propilenglicol	5 %
copolímero de OE/OP en butanol	2 %
triestirenofenol con 10-20 moles de OE	2 %
1,2-bencisotiazolin-3-ona (en forma de una solución al 20% en agua)	0.5 %
sal cálcica de pigmento monoazo	5 %
aceite de silicona (en forma de una emulsión al 75% en agua)	0.2 %
Agua	45.3 %

- 15 Se crea una mezcla íntima entre el principio activo finamente molido y los adyuvantes para obtener un concentrado en suspensión a partir del cual se pueden obtener suspensiones de cualquier dilución deseada por dilución con agua. Utilizando estas diluciones, se pueden tratar tanto plantas vivas como el material de propagación vegetal y se pueden proteger contra la infestación de microorganismos mediante pulverización, vertido o inmersión.

Suspensión de cápsulas de liberación lenta

- 20 Se mezclan 28 partes de una combinación del compuesto de fórmula I con 2 partes de un disolvente aromático y 7 partes de una mezcla de diisocianato de tolueno/polifenilisocianato de polimetileno (8:1). Esta mezcla se emulsiona en una mezcla de 1.2 partes de alcohol polivinílico, 0.05 partes de un desespumante y 51.6 partes de agua, hasta que

se obtiene el tamaño de partícula deseado. Se añade a esta emulsión una mezcla de 2.8 partes de 1,6-diaminohexano en 5.3 partes de agua. Se agita la mezcla hasta que finaliza la reacción de polimerización.

La suspensión de cápsulas obtenida se estabiliza añadiendo 0.25 partes de un espesante y 3 partes de un agente dispersante. La formulación de suspensión de cápsulas contiene un 28% de los principios activos. El diámetro medio de una cápsula es de 8-15 micras.

La formulación resultante se aplica a las semillas como una suspensión acuosa en un aparato adecuado para dicho fin.

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1: Este ejemplo ilustra la preparación de 5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-1-(4-metilbencimidazol-1-il)isoquinolina.

Paso 1: Preparación de (2-fluorofenil)-2-metilpropanoato de etilo

A una suspensión de hidruro de sodio (0.69 mol, 27.4 g) en tetrahidrofurano (220 mL) a temperatura ambiente se añadió gota a gota una solución de 2-(2-fluorofenil)acetato de etilo (0.27 mol, 50.0 g) y yodometano (0.82 mmol, 117.9 g) en tetrahidrofurano (60 mL, conc. total 1 M) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche. La reacción se desactivó mediante la adición lenta de una solución acuosa saturada de cloruro de amonio y a continuación se vertió sobre 300 mL de una mezcla de hielo-agua. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo y las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía flash (heptano/acetato de etilo = 19:1) para obtener 2-(2-fluorofenil)-2-metilpropanoato de etilo como un aceite amarillo pálido: LC-MS (Método H) detección UV: 220 nm, Tr = 1.60; MS: (M+1) = 211.2; ¹H RMN (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 1.16 - 1.23 (m, 3 H) 1.57 (s, 6 H) 4.17 (d, J=6.97 Hz, 2 H) 6.99 - 7.05 (m, 1 H) 7.11 - 7.17 (m, 1 H) 7.22 - 7.28 (m, 1 H) 7.33 (td, J=7.89, 1.83 Hz, 1 H); ¹⁹F RMN (377 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm -113.26 (s, 1 F).

Paso 2: Preparación de 3-(2-fluorofenil)-2,3-dimetilbutan-2-ol

Una solución de 2-(2-fluorofenil)-2-metilpropanoato de etilo (0.25 mol, 52.1 g) y un complejo de cloruro de lantano (III) y bis(cloruro de litio) (0.6 M en THF, 0.50 eq., 0.12 mol, 207 mL) en tetrahidrofurano (1.2 M) se agitó a temperatura ambiente durante 1.5 h. A continuación la reacción se enfrió hasta 0 °C y se añadió posteriormente gota a gota una solución de bromuro de metilmagnesio (3.0 M en éter dietílico, 3.0 eq., 0.74 mol, 248 mL). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche, se enfrió hasta 0 °C y a continuación se desactivó mediante la adición gota a gota de una solución acuosa saturada de cloruro de amonio. Se añadió agua y la mezcla de reacción se agitó durante 30 min. más. La mezcla de reacción se filtró sobre Celite y se separaron las dos fases. La fase acuosa se extrajo con éter *tert*-butil metílico y las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron con sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron a presión reducida para obtener 3-(2-fluorofenil)-2,3-dimetilbutan-2-ol como un sólido amarillento: LC-MS (Método H) Detección UV: 220 nm, Tr = 1.46; MS: (M-OH) = 179.3; m.p. 42-43 °C; ¹H RMN (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 1.19 (d, J=1.10 Hz, 6 H) 1.50 (d, J=2.93 Hz, 6 H) 6.97 - 7.04 (m, 1 H) 7.07 - 7.12 (m, 1 H) 7.18 - 7.24 (m, 1 H) 7.40 (td, J=8.25, 1.83 Hz, 1 H); ¹⁹F RMN (377 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm -104.04 (s, 1 F).

Paso 3: Preparación de 5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-1-metilsulfanilisoquinolina.

A ácido sulfúrico (98% p/p, 133 mL, 1 M) enfriado (0 °C) se añadió una mezcla de tiocianato de metilo (133 mmol, 9.73 g) y 3-(2-fluorofenil)-2,3-dimetilbutan-2-ol (1.00 eq., 133 mmol, 26.1 g) en porciones a lo largo de 15 min y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 20 min más. La mezcla de reacción se vertió cuidadosamente sobre 600 mL de hielo-agua y el pH de la capa acuosa se ajustó a ~8 utilizando una solución acuosa de NaOH (30% p/p). La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo y las fases orgánicas combinadas se secaron con Na₂SO₄, se filtraron y se concentraron al vacío para proporcionar (25.1 g, 75 %) de 5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-1-metilsulfanilisoquinolina como un aceite amarillo pálido: LC-MS (Método G) Detección UV: 220 nm, Tr=; MS: (M+1) =; ¹H RMN (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 1.10 (s, 6 H) 1.24 (d, J=2.93 Hz, 6 H) 2.34 (s, 3 H) 7.00 (ddd, J=12.20, 8.34, 1.10 Hz, 1 H) 7.07 - 7.21 (m, 1 H) 7.32 - 7.42 (m, 1 H); ¹⁹F RMN (377 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm -111.06 (s, 1 F).

