

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 397 977**

(51) Int. Cl.:

C07D 261/04 (2006.01)
C07D 413/12 (2006.01)
C07D 417/12 (2006.01)
A01N 43/80 (2006.01)
C07C 237/42 (2006.01)
C07C 211/52 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2007 E 07786198 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2012 EP 2046765**

(54) Título: **Compuestos insecticidas**

(30) Prioridad:

24.07.2006 GB 0614691

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2013

(73) Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
SCHWARZWALDALLEE 215
4058 BASEL, CH**

(72) Inventor/es:

**RENOLD, PETER;
MAIENFISCH, PETER;
JUNG, PIERRE;
LUTZ, WILLIAM y
ZAMBACH, WERNER**

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 397 977 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

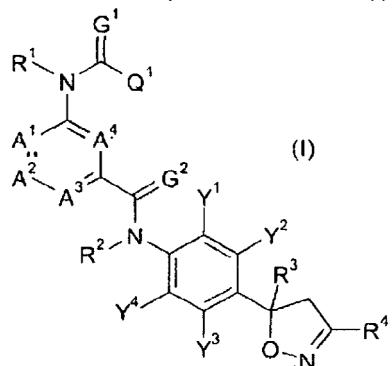
Compuestos insecticidas

5 La presente invención se refiere a determinados derivados de bisamida aromáticos, a procedimientos y compuestos intermedios para prepararlos, a composiciones insecticidas, acaricidas, molusquicidas y nematicidas que los comprenden y a métodos de utilizarlos para combatir y reprimir plagas de insectos, ácaros, moluscos y nematodos.

10 Derivados de bisamida aromáticos con propiedades insecticidas se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1.714.958, JP 2006/306771, WO 06/137376, WO 06/137395, WO 07/017075 y WO 2005/073165.

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que determinados derivados de bisamida aromáticos que están sustituidos con un sustituyentes isoxazolinilo tienen propiedades insecticidas.

15 La presente invención proporciona, por lo tanto, un compuesto de fórmula (I):



en donde

A^1, A^2, A^3 y A^4 son C-X;

cada uno de X es, independientemente, hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄;

20 R^1 y R^2 son hidrógeno;

G^1 y G^2 son oxígeno;

Q^1 es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁵, que pueden ser iguales o diferentes, o Q^1 es heterociclico o heterociclico sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁵, que pueden ser iguales o diferentes;

R^3 es trifluorometilo;

25 R^4 es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁵, que pueden ser iguales o diferentes;

Y^1 e Y^4 son, independientemente uno de otro, hidrógeno, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄;

Y^2 e Y^3 son, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno o alquilo C₁-C₄; y

cada uno de R⁵ es, independientemente, ciano, nitro, hidroxi, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃ o alquilitio C₁-C₃;

30 en donde dicho heterociclico se selecciona de piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, furanilo, tiofeno, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo y tetrazolilo; o sales o N-óxidos del mismo.

Los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes isómeros geométricos u ópticos o formas tautoméricas.

35 Esta invención cubre la totalidad de dichos isómeros y tautómeros y mezclas de los mismos en todas las proporciones, así como formas isotópicas tales como compuestos deuterados.

Cada uno de los restos alquilo, ya sea solo o como parte de un grupo mayor (tal como alcoxi, alcoxcarbonilo, alquilcarbonilo), es una cadena lineal o ramificada y es, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, iso-propilo, n-

40 butilo, sec-butilo, iso-butilo o terc-butilo. Los grupos alquilo son preferiblemente grupos alquilo C₁ a C₆, más preferiblemente grupos alquilo C₁-C₄ y, lo más preferiblemente, alquilo C₁-C₃.

Restos alquenilo y alquinilo (ya sea solos o como partes de un grupo mayor tal como alqueniloxi o alquiniloxi) pueden estar en forma de cadenas lineales o ramificadas, y los restos alquenilo, en los casos en los que sea apropiado,

45 pueden tener la configuración (E) o (Z). Ejemplos son vinilo, alilo y propargilo. Los grupos alquenilo y alquinilo son preferiblemente grupos alquenilo o alquinilo C₂ a C₆, más preferiblemente C₂-C₄ y lo más preferiblemente grupos alquenilo o alquinilo C₂-C₃.

Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo.

Grupos haloalquilo (ya sea solos o como parte de un grupo mayor tal como haloalcoxi o haloalquiltio) son grupos alquilo que están sustituidos con uno o más de los átomos de halógeno iguales o diferentes y son, por ejemplo, -CF₃,

5 -CF₂Cl, -CH₂CF₃ o -CH₂CHF₂. Grupos perfluoroalquilo (ya sea solos o como parte de un grupo mayor tal como perfluoroalquiltio) son un tipo particular de grupo haloalquilo; son grupos alquilo que están completamente sustituidos con átomos de flúor y son, por ejemplo, -CF₃, -CF₂CF₃ o -CF(CF₃)₂.

10 Grupos haloalquenilo y haloalquinilo (ya sea solos o como parte de un grupo mayor tal como haloalqueniloxi o haloalquiniloxi) son grupos alquenilo y alquinilo, respectivamente, que están sustituidos con uno o más de los átomos de halógeno, iguales o diferentes y son, por ejemplo, -CH=CF₂, -CCl=CClF o -CHCIC≡CH.

15 Grupos cicloalquilo pueden estar en forma monocíclica o bicíclica y pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos metilo. Los grupos cicloalquilo contienen preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente 3 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de grupos cicloalquilo monocíclicos son ciclopropilo, 1-metilciclopropilo, 2-metilciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

20 Grupos halocicloalquilo son grupos cicloalquilo que están sustituidos con uno o más de los átomos de halógeno iguales o diferentes y pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos metilo. Ejemplos de grupos halocicloalquilo monocíclicos son 2,2-dicloro-ciclopropilo, 2,2-dicloro-1-metil-ciclopropilo y 2-cloro-4-fluorociclohexilo.

25 En el contexto de la presente memoria descriptiva, el término "arilo" se refiere a un sistema de anillos que puede ser mono-, bi- o tri-cíclico. Ejemplos de anillos de este tipo incluyen fenilo, naftalenilo, antracenilo, indenilo o fenantrenilo. Un grupo arilo preferido es fenilo.

30 El término "heteroarilo" se refiere a un sistema de anillos aromático que contiene al menos un heteroátomo y que consiste en un anillo sencillo o en dos o más anillos condensados. Preferiblemente, anillos sencillos contendrán hasta tres y sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos que se elegirán preferiblemente de nitrógeno, oxígeno y azufre. Ejemplos de grupos de este tipo incluyen piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, furanilo, tiofeno, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo y tetrazolilo. Un grupo heteroarilo preferido es piridina. Ejemplos de grupos bicíclicos son benzotiofenilo, bencimidazolilo, benzotiadiazolilo, quinolinilo, cinolinilo y quinoxalinilo.

35 El término "heterociclico" se define para que incluya heteroarilo y, además, sus análogos insaturados o parcialmente insaturados tales como 4,5,6,7-tetrahidro-benzotiofenilo, 9H-fluorenilo, 3,4-dihidro-2H-benzo-1,4-dioxepinilo, 2,3-dihidro-benzofuranilo, piperidinilo, 1,3-dioxolanilo, 1,3-dioxanilo, 4,5-dihidro-isoxazolilo, tetrahidrofuranilo y morfolinilo.

40 Valores preferidos de A¹, A², A³, A⁴, X, R¹, R², G¹, G², Q¹, R³, R⁴, Y¹, Y², Y³ e Y⁴ son, en cualquier combinación, según se recoge más abajo.

45 Preferiblemente, cada uno de los X es, independientemente, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo o metoxi.

50 Mas preferiblemente, cada uno de los X es, independientemente, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo o trifluorometilo.

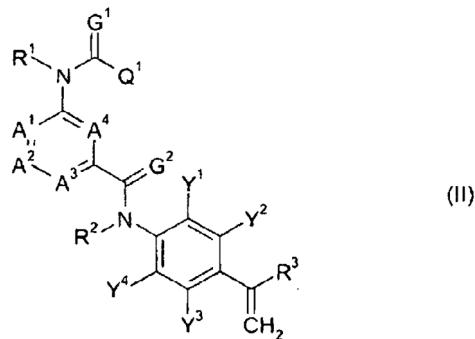
Incluso más preferiblemente, cada uno de los X es, independientemente, hidrógeno, flúor, metilo o trifluorometilo.

55 Todavía, incluso más preferiblemente cada uno de los X es, independientemente, hidrógeno o flúor.

50 Lo más preferiblemente, cada uno de los X es hidrógeno.

60 Preferiblemente, Q¹ es fenilo, piridilo, furanilo, tiofeno, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo, o fenilo, piridilo, furanilo, tiofeno, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo sustituido con uno a tres sustituyentes independientemente seleccionados de ciano, nitro, hidroxi, flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, metoxi o metiltiolo. Ejemplos de dichos grupos para Q¹ son 5-bromo-furan-2-ilo, 2-bromo-fenilo, 5-bromo-pirid-3-ilo, 2-cloro-5-nitro-fenilo, 2-cloro-fenilo, 3-cloro-fenilo, 2-cloro-pirid-3-ilo, 2-cloropirid-4-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 5-cloro-tiofen-2-ilo, 3-cloro-5-trifluorometil-pirid-2-ilo, 4-ciano-fenilo, 2,5-dicloro-fenilo, 2,3-difluoro-fenilo, 1,3-dimetil-1H-pirazol-5-ilo, 4-fluoro-fenilo, 2-fluoro-pirid-3-ilo, 2-fluoro-3-trifluorometil-fenilo, 2-metil-fenilo, 3-metil-pirid-2-ilo, 2-metiltiolo-pirid-3-ilo, 4-nitro-fenilo, fenilo, 1,2,3-tiadiazol-4-ilo, tiofen-2-ilo y 4-trifluorometil-fenilo.

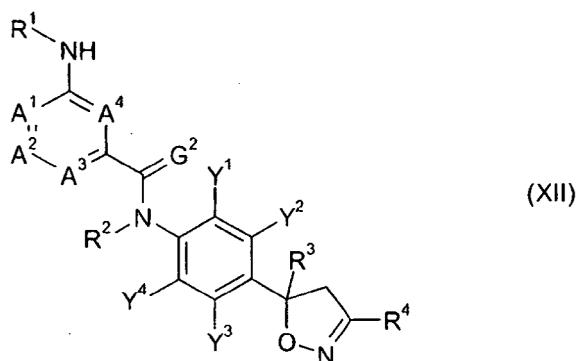
- Más preferiblemente, Q¹ es fenilo o piridilo, o fenilo o piridilo sustituido con uno a tres sustituyentes independientemente seleccionados de ciano, hidroxi, flúor, cloro, metilo, trifluorometilo, metoxi o metiltio. Ejemplos de grupos más preferidos para Q¹ son 2-cloro-fenilo, 3-cloro-fenilo, 2-cloro-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirid-4-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 3-cloro-5-trifluorometil-pirid-2-ilo, 4-ciano-fenilo, 2,5-dicloro-fenilo, 2,3-difluoro-fenilo, 4-fluoro-fenilo, 2-fluoro-pirid-3-ilo, 2-fluoro-3-trifluorometil-fenilo, 2-metil-fenilo, 3-metil-pirid-2-ilo, 2-metiltio-pirid-3-ilo, fenilo y 4-trifluorometil-fenilo.
- Incluso más preferiblemente, Q¹ es fenilo sustituido con un sustituyente seleccionado de ciano, flúor o cloro. Ejemplos de grupos incluso más preferidos para Q¹ son 2-cloro-fenilo, 3-cloro-fenilo, 4-ciano-fenilo y 4-fluoro-fenilo.
- Lo más preferiblemente, Q¹ es 4-fluoro-fenilo.
- Preferiblemente, R⁴ es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄.
- Incluso más preferiblemente, R⁴ es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₃, que pueden ser iguales o diferentes. Ejemplos de grupos de este tipo para R⁴ son 4-bromo-fenilo, 4-cloro-fenilo, 4-ciano-fenilo, 3,4-dicloro-fenilo, 4-fluoro-fenilo, 4-metiltio-fenilo, 4-nitro-fenilo, fenilo y 4-trifluorometil-fenilo.
- Lo más preferiblemente R⁴ es fenilo o fenilo sustituido con un sustituyente seleccionado de halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄. Ejemplos de grupos preferidos de este tipo para R⁴ son 4-cloro-fenilo, 4-fluoro-fenilo y 4-trifluorometil-fenilo.
- Preferiblemente, Y¹ es ciano, cloro, metilo, etilo o trifluorometilo.
Más preferiblemente, Y¹ es ciano, cloro, metilo o trifluorometilo.
Incluso más preferiblemente, Y¹ es metilo o etilo.
Lo más preferiblemente, Y¹ es metilo.
- Preferiblemente, Y² es hidrógeno, flúor, cloro o metilo.
Lo más preferiblemente, Y² es hidrógeno.
Preferiblemente, Y³ es hidrógeno, flúor, cloro o metilo.
Lo más preferiblemente, Y³ es hidrógeno.
Preferiblemente, Y⁴ es ciano, cloro, metilo, etilo o trifluorometilo.
- Lo más preferiblemente, Y⁴ es ciano, cloro, metilo o trifluorometilo.
Incluso más preferiblemente, Y⁴ es metilo o etilo.
Lo más preferiblemente, Y⁴ es metilo.
- Una realización preferida son compuestos de la fórmula (Ia), en donde A¹, A², A³, A⁴ son CH.
- Otra realización preferida son compuestos de la fórmula (Ib), en donde A¹ es C-F, y A², A³ y A⁴ son CH.
- Una realización adicionalmente preferida son compuestos de la fórmula (Ic), en donde A³ es C-F y A¹, A² y A⁴ son CH.
- Todavía otra realización preferida son compuestos de la fórmula (Id), en donde A⁴ es C-F y A¹, A² y A³ son CH.
- En una realización de la invención, Y¹ e Y⁴ son, independientemente uno de otro, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄.
- En una realización de la invención, cada uno de X es, independientemente, hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄ o trifluorometilo.
- Determinados compuestos intermedios son nuevos y como tales forman un aspecto adicional de la invención. Un grupo de nuevos compuestos intermedios son compuestos de fórmula (II)



- en donde $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3, G^1, G^2, Q^1, Y^1, Y^2, Y^3$ e Y^4 son como se definen en relación con la fórmula I; o sales o N-óxidos de los mismos. Las preferencias para $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3, G^1, G^2, Q^1, Y^1, Y^2, Y^3$ e Y^4 son las mismas que las preferencias recogidas para los correspondientes sustituyentes de los compuestos de la fórmula (I).

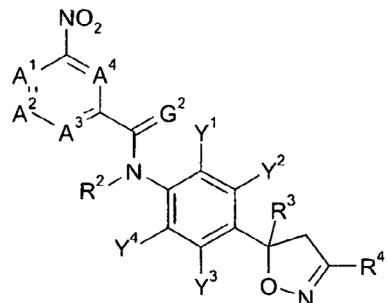
5

Un grupo adicional de nuevos compuestos intermedios son compuestos de fórmula (XII)



- 10 en donde $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3, R^4, G^2, Y^1, Y^2, Y^3$ e Y^4 son como se definen en relación con la fórmula I; o sales o N-óxidos de los mismos. Las preferencias para $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3, R^4, G^2, Y^1, Y^2, Y^3$ e Y^4 son las mismas que las preferencias recogidas para los correspondientes sustituyentes de los compuestos de la fórmula (I).