Paso 4: Preparación de 5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-2*H*-isoquinolin-1-ona.

A una solución de 5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-1-metilsulfanilisoquinolina (99.8 mmol, 25.1 g) en una mezcla de ácido acético (160 mL, 0.25 M) y agua (40 mL) se añadió acetato de sodio (0.10 eq., 9.98 mmol, 0.818 g) y la mezcla se calentó a reflujo durante 2 h. La mezcla de reacción se enfrió a continuación hasta temperatura ambiente y la mayoría de la solución de ácido acético se eliminó al vacío. El residuo se añadió a continuación con cuidado a una mezcla de NaHCO₃ acuoso saturado y acetato de etilo. Se separaron las dos fases y la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con NaHCO₃ acuoso saturado, agua y salmuera, se secaron con Na₂SO₄, se filtraron y se concentraron al vacío para proporcionar 5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-2*H*-isoquinolin-1-ona (21.4 g, 97%) como un aceite amarillo pálido: LC-MS (Método G) Detección UV: 220 nm, Tr = 1.28; MS: (M+1) = 222.2; ¹H RMN (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 1.21 (s, 6 H) 1.36 (d, J=1.00 Hz, 6 H) 6.19 (s a, 1 H) 7.12 (ddd, J=12.38,

8.34, 1.28 Hz, 1 H) 7.20 - 7.26 (m, 1 H) 7.85 (dd, $J=7.52$, 1.28 Hz, 1 H); ^{19}F RMN (377 MHz, CLOROFORMO- d) δ ppm -111.05 (s, 1 F).

Paso 5: Preparación de 1-cloro-5-fluoro-3,3,4,4-tetrametilisquinolina.

5 A una solución de *N,N*-dimetilformamida (6.3 mmol, 0.49 mL) en diclorometano (8 mL, 0.8 M) a temperatura ambiente se añadió cloruro de oxalilo (1.3 eq., 6.01 mmol, 0.53 mL) gota a gota y la suspensión blanca se agitó vigorosamente durante 30 min. A continuación se añadió una solución de 5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-2*H*-isoquinolin-1-ona (4.52 mmol, 1.00 g) en diclorometano (9 mL, 0.5 M) gota a gota y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. La mezcla de reacción se vertió sobre una mezcla enfriada con hielo de una solución acuosa saturada de NaHCO_3 y pentano y se separó la fase orgánica. A continuación se extrajo la fase acuosa con pentano y las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron con Na_2SO_4 , se filtraron y se concentraron para obtener 1-cloro-5-fluoro-3,3,4,4-tetrametilisquinolina (1.02 g, 94 % de rendimiento) como un aceite incoloro: LC-MS (Método G) Detección UV: 220 nm, $\text{Tr}=1.16$; MS: ($M+1$) = 240-242; ^1H RMN (400 MHz, CLOROFORMO- d) δ ppm 1.27 (s, 6 H) 1.38 (s, 6 H) 7.15-7.20 (m, 1 H) 7.26 - 7.36 (m, 1 H) 7.62 (d, 1 H).

Paso 6: Preparación de 5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-1-(4-metilbencimidazol-1-il)isoquinolina.

15 A una solución de 1-cloro-5-fluoro-3,3,4,4-tetrametilisquinolina (1.67 mmol, 0.430 g) en piridina (0.20 M, 9.0 mL) a temperatura ambiente se añadió 4-metil-1*H*-bencimidazol (1.5 eq., 2.69 mmol, 0.356 g) y la mezcla se agitó a 90 °C durante 15 horas. Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente y a continuación se concentró al vacío. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía flash para obtener 5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-1-(4-metilbencimidazol-1-il)isoquinolina (0.525 g, 87% de rendimiento) como un sólido beige: $\text{pf}=118-120^\circ\text{C}$, LC-MS (Método G) Detección UV: 220 nm, $\text{Tr}=1.19$, MS: ($M+1$) = 336; ^1H RMN (400 MHz, CLOROFORMO- d) δ ppm 1.32 (s, 6 H) 1.47 (s, 6 H) 2.71 (s, 3H) 6.91-6.95 (m, 1 H) 7.10 - 7.25 (m, 5 H) 8.18 (s, 1 H).

Ejemplo 2: Este ejemplo ilustra la preparación de 4,4-difluoro-3,3-dimetil-1-(4-metilbencimidazol-1-il)isoquinolina

Paso 1: Preparación de 3,3-dimetil-2*H*-isoquinolin-1,4-diona.

25 A una solución de 3,3-dimetil-2,4-dihidroisoquinolin-1-ona (57.1 mmol, 10.0 g) en CCl_4 (0.20 M, 285 mL) a temperatura ambiente se añadió *N*-bromosuccinimida (3.0 eq., 171 mmol, 30.5 g) y AIBN (0.15 eq., 8.5 mmol, 1.43 g) y la mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 3 horas. Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente, se concentró al vacío y se diluyó con EtOAc, se lavó con agua y salmuera, se secó con Na_2SO_4 , se filtró y se concentró para obtener 4,4-dibromo-3,3-dimetil-2*H*-isoquinolin-1-ona (25.2 g) como un sólido amarillo claro que se utilizó directamente en el siguiente paso sin una purificación adicional: LC-MS (Método H) Detección UV: 220 nm, $\text{Tr}=1.34$; MS: ($M+1$) = 332-334-336; ^1H RMN (400 MHz, CLOROFORMO- d) δ ppm 1.57 (s, 6 H) 7.21 (s a, 1 H) 7.70 - 7.77 (m, 1 H) 7.78 - 7.85 (m, 1 H) 8.06 - 8.14 (m, 1 H) 8.23 - 8.30 (m, 1 H).

35 A una solución de 4,4-dibromo-3,3-dimetil-2*H*-isoquinolin-1-ona (20.0 g) en una mezcla de agua (450 mL) y tetrahidrofurano (225 mL) se añadió carbonato de sodio (3.0 eq., 135 mmol, 14.3 g) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 h y a 70 °C durante 4 h 30 min. Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente, se diluyó con agua, se acidificó hasta pH 3-4 con 90 mL de una solución 2 M de ácido clorhídrico y se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos combinados se secaron con Na_2SO_4 , se filtraron y se concentraron para obtener 3,3-dimetil-2*H*-isoquinolin-1,4-diona (9.95 g) como un sólido amarillo: LC-MS (Método H) Detección UV: 220 nm, $\text{Tr}=0.81$; MS: ($M+1$) = 190; ^1H RMN (400 MHz, CLOROFORMO- d) δ ppm 1.77 (s, 3 H) 1.97 (s, 3 H) 7.39 (s, 1 H) 7.46 - 7.58 (m, 1 H) 7.60 - 7.71 (m, 1 H) 7.98 - 8.22 (m, 2 H).