Otro grupo de nuevos compuestos intermedios son compuestos de fórmula (XIII)

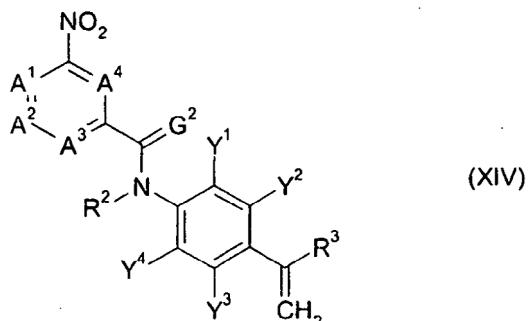


15

- en donde $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3, R^4, G^2, Y^1, Y^2, Y^3$ e Y^4 son como se definen en relación con la fórmula I; o sales o N-óxidos de los mismos. Las preferencias para $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3, R^4, G^2, Y^1, Y^2, Y^3$ e Y^4 son las mismas que las preferencias recogidas para los correspondientes sustituyentes de los compuestos de la fórmula (I).

20

Un grupo adicional de nuevos compuestos intermedios son compuestos de fórmula (XIV)



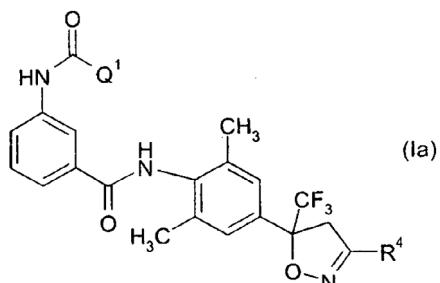
en donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 , G^2 , Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4 son como se definen en relación con la fórmula I; o sales o N-óxidos de los mismos. Las preferencias para A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^2 , R^3 , G^2 , Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4 son las mismas que las preferencias recogidas para los correspondientes sustituyentes de los compuestos de la fórmula (I).

5

Los compuestos en las Tablas 1 a 22 que figuran más abajo ilustran los compuestos de la invención.

Tabla 1:

- 10 La Tabla 1 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ia), en donde R^4 es 4-bromo-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la tabla que figura a continuación.



Números de compuesto	Q^1
1.01	5-bromo-furan-2-ilo
1.02	2-bromo-fenilo
1.03	5-bromo-pirid-3-ilo
1.04	2-cloro-5-nitro-fenilo
1.05	2-cloro-fenilo
1.06	3-cloro-fenilo
1.07	2-cloro-pirid-3-ilo
1.08	2-cloro-pirid-4-ilo
1.09	6-cloro-pirid-3-ilo
1.10	5-cloro-tiofen-2-ilo
1.11	3-cloro-5-trifluorometil-pirid-2-ilo
1.12	4-ciano-fenilo
1.13	2,5-dicloro-fenilo
1.14	2,3-difluoro-fenilo
1.15	1,3-dimetil-1 <i>H</i> -pirazol-5-ilo
1.16	4-fluoro-fenilo
1.17	2-fluoro-pirid-3-ilo
1.18	2-fluoro-3-trifluorometil-fenilo
1.19	2-metil-fenilo
1.20	3-metil-pirid-2-ilo
1.21	2-metiltio-pirid-3-ilo
1.22	4-nitro-fenilo
1.23	Fenilo

Números de compuesto	Q^1
1.24	1,2,3-tiadiazol-4-ilo
1.25	tiofen-2-ilo
1.26	4-trifluorometil-fenilo

Tabla 2:

La Tabla 2 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ia), en donde R^4 es 4-cloro-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 3:

La Tabla 3 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ia), en donde R^4 es 4-ciano-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 4:

La Tabla 4 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ia), en donde R^4 es 3,4-dicloro-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 5:

La Tabla 5 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ia), en donde R^4 es 4-difluorometoxi-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 6:

La Tabla 6 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ia), en donde R^4 es 4-fluoro-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 7: (Referencia)

La Tabla 7 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ia), en donde R^4 es 4-metilsulfoniloxi-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 8: (Referencia)

La Tabla 8 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ia), en donde R^4 es 4-metilsulfonil-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 9:

La Tabla 9 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ia), en donde R^4 es 4-metiltio-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 10:

La Tabla 10 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ia), en donde R^4 es 4-nitro-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 11:

La Tabla 11 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ia), en donde R^4 es fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 12: (Referencia)

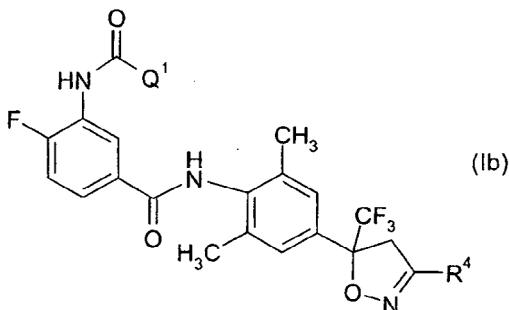
La Tabla 12 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ia), en donde R^4 es 4-trifluorometoxi-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 13:

La Tabla 13 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ia), en donde R^4 es 4-trifluorometil-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 14:

La Tabla 14 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ib), en donde R^4 es 4-cloro-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 15:

La Tabla 15 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ib), en donde R^4 es 4-fluoro-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

5

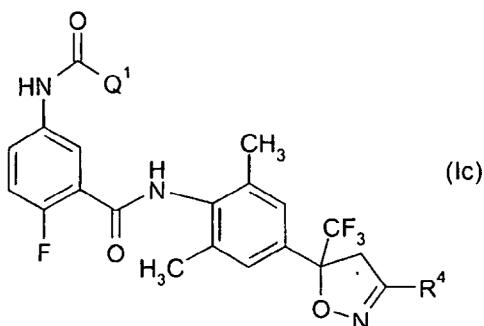
Tabla 16:

La Tabla 16 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ib), en donde R^4 es 4-trifluorometil-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

10

Tabla 17:

La Tabla 17 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ic), en donde R^4 es 4-cloro-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.



15

Tabla 18:

La Tabla 18 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ic), en donde R^4 es 4-fluoro-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

20

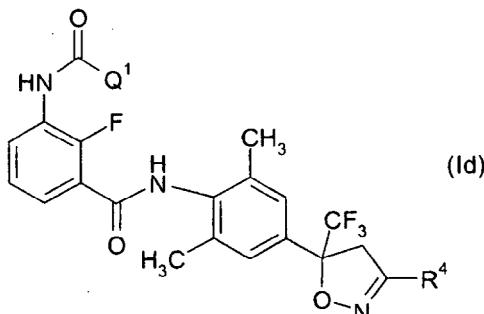
Tabla 19:

La Tabla 19 proporciona 26 compuestos de fórmula (Ic), en donde R^4 es 4-trifluorometil-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

25

Tabla 20:

La Tabla 20 proporciona 26 compuestos de fórmula (Id), en donde R^4 es 4-cloro-fenilo y Q^1 tiene los valores listados en la Tabla 1.