40 **Paso 2:** Preparación de 1-cloro-3,3-dimetilisquinolin-4-ona.

45 A una solución de *N,N*-dimetilformamida (2.3 mL, 30 mmol) en diclorometano (52 mL, 0.6 M) a temperatura ambiente se añadió cloruro de oxalilo (0.67 eq., 20 mmol, 1.8 mL) gota a gota durante un periodo de 35 min y la suspensión blanca se agitó vigorosamente durante 15 min hasta que cesó el desprendimiento de gas. Una solución de 3,3-dimetil-2*H*-isoquinolin-1,4-diona (2.5 g, 13 mmol) en diclorometano (25 mL) se añadió a continuación gota a gota y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. La mezcla de reacción se vertió sobre una mezcla enfriada con hielo de una solución acuosa saturada de NaHCO_3 y pentano y se separó la fase orgánica. A continuación se extrajo la fase acuosa con pentano y las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron con Na_2SO_4 , se filtraron y se concentraron para obtener 1-cloro-3,3-dimetilisquinolin-4-ona (2.5 g, 91 % de rendimiento) como un sólido amarillo: LC-MS (Método H) Detección UV: 220 nm, $\text{Tr}=1.34$; MS: ($M+1$) = 208-210; ^1H RMN (400 MHz, CLOROFORMO- d) δ ppm 1.47 (s, 6 H) 7.62 - 7.69 (m, 1 H) 7.73 - 7.81 (m, 1 H) 7.90 (dd, $J=8.07$, 0.73 Hz, 1 H) 8.04 (dd, $J=7.50$, 0.90 Hz, 1 H).

Paso 3: Preparación de 3,3-dimetil-1-(4-metilbencimidazol-1-il)isoquinolin-4-ona.

55 A una solución de 1-cloro-3,3-dimetilisquinolin-4-ona (3.61 mmol, 0.750 g) en piridina (0.07 M, 50 mL) a temperatura ambiente se añadió 4-metil-1*H*-bencimidazol (1.5 eq., 0.716 g, 5.42 mmol) y la mezcla se agitó a 100 °C durante 15 horas. Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente y a continuación se concentró al vacío. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía flash para obtener 3,3-dimetil-1-(4-metilbencimidazol-

1-*il*)isoquinolin-4-ona (0.569 g, 52% de rendimiento) como un aceite marrón: LC-MS (Método G) Detección UV: 220 nm, Tr = 0.98, MS: (M+1) = 305; ¹H RMN (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 1.63 (s, 6 H) 2.75 (s, 3 H) 7.15 - 7.27 (m, 3 H) 7.36 - 7.42 (m, 1 H) 7.70 - 7.82 (m, 2 H) 8.18 - 8.25 (m, 1 H) 8.28 (s, 1 H).

Paso 4: Preparación de 4,4-difluoro-3,3-dimetil-1-(4-metilbencimidazol-1-*il*)isoquinolina.

- 5 Una solución de 3,3-dimetil-1-(4-metilbencimidazol-1-*il*)isoquinolin-4-ona (1.85 mmol, 560 mg) en 2,2-difluoro-1,3-dimetilimidazolidina (10.0 eq., 18.5 mmol, 2.4 mL) se agitó a 105 °C durante toda la noche. Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente, se diluyó con DCM y se desactivó mediante la adición lenta a una solución acuosa saturada de NaHCO₃. Las 2 fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con DCM. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron con Na₂SO₄, se filtraron y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía flash para obtener 4,4-difluoro-3,3-dimetil-1-(4-metilbencimidazol-1-*il*)isoquinolina (36 mg, 60% de rendimiento) como un sólido blanco: LC-MS (Método G) Detección UV: 220 nm, Tr = 1.12; MS: (M+1) = 326; pf 142 – 149 °C; ¹H RMN (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 1.49 (s, 6 H) 2.76 (s, 3 H) 7.15 - 7.27 (m, 2 H) 7.34 - 7.42 (m, 2 H) 7.57 - 7.64 (m, 1 H) 7.71 - 7.79 (m, 1 H) 7.90 - 7.97 (m, 1 H) 8.31 (s, 1 H); ¹⁹F RMN (377 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm -112.38 (s a, 1 F).
- 10
- 15 **Ejemplo 3:** Este ejemplo ilustra la preparación de 1'-(bencimidazol-1-*il*)-3',3'-dimetilespiro(ciclopropano-1,4'-isoquinolina)

Paso 1: Preparación de 3,3-dimetilespiro(2*H*-isoquinolin-4,1'-ciclopropano)-1-ona.

- En un autoclave se añadió una solución de 2-(1-fenilciclopropil)propan-2-amina (120 mg, 0.685 mmol), benzoquinona (2.0 eq., 1.37 mmol, 153 mg) y acetato de paladio (II) (0.05 eq., 0.034 mmol, 7.6 mg) en ácido acético (4.6 mL, 0.15 M) y el reactor a presión elevada se presurizó con monóxido de carbono (3 bar) y se calentó a 110 °C durante toda la noche. Se permitió que el recipiente de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente, se despresurizó y la mezcla de reacción se diluyó con diclorometano y se desactivó mediante la adición de una solución acuosa de NaOH (2.0 M) hasta alcanzar pH>9. Las dos fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con diclorometano dos veces. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron con Na₂SO₄, se filtraron, se concentraron y se purificaron mediante cromatografía flash para obtener 3,3-dimetilespiro(2*H*-isoquinolin-4,1'-ciclopropano)-1-ona (27 mg, 20 % de rendimiento) como una goma amarillenta: LC-MS (Método G), Tr= 0.80; MS: (M+1) = 202; ¹H RMN (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 0.96 (t, 2 H) 1.10 (t, 2H) 1.18 (s, 6 H) 6.21 (NH, 1H) 6.91 (d, 1H) 7.20 (t, 1 H) 7.45 (t, 1 H) 8.09 (d, 1 H).
- 20
- 25

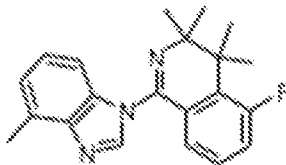
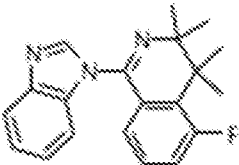
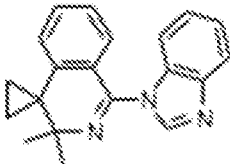
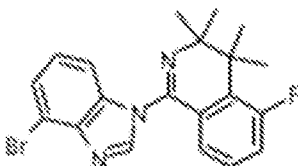
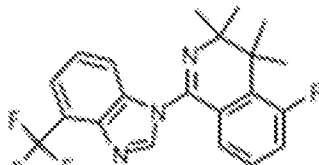
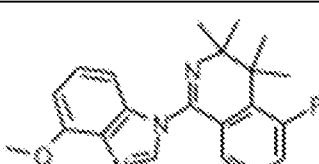
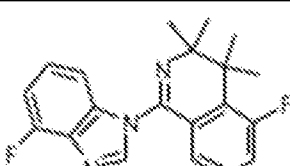
Paso 2: Preparación de 1'-cloro-3',3'-dimetilespiro(ciclopropano-1,4'-isoquinolina).

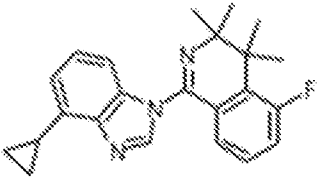
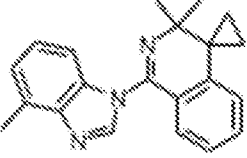
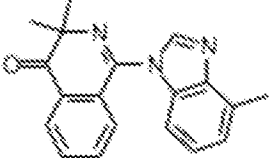
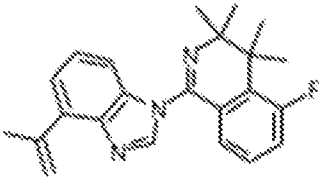
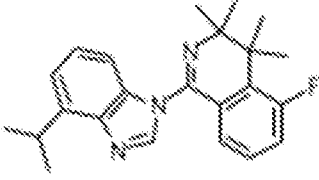
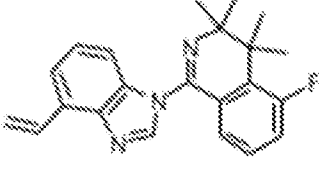
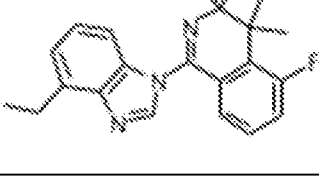
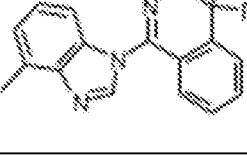
- 30 A una solución de *N,N*-dimetilformamida (0.63 mmol, 0.049 mL) en diclorometano (1 mL, 0.5 M) a temperatura ambiente se añadió cloruro de oxalilo (1.3 eq., 0.63 mmol, 0.056 mL) gota a gota y la suspensión blanca se agitó vigorosamente durante 30 min. A continuación se añadió una solución de 3,3-dimetilespiro(2*H*-isoquinolin-4,1'-ciclopropano)-1-ona (0.423 mmol, 85 mg) en diclorometano (0.8 mL, conc. total 0.25 M) gota a gota y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. La mezcla de reacción se vertió sobre una mezcla enfriada con hielo de una solución acuosa saturada de NaHCO₃ y pentano y se separó la fase orgánica. A continuación se extrajo la fase acuosa con pentano y las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron con Na₂SO₄, se filtraron y se concentraron para obtener 1'-cloro-3',3'-dimetilespiro(ciclopropano-1,4'-isoquinolina) (101 g, 98 % de rendimiento) como un líquido beige: LC-MS (Método G), Tr= 1.06; MS: (M+1) = 220-222.
- 35

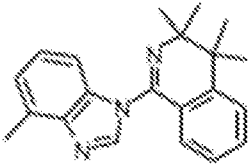
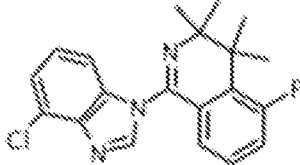
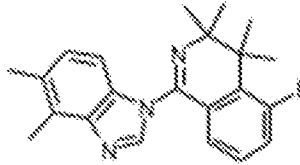
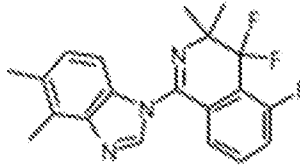
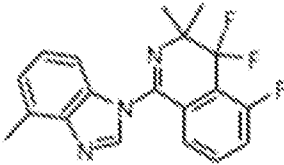
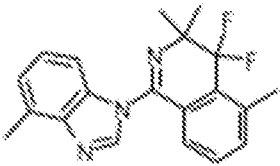
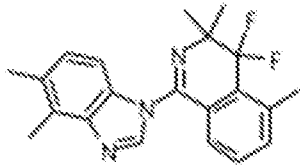
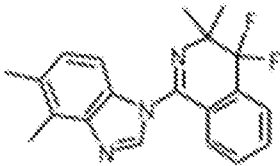
Paso 3: Preparación de 1'-(bencimidazol-1-*il*)-3',3'-dimetilespiro(ciclopropano-1,4'-isoquinolina).