Tabla 21:

La Tabla 21 proporciona 26 compuestos de fórmula (Id), en donde R^4 es 4-fluoro-fenilo y Q^1 tiene los valores listados

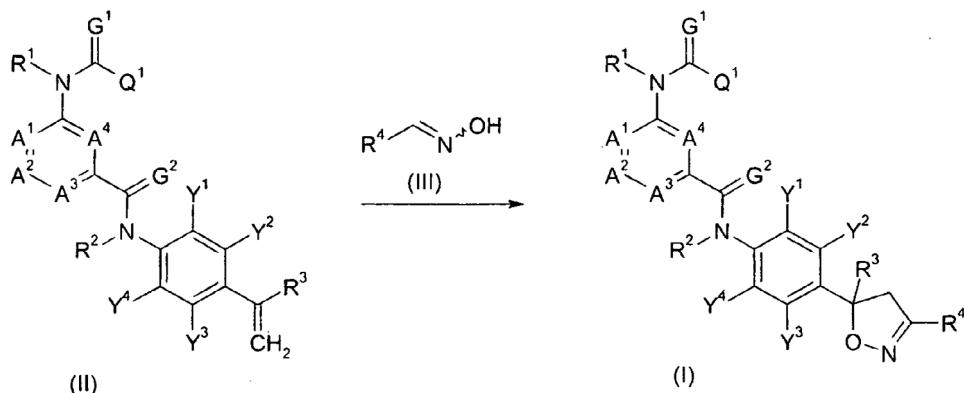
en la Tabla 1.

Tabla 22:

La Tabla 22 proporciona 26 compuestos de fórmula (Id), en donde R⁴ es 4-trifluorometil-fenilo y Q¹ tiene los valores listados en la Tabla 1.

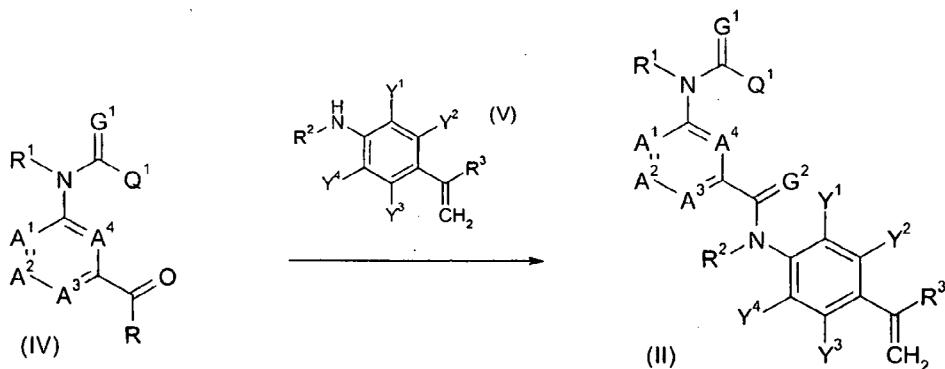
Los compuestos de la invención se pueden preparar por una diversidad de métodos.

1) Compuestos de la fórmula (I), en donde G¹ y G² son oxígeno, se pueden preparar mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (II), en donde G¹ y G² son oxígeno, con una hidroxiloxima de fórmula (III) en dos etapas



Primero, la hidroxil-oxima de fórmula (III) se hace reaccionar con un agente halogenante tal como N-clorosuccinimida para formar un haluro de vinilo. Después, el haluro de vinilo se hace reaccionar con un compuesto de fórmula (II) en presencia de una base tal como trietilamina. Procesos de este tipo se conocen, por ejemplo, de Indian Journal of Chemistry, Sección B (1993), 32B(4), 471-474; y Current Organic Chemistry (2005), 9(10), 925-958. Hidroxil-oximas de fórmula (III) están comercialmente disponibles o se pueden preparar por métodos conocidos por una persona experta en la técnica.

2) Compuestos de fórmula (II), en donde G¹ y G² son oxígeno, se pueden preparar mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (IV), en donde G¹ es oxígeno, y R es OH, alcoxi C₁-C₆ o Cl, F o Br con una amina de fórmula (V).



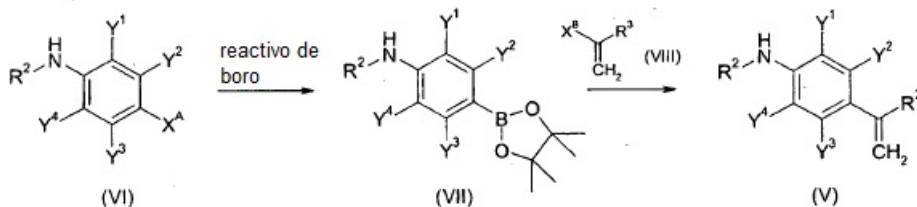
Cuando R es OH, reacciones de este tipo se llevan a cabo habitualmente en presencia de un reactivo de acoplamiento tal como DCC (N,N'-diciclohexilcarbodiimida), EDC (hidrocloruro de 1-etil-3-[3-dimetilamino-propil]carbodiimida) o BOP-Cl (cloruro bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico) en presencia de una base tal como piridina, trietilamina, 4-(dimetilamino)piridina o diisopropiletilamina y, opcionalmente, en presencia de un catalizador nucleofílico tal como hidroxibenzotriazol. Cuando R es Cl, reacciones de este tipo se llevan a cabo habitualmente bajo condiciones de carácter básico (por ejemplo, en presencia de piridina, trietilamina, 4-(dimetilamino)-piridina o diisopropiletilamina) de nuevo opcionalmente en presencia de un catalizador nucleofílico. Alternativamente, es posible realizar la reacción en un sistema bifásico que comprende un disolvente orgánico, preferiblemente acetato de etilo, y un disolvente acuoso, preferiblemente una disolución de bicarbonato de sodio. Cuando R es alcoxi C₁-C₆, a

veces es posible convertir el éster directamente en la amida, calentando el éster y la amina juntos en un proceso térmico.

5) Haluros de ácido de fórmula (IV), en donde G^1 es oxígeno, y R es Cl, F o Br, se pueden preparar a partir de un ácido carboxílico de fórmula (IV), en donde G^1 es oxígeno y R es OH, bajo condiciones convencionales tales como tratamiento con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo.

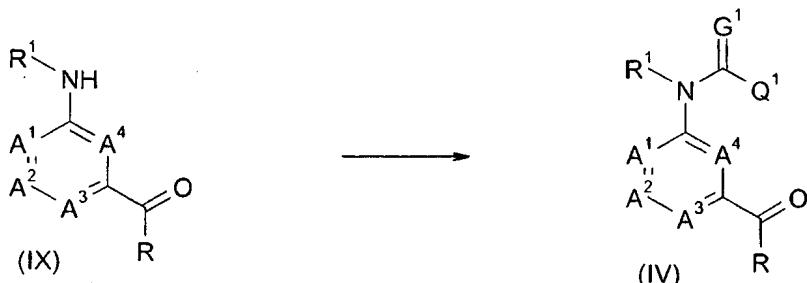
10) 4) Ácidos carboxílicos de fórmula (IV), en donde G^1 es oxígeno y R es OH, se pueden formar a partir de un éster de fórmula (IV), en donde G^1 es oxígeno y R es alcoxi C_1-C_6 . Es conocido para una persona experta en la técnica que existen muchos métodos para la hidrólisis de ésteres de este tipo, dependiendo de la naturaleza del grupo alcoxi. Un método ampliamente utilizado para conseguir una transformación de este tipo es el tratamiento del éster con un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio, en un disolvente tal como etanol.

15) 5) Aminas de fórmula (V) se pueden preparar a partir de una amina de fórmula (VI), en donde X^A es un grupo lábil tal como un halógeno, preferiblemente bromo, a través de un proceso en dos etapas. Primeramente, la amina de fórmula (VI) se hace reaccionar con un reactivo de boro tal como bis(pinacolato)diboro en presencia de un sistema de catalizador/ligando, a menudo un complejo de paladio(II), en presencia de una base bajo una atmósfera inerte. Procesos de este tipo son conocidos, por ejemplo, a partir de reacción de acoplamiento cruzada catalizada con paladio(0) de alcoxidiboro con haloarenos: A Direct Procedure for Arylboronic Esters; Ishiyama, Tatsuo; Murata, Miki; Miyaura, Norio; y Journal of Organic Chemistry (1995), 60(23), 7508-10.



25) Después, el éster borónico de fórmula (VII) se hace reaccionar luego con un haluro de vinilo de fórmula (VIII) en presencia de un sistema de catalizador/ligando adecuado, a menudo un complejo de paladio(II), en presencia de una base bajo una atmósfera inerte. Procesos de este tipo se conocen, por ejemplo, a partir del documento WO 02/08221. Haluros de vinilo de fórmula (VIII) están comercialmente disponibles o se pueden preparar por métodos conocidos por una persona experta en la técnica.

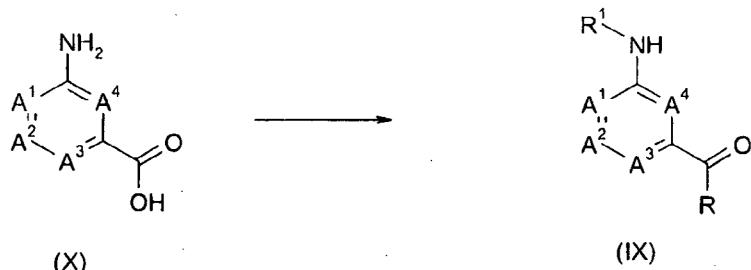
30) 6) Compuestos de fórmula (IV), en donde G^1 es oxígeno, y R es alcoxi C_1-C_6 , se pueden preparar a partir de un compuesto de fórmula (IX), en donde R es alcoxi C_1-C_6 , mediante acilación con un ácido carboxílico de fórmula Q^1-COOH o un haluro de ácido de fórmula $Q^1-COHal$, en donde Hal es Cl, F o Br, bajo condiciones convencionales según se describe en 2).



35) 7) Para compuestos de fórmula (IV), los ésteres (en donde R es alcoxi C_1-C_6) se pueden hidrolizar para formar los ácidos (en donde R es OH), mediante tratamiento con un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio, en un disolvente tal como etanol, según se describe en 4). Los ácidos (en donde R es OH) se pueden convertir en los cloruros de ácido (en donde R es Cl) mediante tratamiento con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo según se describe en 3).

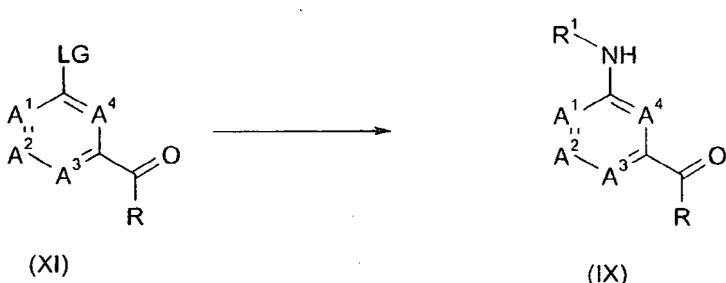
40) 8) Compuestos de fórmula (IX), en donde R es alcoxi C_1-C_6 , se pueden preparar a partir de un compuesto de fórmula (X) mediante tratamiento secuencial con un alcohol R-OH bajo condiciones de carácter ácido y luego formación del

enlace N-R¹. Es conocido por una persona experta en la técnica que hay muchos métodos reseñados para la formación de este enlace, dependiendo de la naturaleza del sustituyente R¹.



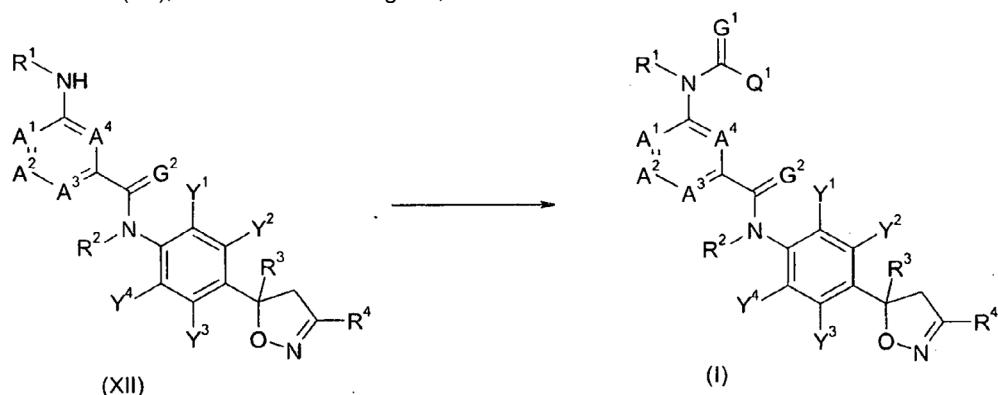
Por ejemplo, la aminación reductora se puede conseguir mediante tratamiento de la amina con un aldehído o cetona y un agente reductor tal como cianoborohidruro de sodio. Alternativamente, la alquilación se puede conseguir tratando la amina con un agente alquilante tal como un haluro de alquilo, opcionalmente en presencia de una base. Alternativamente, la arilación se puede conseguir mediante tratamiento de la amina con un haluro de arilo o sulfonato en presencia de un sistema de catalizador/ligando adecuado, a menudo un complejo de paladio(0). Compuestos de fórmula (X) son compuestos conocidos o se pueden preparar por métodos conocidos para una persona experta en la técnica.

9) Alternativamente, compuestos de fórmula (IX), en donde R es alcoxi C₁-C₆, se pueden preparar a partir de un compuesto de fórmula (XI), en donde R es alcoxi C₁-C₆ y LG es un grupo lábil tal como flúor, cloro o sulfonato a través de desplazamiento nucleofílico del grupo lábil por parte de una amina de fórmula R¹-NH₂.



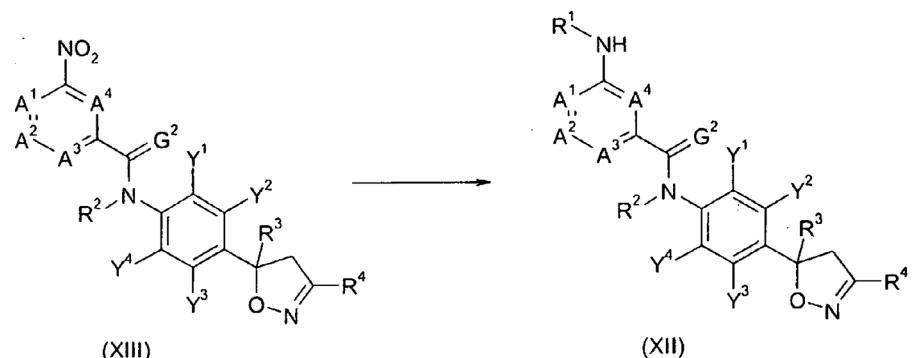
Compuestos de fórmula (XI) y aminas de fórmula $R^1\text{-NH}_2$ son compuestos conocidos o se pueden preparar por métodos conocidos por una persona experta en la técnica.

20 10) Alternativamente, compuestos de fórmula (I), en donde G^1 y G^2 son oxígeno, se pueden preparar a partir de un compuesto de fórmula (XII), en donde G^2 es oxígeno.



mediante acilación con un ácido carboxílico de fórmula $Q^1\text{-COOH}$ o un haluro de ácido de fórmula $Q^1\text{-COHal}$, en donde Hal es Cl, F o Br, bajo condiciones convencionales según se describe en 2).