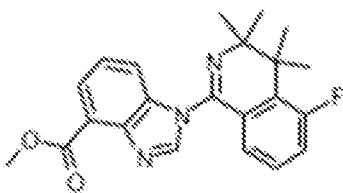
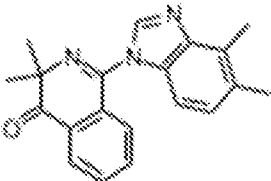
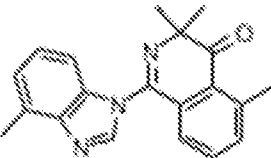
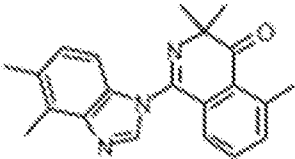
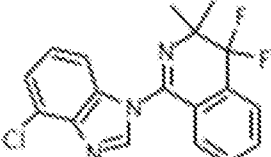
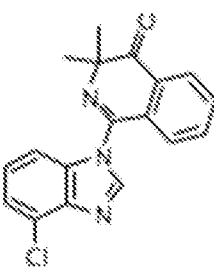
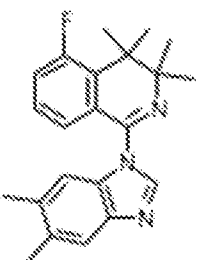
- 40 A una solución de 1'-cloro-3',3'-dimetilespiro(ciclopropano-1,4'-isoquinolina) (0.064 mmol, 14 mg) en piridina (1.3 mL, 0.05 M) se añadió bencimidazol (5 eq., 0.32 mmol, 38 mg) y la mezcla se agitó a 90 °C durante 1 h. Se permitió que la mezcla de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente y a continuación se concentró al vacío. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía flash para obtener 1'-(bencimidazol-1-*il*)-3',3'-dimetilespiro(ciclopropano-1,4'-isoquinolina) (9 mg, 50% de rendimiento) como una goma amarilla: LC-MS (Método G), Tr= 1.04; MS: (M+1) = 302; ¹H RMN (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 1.01 (t, 2 H) 1.17 (t, 2H) 1.23 (s, 6 H) 7.08 (d, 1H) 7.15-7.24 (m, 2H) 7.27-7.35 (m, 2 H) 7.48 (t, 1 H) 7.52 (d, 1 H) 7.84 (d, 1 H) 8.30 (s, 1 H).
- 45

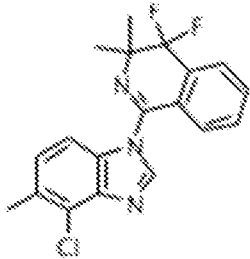
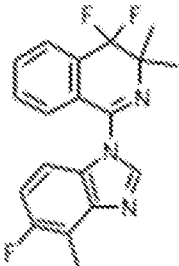
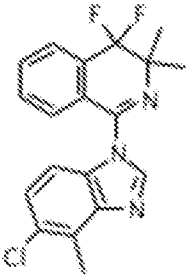
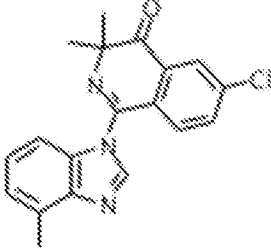
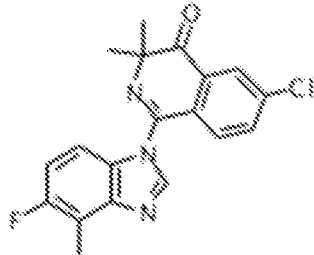
Tabla E: Datos físicos de los compuestos de fórmula I:

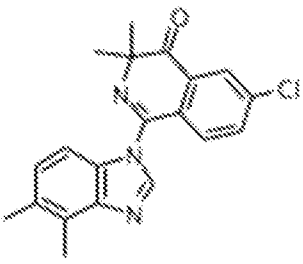
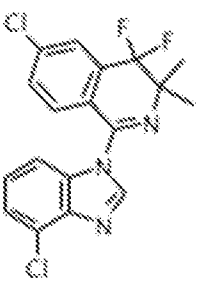
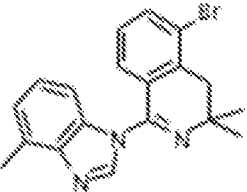
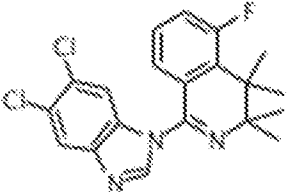
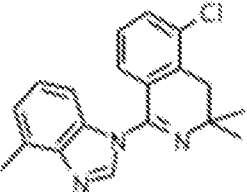
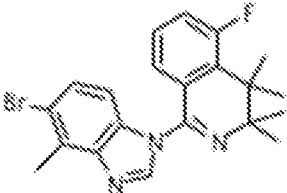
Entrada	ESTRUCTURA	t _R (min)	[M+H] (medida)	Método	PF °C
E-1		1.15	336.4	G	45 - 46
E-2		1.13	322.5	G	
E-3		1.04	302	G	
E-4		1.22	401.3	G	48 - 49
E-5		1.25	390.5	G	
E-6		1.13	352.5	G	
E-7		1.17	340.4	G	

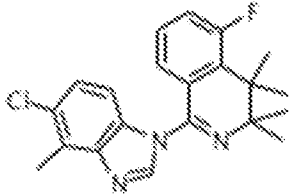
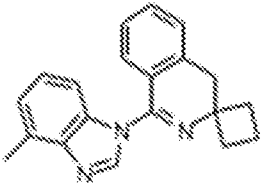
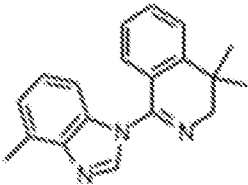
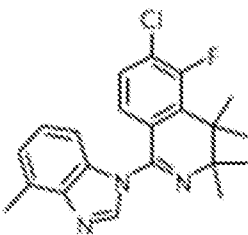
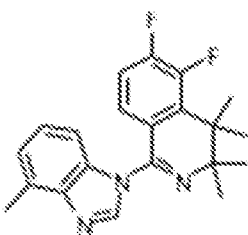
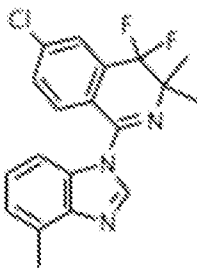
Entrada	ESTRUCTURA	t _R (min)	[M+H] (medida)	Método	PF °C
E-8		1.26	362.5	G	
E-9		1.10	316	G	
E-10		0.96	304	G	123 - 125
E-11		1.30	362.5	G	
E-12		1.31	364.5	G	113 - 114
E-13		1.25	348.4	G	70 - 71
E-14		1.25	350.5	G	87 - 88
E-15		1.10	326	G	