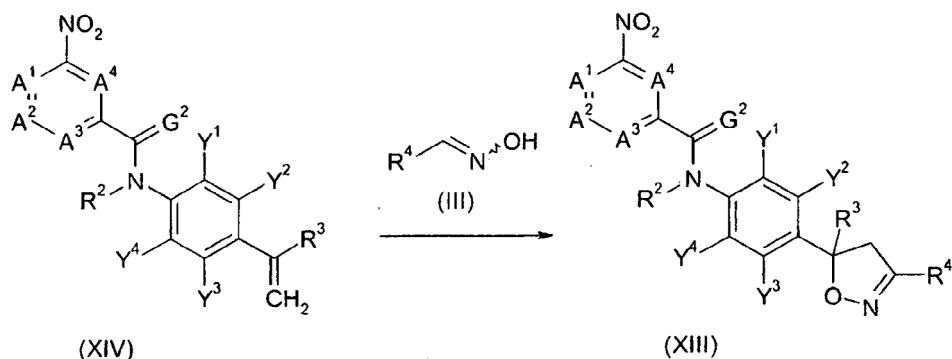
11) Compuestos de fórmula (XII), en donde G² es oxígeno y R¹ es hidrógeno, se pueden preparar mediante la reducción de un compuesto nitro de fórmula (XIII), en donde G² es oxígeno.



Existen numerosos métodos para conseguir una transformación de este tipo reseñada en la bibliografía tal como tratamiento con cloruro de estaño bajo condiciones de carácter ácido, o hidrogenación catalizada por un metal noble tal como paladio sobre carbono.

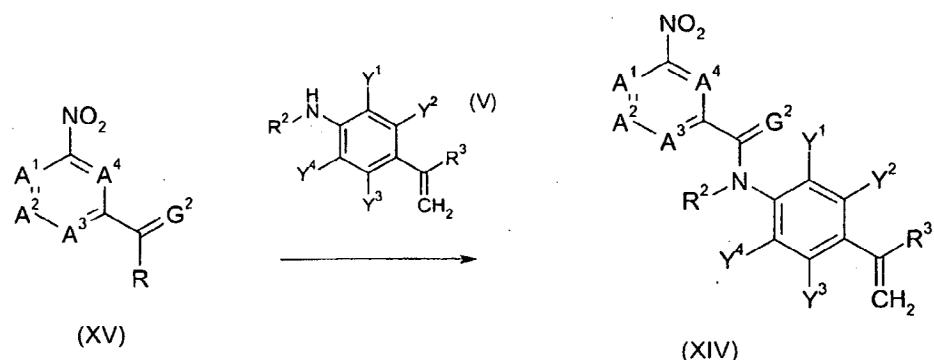
5

12) Compuestos de fórmula (XIII), en donde G² es oxígeno, se pueden derivar de un compuesto de fórmula (XIV), en donde G² es oxígeno, mediante tratamiento con una hidroxil-oxima de fórmula (III) en dos etapas según se describe en 1).



10

13) Compuestos de fórmula (XIV), en donde G² es oxígeno, se pueden preparar mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (XV), en donde R es OH, alcoxi C₁-C₆ o Cl, F o Br, con una amina de fórmula (V) bajo condiciones convencionales según se describe en 2).



15

Compuestos de fórmula (XV) están comercialmente disponibles o se pueden preparar por métodos conocidos para una persona experta en la técnica.

14) Compuestos de fórmula (I) en donde G^1 y G^2 son azufre, se pueden preparar a partir de un compuesto de fórmula (I), en donde G^1 y G^2 son oxígeno, mediante tratamiento con un reactivo de tio-transferencia tal como reactivo de Lawesson o pentasulfuro de fósforo.

15) Compuestos de fórmula (I), en donde G¹ es azufre y G² es oxígeno, se pueden preparar a partir de un compuesto de fórmula (IV), en donde G¹ es oxígeno y R es OH o alcoxi C₁-C₆, mediante tratamiento con un reactivo de tio-transferencia tal como reactivo de Lawesson o pentasulfuro de fósforo, antes del acoplamiento con la amina de

fórmula (V).

16) Compuestos de fórmula (I), en donde G¹ es oxígeno y G² es azufre, se pueden preparar a partir de un compuesto de fórmula (XII), en donde G² es oxígeno, mediante tratamiento con un reactivo de tio-transferencia tal como reactivo de Lawesson o pentasulfuro de fósforo, antes de la acilación con un ácido carboxílico de fórmula Q¹-COOH o un haluro de ácido de fórmula Q¹-COHal, en donde Hal es Cl, F o Br.

Los compuestos de fórmula (I) se pueden utilizar para combatir y reprimir infestaciones de plagas de insectos tales como lepidópteros, dípteros, hemípteros, tisanópteros, ortópteros, dictiópteros, coleópteros, sifonápteros, 10 himenópteros e isópteros, y también otras plagas de invertebrados, por ejemplo plagas de ácaros, nematodos y moluscos. A insectos, ácaros, nematodos y moluscos se les alude colectivamente aquí en lo que sigue como plagas. Las plagas se pueden combatir y reprimir mediante el uso de los compuestos de la invención, incluidas aquellas 15 plagas asociadas con la agricultura (término que incluye el desarrollo de cosechas para productos alimenticios y fibrosos), horticultura y silvicultura y el almacenamiento de productos de origen vegetal (tales como frutos, cereales y madera); las plagas asociadas con el deterioro de estructuras hechas por el hombre y la transmisión de enfermedades del hombre y animales; y también plagas molestas (tales como moscas).

Ejemplos de especies de plagas que pueden ser reprimidas por los compuestos de la fórmula (I) incluyen.

20 *Myzus persicae* (áfido), *Aphis gossypii* (áfido), *Aphis fabae* (áfido), *Lygus spp.* (cápsidos), *Dysdercus spp.* (cápsidos), *Nilaparvata lugens* (saltamontes marrón), *Nephrotettix cincticeps* (chicharrita), *Nezara spp.* (chinche hediondo), *Euschistus spp.* (chinche hediondo), *Leptocoris spp.* (chinche hediondo), *Frankliniella occidentalis* (trips), *Thrips spp.* (trips), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la patata), *Anthonomus grandis* (picudo del algodonero), *Aonidiella spp.* (insectos escama), *Trialeurodes spp.* (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Ostrinia nubilalis*

25 (barrenador del maíz), *Spodoptera littoralis* (rosquilla negra), *Heliothis virescens* (gusano bellotero), *Helicoverpa armigera* (gusano cogollero), *Helicoverpa zea* (isoca de la espiga), *Silepta derogata* (cigarrero del algodón), *Pieris brassicae* (mariposa de la col), *Plutella xylostella* (palomilla dorso de diamante), *Agrotis spp.* (polillas), *Chilo suppressalis* (barrenador del arroz), *Locusta migratoria* (langosta migratoria), *Chortiocetes terminifera* (langosta), *Diabrotica spp.* (tortuguilla), *Panonychus ulmi* (araña roja de los frutales), *Panonychus citri* (ácaro rojo de los cítricos),

30 *Tetranychus urticae* (ácaro de dos puntos), *Tetranychus cinnabarinus* (ácaro carmín), *Phyllocoptura oleivora* (ácaro del tostado), *Polyphagotarsonemus latus* (ácaro hialino), *Brevipalpus spp.* (ácaros planos), *Boophilus microplus* (garrapata común de los bovinos), *Dermacentor variabilis* (garrapata americana del perro), *Ctenocephalides felis* (pulga del gato), *Liriomyza spp.* (minadores), *Musca domestica* (mosca doméstica), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles spp.* (mosquitos), *Culex spp.* (mosquitos), *Lucilia spp.* (mosca verde), *Blattella germanica* (cucaracha),

35 *Periplaneta americana* (cucaracha), *Blatta orientalis* (cucaracha), termitas de Mastotermitidae (por ejemplo *Mastotermes spp.*), de Kalotermitidae (por ejemplo *Neotermes spp.*), de Rhinotermitidae (por ejemplo *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus* y *R. santonensis*) y de Termitidae (por ejemplo *Globitermes sulfureus*), *Solenopsis geminata* (hormiga roja del fuego), *Monomorium pharaonis* (hormiga faraón), *Damalinia spp.* y *Linognathus spp.* (malófagos y pedicúlidos), *Meloidogyne spp.* (nematodos inductores de agallas), *Globodera spp.* y *Heterodera spp.* (nematodos del quiste), *Pratylenchus spp.* (nematodos de las lesiones),

40 *Rhodopholus spp.* (nematodos barrenadores del plátano), *Tylenchulus spp.* (nematodos de los cítricos), *Haemonchus contortus* (lombriz grande del cuajo), *Caenorhabditis elegans* (nematodo dorado del vinagre), *Trichostrongylus spp.* (nematodos gastrointestinales) y *Deroceras reticulatum* (babosa).

45 La invención, por lo tanto, proporciona un método para combatir y reprimir insectos, ácaros, nematodos o moluscos, que comprende aplicar una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I), o una composición que contiene un compuesto de fórmula (I), a una plaga, un lugar de una plaga, preferiblemente una planta, o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga. Los compuestos de fórmula (I) se utilizan preferiblemente contra insectos, ácaros o nematodos.

50 El término "planta", tal como se emplea en esta memoria, incluye plántulas, arbustos y árboles.

Los cultivos han de entenderse que incluyen también cultivos que han sido hechos tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (p. ej. inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) por métodos convencionales de cultivo o por ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que ha sido hecho tolerante a imidazolinonas, p. ej. imazamox, por métodos de cultivo convencionales es la colza de verano (canola) Clearfield®. Ejemplos de cultivos que han sido hechos tolerantes a herbicidas por ingeniería genética incluyen, p. ej., variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato, comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

Cultivos han de entenderse también como aquellos que han sido hechos resistentes a insectos nocivos por métodos de ingeniería genética, por ejemplo maíz Bt (resistente al barrenador del maíz europeo), algodón Bt (resistente al picudo del algodonero) y también patatas Bt (resistente al escarabajo de Colorado). Ejemplos de maíces Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). Ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), New Leaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®.

Los cultivos de plantas o el material de siembra de las mismas pueden ser tanto resistentes a herbicidas como, al mismo tiempo, resistentes a la alimentación de los insectos (fenómenos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticida, mientras que al mismo tiempo es tolerante a glifosato.

Cultivos han de entenderse también como aquellos que se obtienen por métodos convencionales de cultivo o ingeniería genética y contienen los denominados atributos de salida (p. ej. estabilidad mejorada al almacenamiento, mayor valor nutricio y sabor mejorado).

Con el fin de aplicar un compuesto de fórmula (I) como insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida a una plaga, un lugar de una plaga o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga, habitualmente se formula un compuesto de fórmula (I) en una composición que incluye, además del compuesto de fórmula (I), un diluyente o vehículo inerte adecuado y, opcionalmente, un agente tensioactivo (SFA). Los SFAs son productos químicos capaces de modificar las propiedades de una interfase (por ejemplo, interfasas líquido/sólido, líquido/aire o líquido/líquido) reduciendo la tensión interfacial y conduciendo así a cambios en otras propiedades (por ejemplo dispersión, emulsificación y humectación). Se prefiere que todas las composiciones (tanto formulaciones sólidas como líquidas) comprendan, en peso, 0,0001 a 95%, más preferiblemente 1 a 85%, por ejemplo 5 a 60% de un compuesto de fórmula (I). La composición se utiliza en general para la represión de plagas, de modo que un compuesto de fórmula (I) se aplica a una tasa de 0,1 g a 10 kg por hectárea, preferiblemente de 1 g a 6 kg por hectárea, más preferiblemente de 1 g a 1 kg por hectárea.

Cuando se usa en un desinfectador de semillas, un compuesto de fórmula (I) se utiliza a una tasa de 0,0001 g a 10 g (por ejemplo, 0,001 g o 0,05 g), preferiblemente 0,005 g a 10 g, más preferiblemente 0,005 g a 4 g, por kilogramo de semilla.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida que comprende una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I) y un vehículo o diluyente adecuado para la misma. La composición es preferiblemente una composición insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida.

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

Los polvos espolvoreables (DP) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (I) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, tierra de diatomeas, greda, tierras diatomáceas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros vehículos orgánicos e inorgánicos), y moliendo mecánicamente la mezcla hasta formar un polvo fino.

Los polvos solubles (SP) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (I) con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tal como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tal como un polisacárido) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes para mejorar la dispersibilidad/solubilidad en agua. La mezcla se muele luego hasta formar un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (SG).

- Los polvos humectables (WP) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (I) con uno o más diluyentes o vehículos sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferiblemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. La mezcla luego se muele hasta formar un polvo fino. También pueden granularse composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (WG).
- Los gránulos (GR) pueden formarse granulando una mezcla de un compuesto de fórmula (I) y uno o más diluyentes o vehículos sólidos en polvo, o a partir de gránulos preformados huecos, absorbiendo un compuesto de fórmula (I) (o una disolución del mismo, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómex, arcillas de atapulgita, tierra de fuller, tierra de diatomeas, tierras diatomáceas o mazorcas de maíz molidas) o adsorbiendo un compuesto de fórmula (I) (o una disolución del mismo, en un agente adecuado) en un material de núcleo duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secando, si es necesario. Los agentes que comúnmente se utilizan para ayudar a la absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como disolventes de petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes de pegajosidad (tales como poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También pueden incluirse uno o más aditivos en los gránulos (por ejemplo, un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).
- Los concentrados dispersables (DC) pueden prepararse disolviendo un compuesto de fórmula (I) en agua o en un disolvente orgánico tal como una cetona, alcohol o glicol-éter. Estas disoluciones pueden contener un agente tensioactivo (por ejemplo para mejorar la dilución en agua o prevenir la cristalización en un tanque de pulverización).
- Los concentrados emulsionables (EC) o las emulsiones de aceite en agua (EW) pueden prepararse disolviendo un compuesto de fórmula (I) en un disolvente orgánico (que opcionalmente contiene uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Disolventes orgánicos adecuados para uso en ECs incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una marca registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol), N-alquilpirrolidonas (tales como N-metilpirrolidona o N-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos (tal como dimetilamida de ácido graso C₈-C₁₀) e hidrocarburos clorados. Un producto EC puede emulsionarse espontáneamente tras la adición de agua, para producir una emulsión con estabilidad suficiente como para permitir la aplicación con pulverizador mediante un equipo apropiado. La preparación de una EW implica obtener un compuesto de fórmula (I) ya sea en forma de líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, se puede fundir a una temperatura razonable, típicamente inferior a 70°C) o en disolución (disolviendo en un disolvente apropiado) y luego emulsionando el líquido o la disolución resultante en agua que contiene uno o más SFAs, bajo alta cizalladura, para producir una emulsión. Disolventes adecuados para uso en EWs incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos apropiados que tengan una baja solubilidad en agua.
- Microemulsiones (ME) pueden prepararse mezclando agua con una combinación de uno o más disolventes con uno o más SFAs, para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica, termodinámicamente estable. Un compuesto de fórmula (I) está presente inicialmente ya sea en el agua o en la combinación de disolvente/SFA. Disolventes adecuados para uso en MEs incluyen aquellos anteriormente mencionados en esta memoria para uso en ECs o en EWs. Una ME puede ser un sistema de aceite en agua o de agua en aceite (qué sistema está presente puede determinarse por mediciones de conductividad) y puede ser adecuada para mezclar plaguicidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para dilución en agua, ya sea permaneciendo como microemulsión o formando una emulsión de aceite en agua convencional.
- Los concentrados de suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles y finamente divididas de un compuesto de fórmula (I). Los SCs pueden prepararse moliendo en un molino de bolas o un molino de perlas el compuesto sólido de fórmula (I) en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Pueden incluirse uno o más agentes humectantes en la composición, y puede incluirse un agente de suspensión para reducir la velocidad a la que se sedimentan las partículas. Alternativamente, un compuesto de fórmula (I) puede molerse en seco y añadirse a agua, que contiene agentes anteriormente descritos en esta memoria, para obtener el producto final deseado.
- Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de fórmula (I) y un agente propulsor adecuado (por ejemplo, *n*-butano). También puede disolverse o dispersarse un compuesto de fórmula (I) en un medio adecuado (por ejemplo, agua o un líquido miscible en agua, tal como *n*-propanol) para proporcionar composiciones para uso en bombas de atomización manuales no presurizadas.