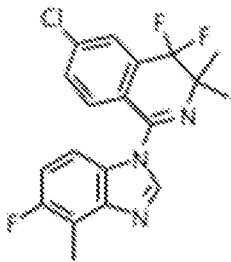
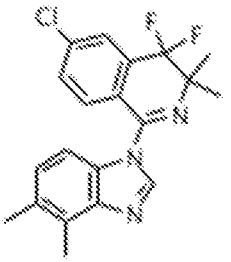
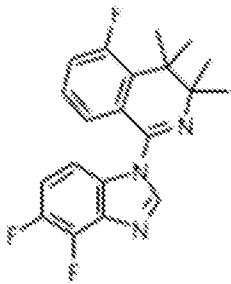
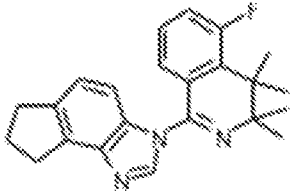
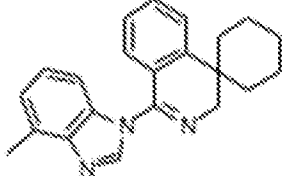
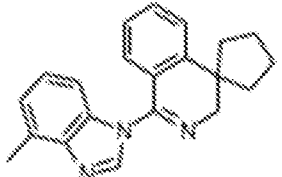
Entrada	ESTRUCTURA	t _R (min)	[M+H] (medida)	Método	PF °C
E-16		1.14	318	G	
E-17		1.21	356.4	G	50 - 51
E-18		1.19	350.6	G	
E-19		1.13	358	G	157 - 159
E-20		1.08	344	G	
E-21		1.14	340.5	G	
E-22		1.18	354.5	G	
E-23		1.13	340.5	G	132-133

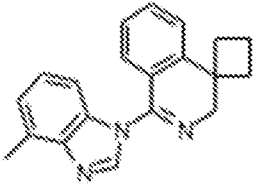
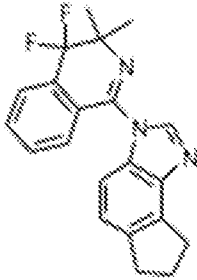
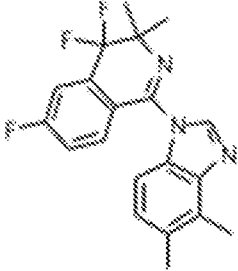
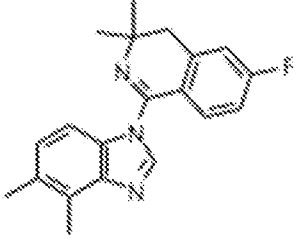
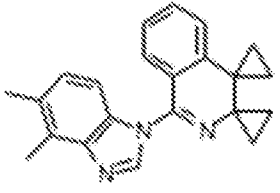
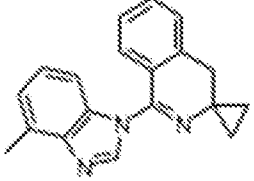
Entrada	ESTRUCTURA	t _R (min)	[M+H] (medida)	Método	PF °C
E-24		1.10	380.4	G	178 - 179
E-25		0.99	318.4	G	159 - 161
E-26		1.03	318.5	G	96 - 101
E-27		1.07	332.5	G	145 - 149
E-28		1.81	347	H	199-202
E-29		1.51	325	H	
E-30		1.21	351	G	

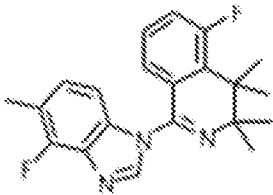
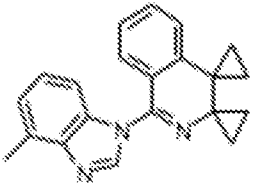
Entrada	ESTRUCTURA	t _R (min)	[M+H] (medida)	Método	PF °C
E-31		1.92	362	H	
E-32		1.16	344	G	118 - 121
E-33		1.23	361	G	
E-34		1.71	339	H	129 - 133
E-35		1.80	357	H	133 - 136

Entrada	ESTRUCTURA	t _R (min)	[M+H] (medida)	Método	PF °C
E-36		1.83	353	H	196 - 199
E-37		2.00	381	H	197 - 200
E-38		1.19	369	G	52 - 54
E-39		1.32	391	G	126 - 127
E-40		1.17	324	G	
E-41		1.33	415	G	122 - 124

Entrada	ESTRUCTURA	t _R (min)	[M+H] (medida)	Método	PF °C
E-42		1.31	370	G	102 - 103
E-43		1.12	302	G	132 - 133
E-44		1.07	290	G	
E-45		1.27	370	G	147 - 151
E-46		1.21	354	G	122 - 125
E-47		1.99	361	H	

Entrada	ESTRUCTURA	t _R (min)	[M+H] (medida)	Método	PF °C
E-48		2.06	379	H	
E-49		2.10	375	H	
E-50		1.23	358	G	112 - 114
E-51		1.27	362	G	177 - 178
E-52		1.27	330	G	
E-53		1.20	316	G	

Entrada	ESTRUCTURA	t _R (min)	[M+H] (medida)	Método	PF °C
E-54		0.81	302	G	
E-55		1.88	352	H	
E-56		1.92	358	H	
E-57		1.75	322	H	143 - 145
E-58		1.14	328	G	141 - 143
E-59		1.06	288	G	

Entrada	ESTRUCTURA	t _R (min)	[M+H] (medida)	Método	PF °C
E-60		1.24	354	G	
E-61		1.11	314	G	

Ejemplos biológicos

Botryotinia fuckeliana (*Botrytis cinerea*)/cultivo líquido (moho gris)

- 5 Se mezclan conidios del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de Vogels). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de ensayo en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo de nutrientes que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determina fotométricamente 3-4 días después de la aplicación.

- 10 Los siguientes compuestos de la Tabla E proporcionaron al menos un 80% de control de la enfermedad a 200 ppm, en comparación con los discos foliares de control no tratados en las mismas condiciones, los cuales presentan un desarrollo considerable de la enfermedad: E-1, E-2, E-3, E-4, E-5, E-6, E-7, E-8, E-9, E-10, E-11, E-12, E-13, E-14, E-15, E-16, E-17, E-18, E-19, E-20, E-21, E-22, E-23, E-25, E-26, E-27, E-29, E-30, E-31, E-32, E-33, E-34, E-35, E-36, E-37, E-38, E-39, E-40, E-41, E-42, E-43, E-44, E-45, E-46, E-47, E-48, E-49, E-50, E-51, E-52, E-53, E-54, E-55, E-56, E-57, E-58, E-59, E-60, E-61

Fusarium culmorum/cultivo líquido (fusariosis de la espiga)

- 15 Se mezclan conidios del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa, PDB). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de ensayo en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo de nutrientes que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determina fotométricamente 3-4 días después de la aplicación.
- 20 Los siguientes compuestos de la Tabla E proporcionaron al menos un 80% de control de la enfermedad a 200 ppm, en comparación con los discos foliares de control no tratados en las mismas condiciones, los cuales presentan un desarrollo considerable de la enfermedad: E-1, E-2, E-4, E-7, E-9, E-14, E-15, E-16, E-17, E-18, E-19, E-20, E-21, E-22, E-23, E-25, E-26, E-27, E-30, E-31, E-32, E-33, E-34, E-35, E-36, E-41, E-42, E-45, E-46, E-47, E-48, E-49, E-50, E-51, E-55, E-56, E-57, E-58, E-59, E-60, E-61

- 25 *Gaeumannomyces graminis*/cultivo líquido (pietín de los cereales)

- 30 Se mezclaron fragmentos de micelios del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa, PDB). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de ensayo en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo de nutrientes que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determina fotométricamente 4-5 días después de la aplicación.

Los siguientes compuestos de la Tabla E proporcionaron al menos un 80% de control de la enfermedad a 200 ppm, en comparación con los discos foliares de control no tratados en las mismas condiciones, los cuales presentan un desarrollo considerable de la enfermedad: E-1, E-3, E-4, E-7, E-8, E-9, E-14, E-15, E-16, E-17, E-18, E-19, E-21, E-23, E-30, E-31, E-32, E-33, E-37, E-41, E-47, E-48, E-49, E-51, E-58, E-59, E-60, E-61

- 35 *Glomerella lagenarium* (*Colletotrichum lagenarium*)/cultivo líquido (antracnosis):

Se mezclan conidios del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa, PDB). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de ensayo en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo de nutrientes que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y la inhibición del crecimiento se mide fotométricamente 3-4 días después de la aplicación.

Los siguientes compuestos de la Tabla E proporcionaron al menos un 80% de control de la enfermedad a 200 ppm, en comparación con los discos foliares de control no tratados en las mismas condiciones, los cuales presentan un desarrollo considerable de la enfermedad: E-1, E-2, E-3, E-4, E-5, E-6, E-7, E-8, E-9, E-10, E-11, E-12, E-13, E-14, E-15, E-16, E-17, E-18, E-19, E-20, E-21, E-22, E-23, E-25, E-26, E-27, E-30, E-31, E-32, E-33, E-38, E-39, E-40, E-41, E-42, E-43, E-44, E-45, E-46, E-49, E-50, E-54, E-55, E-56, E-57, E-58, E-59, E-60, E-61

Monographella nivalis (*Microdochium nivale*)/cultivo líquido (gomosis de los cereales)

Se mezclan conidios del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa, PDB). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de ensayo en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo de nutrientes que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determina fotométricamente 4-5 días después de la aplicación.

Los siguientes compuestos de la Tabla E proporcionaron al menos un 80% de control de la enfermedad a 200 ppm, en comparación con los discos foliares de control no tratados en las mismas condiciones, los cuales presentan un desarrollo considerable de la enfermedad: E-1, E-2, E-4, E-5, E-6, E-7, E-8, E-9, E-10, E-11, E-12, E-13, E-14, E-15, E-16, E-17, E-18, E-19, E-20, E-21, E-22, E-23, E-25, E-26, E-27, E-30, E-31, E-32, E-33, E-34, E-37, E-38, E-39, E-40, E-41, E-42, E-43, E-44, E-45, E-46, E-47, E-48, E-49, E-50, E-51, E-53, E-54, E-55, E-56, E-57, E-58, E-59, E-60, E-61

Mycosphaerella graminicola (*Septoria tritici*)/cultivo líquido (septoriasis)

Se mezclan conidios del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa, PDB). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de ensayo en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo de nutrientes que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determina fotométricamente 4-5 días después de la aplicación.

Los siguientes compuestos de la Tabla E proporcionaron al menos un 80% de control de la enfermedad a 200 ppm, en comparación con los discos foliares de control no tratados en las mismas condiciones, los cuales presentan un desarrollo considerable de la enfermedad: E-1, E-18, E-21, E-22, E-30, E-32, E-33, E-34, E-35, E-36, E-50, E-53, E-54, E-55, E-56, E-57, E-60

Magnaporthe grisea (*Pyricularia oryzae*)/arroz/prevención en discos foliares (añublo del arroz)

Se colocan segmentos foliares de arroz cv. Ballila sobre agar en una placa de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulverizan con el compuesto de ensayo formulado diluido en agua. Los segmentos foliares se inoculan con una suspensión de esporas del hongo 2 días después de la aplicación. Los segmentos foliares inoculados se incuban a 22 °C y un 80% de HR con un régimen de luz que consiste en 24 h de oscuridad seguidas de 12 h de luz/12 h de oscuridad en una cámara climática, y la actividad de un compuesto se determina como el porcentaje de control de la enfermedad en comparación con los segmentos foliares no tratados cuando se observa un nivel adecuado de daños debidos a la enfermedad en segmentos foliares de control no tratados (5–7 días después de la aplicación).

Los siguientes compuestos de la Tabla E proporcionaron al menos un 80% de control de la enfermedad a 200 ppm, en comparación con los discos foliares de control no tratados en las mismas condiciones, los cuales presentan un desarrollo considerable de la enfermedad: E-21, E-42, E-49, E-50

Magnaporthe grisea (*Pyricularia oryzae*)/cultivo líquido (añublo del arroz)

Se mezclan conidios del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de dextrosa de papa, PDB). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de ensayo en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo de nutrientes que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determina fotométricamente 3-4 días después de la aplicación.

Los siguientes compuestos proporcionaron al menos un 80% de control de *Magnaporthe grisea* a 20 ppm, en comparación con el control no tratado en las mismas condiciones, el cual presentó un desarrollo considerable de la enfermedad: E-1, E-4, E-5, E-6, E-7, E-8, E-9, E-10, E-11, E-12, E-13, E-14, E-15, E-16, E-17, E-18, E-19, E-20, E-21, E-22, E-23, E-24, E-25, E-26, E-27, E-30, E-31, E-32, E-33, E-34, E-35, E-36, E-37, E-38, E-39, E-40, E-41, E-42, E-43, E-44, E-45, E-46, E-47, E-48, E-49, E-50, E-51, E-52, E-53, E-54, E-55, E-56, E-57, E-58, E-59, E-60, E-61

Fusarium culmorum/trigo/prevencción en espiguillas (fusariosis de la espiga)

- 5 Se colocan espiguillas de trigo cv. Monsun sobre agar en placas de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulverizan con el compuesto de ensayo formulado diluido en agua. Las espiguillas se inoculan con una suspensión de esporas del hongo 1 día después de la aplicación. Las espiguillas inoculadas se incuban a 20 °C y un 60% de HR con un régimen de luz que consiste en 72 h de semioscuridad seguidas de 12 h de luz / 12 h de oscuridad en una cámara climática, y la actividad de un compuesto se determina como el porcentaje de control de la enfermedad en comparación con las espiguillas no tratadas cuando se observa un nivel adecuado de daños debidos a la enfermedad en espiguillas de control no tratadas (6–8 días después de la aplicación).
- 10 Los siguientes compuestos proporcionaron al menos un 80% de control de *Fusarium culmorum* a 200 ppm, en comparación con el control no tratado en las mismas condiciones, el cual presentó un desarrollo considerable de la enfermedad: E-20, E-46, E-49, E-56, E-58

Pyrenophora teres/cebada/prevencción en discos foliares (helmintosporiosis reticular)

- 15 Se colocan segmentos foliares de cebada cv. Hasso sobre agar en una placa de múltiples pocillos (formato de 24 pocillos) y se pulverizan con el compuesto de ensayo formulado diluido en agua. Los segmentos foliares se inoculan con una suspensión de esporas del hongo 2 días después de la aplicación. Los segmentos foliares inoculados se incuban a 20°C y 65% de HR con un régimen de luz que consiste en 12 h de luz / 12 h de oscuridad en una cámara climática y la actividad de un compuesto se determina como control de enfermedad en comparación con segmentos foliares no tratados cuando se observa un nivel adecuado de daños debido a la enfermedad en segmentos foliares de control no tratados (5 - 7 días después de la aplicación).
- 20 Los siguientes compuestos proporcionaron al menos un 80% de control de *Pyrenophora teres* a 200 ppm, en comparación con el control no tratado en las mismas condiciones, el cual presentó un desarrollo considerable de la enfermedad: E-16

Pyrenophora teres / cultivo líquido (helmintosporiosis reticular)

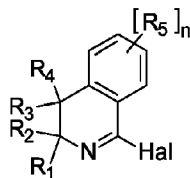
- 25 Se mezclan conidios del hongo procedentes de un depósito criogénico directamente en un caldo de nutrientes (caldo de Vogels). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de ensayo en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo de nutrientes que contiene las esporas fúngicas. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determina fotométricamente 3-4 días después de la aplicación.
- 30 Los siguientes compuestos proporcionaron al menos un 80% de control de *Pyrenophora teres* a 20 ppm, en comparación con el control no tratado en las mismas condiciones, el cual presentó un desarrollo considerable de la enfermedad: E-1, E-4, E-5, E-6, E-7, E-9, E-10, E-11, E-12, E-13, E-14, E-15, E-16, E-17, E-18, E-19, E-20, E-21, E-22, E-23, E-25, E-26, E-27

Sclerotinia sclerotiorum / cultivo líquido (putrefacción algodonosa)

- 35 Se mezclan directamente fragmentos de micelios de un cultivo líquido recién cultivado del hongo en caldo de nutrientes (caldo de Vogels). Después de colocar una solución (DMSO) del compuesto de ensayo en una placa de microvaloración (formato de 96 pocillos), se añade el caldo de nutrientes que contiene el material fúngico. Las placas de ensayo se incuban a 24 °C y la inhibición del crecimiento se determina fotométricamente 3-4 días después de la aplicación.
- 40 Los siguientes compuestos proporcionaron al menos un 80% de control de *Sclerotinia sclerotiorum* a 20 ppm, en comparación con el control no tratado en las mismas condiciones, el cual presentó un desarrollo considerable de la enfermedad: E-1, E-15, E-16, E-17, E-18, E-19, E-20, E-21, E-22, E-23, E-25, E-26, E-27, E-30, E-31, E-32, E-33, E-37, E-38, E-39, E-40, E-41, E-42, E-43, E-44, E-45, E-46, E-55, E-56, E-57, E-58, E-61

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (IV)



(III)

5

donde

R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, ciano, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₂-C₆ y alquinilo C₂-C₆, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo y alquinilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆; o

10

R₁ y R₂ junto con el átomo de carbono al cual se encuentran unidos representan un grupo cicloalquilo C₃-C₁₀, el cual puede estar sustituido opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente a partir del grupo constituido por halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆;

15

R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente entre halógeno, hidroxilo, alcoxi C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₂-C₆ y alquinilo C₂-C₆, en los cuales los grupos alquilo, alcoxi, cicloalquilo, alquenilo y alquinilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆; o

20

cada R₅ representa independientemente halógeno, hidroxilo, mercapto, nitro, ciano, formilo, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₆, alquinilo C₃-C₆, alquiltio C₁-C₆, -C(=NOR_a)(alquilo C₁-C₆), (alquil C₁-C₆)carbonilo, arilo, heteroarilo, arilo o heteroarilo, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxi, alquenilo, alquinilo, arilo y heteroarilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 5 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, ciano y alquiltio C₁-C₆; n es 0, 1, 2, 3 o 4;

25

R_a se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, alquenilo C₃-C₆ y alquinilo C₃-C₆, en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo y alquinilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alcoxi C₁-C₆ y alquiltio C₁-C₆;

o una de sus sales o *N*-óxidos.

2. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R₃ y R₄ son halógeno.

3. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde R₃ y R₄ son fluoro.

30

4. El compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde cada R₅ representa independientemente halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₄, alcoxi C₁-C₃, alquenilo C₃-C₆, alquinilo C₃-C₆, alquiltio C₁-C₃, -C(=NOR_a)(alquilo C₁-C₆), fenilo, heteroarilo (donde el heteroarilo es piridilo, tiazolilo u oxazolilo), en los cuales los grupos alquilo, cicloalquilo, alcoxi, alquenilo, alquinilo, fenilo y heteroarilo pueden estar sustituidos opcionalmente con de 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃; n es 0, 1 o 2.

35

5. El compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde cada R₅ es cloro, fluoro, bromo o metilo; n es 1.