Puede mezclarse un compuesto de fórmula (I) en estado seco con una mezcla pirotécnica para formar una composición adecuada para generar, en un espacio cerrado, un humo que contenga el compuesto.

5 Suspensiones en cápsula (CS) pueden prepararse de un modo similar a la preparación de formulaciones EW, pero con una etapa de polimerización adicional de modo que se obtenga una dispersión acuosa de gotitas de aceite, en que cada una de las gotitas de aceite esté encapsulada por un recubrimiento polimérico y contiene un compuesto de fórmula (I) y, opcionalmente, un vehículo o diluyente para el mismo. El recubrimiento polimérico puede producirse mediante una reacción de policondensación interfacial o por un proceso de coacervación. Las composiciones pueden 10 proporcionar una liberación controlada del compuesto de fórmula (I) y pueden usarse para el tratamiento de semillas. Un compuesto de fórmula (I) también puede formularse en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta y controlada del compuesto.

15 Una composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el comportamiento biológico de la composición (por ejemplo, mejorando la humectación, retención o distribución sobre superficies; la resistencia a la lluvia en superficies tratadas; o la absorción o movilidad de un compuesto de fórmula (I)). Dichos aditivos incluyen agentes tensioactivos, aditivos de atomización basados en aceites, por ejemplo determinados aceites minerales o aceites vegetales naturales (tal como aceite de soja y aceite de colza), y mezclas de éstos con otros adyuvantes biopotenciadores (ingredientes que ayudan o modifican la acción de un compuesto de fórmula (I)).

20 Un compuesto de fórmula (I) puede también formularse para uso como un tratamiento de semillas, por ejemplo como una composición en polvo que incluye un polvo para el tratamiento de semillas en seco (DS), un polvo soluble en agua (SS) o un polvo dispersable en agua para el tratamiento de suspensiones (WS), o como una composición líquida, que incluye un concentrado capaz de fluir (FS), una disolución (LS) o una suspensión en cápsulas (CS). Las 25 preparaciones de las composiciones DS, SS, WS, FS y LS son muy similares a aquellas de, respectivamente, las composiciones DP, SP, WP, SC y DC anteriormente descritas. Composiciones para tratar semillas pueden incluir un agente para ayudar a la adhesión de la composición a la semilla (por ejemplo, un aceite mineral o una barrera formadora de película).

30 Agentes humectantes, agentes de dispersión y agentes emulsionantes pueden ser SFAs de superficie del tipo catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.

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

40 SFAs aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo lauril-sulfato sódico), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecilbencenosulfonato de sodio, dodecilbencenosulfonato de calcio, butilaftalenosulfonato y mezclas de di-isopropil- y tri-isopropil-naftalenosulfonatos de sodio), éter-sulfatos, alcohol éter-sulfatos (por ejemplo, lauret-3-sulfato sódico), éter-carboxilatos (por ejemplo, lauret-3-carboxilato sódico), ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; adicionalmente, estos productos pueden estar etoxilados), sulfosuccinamatos, parafina u olefina-sulfonatos, tauratos y lignosulfonatos.

45 SFAs adecuados del tipo anfótero incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

50 SFAs adecuados del tipo no iónico incluyen productos de condensación de óxidos de alquíleno tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquilfenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros de bloques (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo, ésteres de polietilenglicol de ácido graso); óxidos de amina (por ejemplo, óxido de lauril-dimetil-amina); y lecitinas.

55 Agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrófilos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa sódica) y arcillas de expansión (tales como bentonita o atapulgita).

60 Un compuesto de fórmula (I) puede aplicarse mediante cualquiera de los medios conocidos para aplicar compuestos plaguicidas. Por ejemplo, puede aplicarse, formulado o no formulado, a plagas o a un lugar de las plagas (tal como

un hábitat de plagas, o una planta en desarrollo susceptible a infestación por las plagas) o a cualquier parte de la planta, incluidos follaje, tallos, ramas o raíces, a la semilla antes de plantarla o a otro medio en el que estén creciendo o en el que se plantarán las plantas (tal como la tierra que rodea a las raíces, la tierra en general, agua de cultivo de arroz o sistemas de cultivo hidropónico), directamente o puede atomizarse, espolvorearse, aplicarse por inmersión, aplicarse como una formulación en crema o pasta, aplicarse como vapor o aplicarse a través de la distribución o incorporación de una composición (tal como una composición granular o una composición envasada en una bolsa soluble en agua) en la tierra o en un entorno acuoso.

Un compuesto de fórmula (I) puede también inyectarse a plantas o atomizarse en la vegetación usando técnicas de atomización electrodinámicas u otros métodos de volumen bajo, o pueden aplicarse mediante sistemas de irrigación terrestre o aérea.

Las composiciones para uso como preparaciones acuosas (disoluciones o dispersiones acuosas) en general se suministran en forma de un concentrado que contiene una gran proporción del ingrediente activo, añadiéndose el concentrado a agua antes del uso. Estos concentrados, que pueden incluir DCs, SCs, ECs, EWs, MEs, SGs, SPs, WPs, WGs y CSs, por lo general se requieren para resistir al almacenamiento durante períodos prolongados y, después de dicho almacenamiento, para poder añadirse a agua con el fin de formar preparaciones acuosas que permanecen homogéneas durante un tiempo suficiente para permitir su aplicación mediante equipos de pulverización convencionales. Dichas preparaciones acuosas pueden contener cantidades variables de un compuesto de fórmula (I) (por ejemplo 0,0001 a 10% en peso) dependiendo del propósito para el cual se vayan a utilizar.

Un compuesto de fórmula (I) puede utilizarse en mezclas con fertilizantes (por ejemplo, fertilizantes que contienen nitrógeno, potasio o fósforo). Tipos de formulaciones adecuadas incluyen gránulos de fertilizante. Las mezclas contienen preferiblemente hasta 25% en peso del compuesto de fórmula (I).

La invención proporciona también, por lo tanto, una composición fertilizante que comprende un fertilizante y un compuesto de fórmula (I).

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

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

- a) Piretroides, tales como permetsrina, cipermetrina, fenvalaterato, esfenvalerato, deltametrina, cihalotrina (en particular lambda-циhalotrina), bifentrina, fenpropatrina, ciflutrina, teflutrina, piretroides seguros para peces (por ejemplo, etofenprox), piretrina natural, tetrametrina, s-bioaletrina, fenflutrina, praletrina o carboxilato de 5-bencil-3-furilmethyl-(E)-(1R,3S)-2,2-dimetil-3-(2-oxotolan-3-ilidenometil)ciclopropano;
- b) Organofosfatos, tales como profenos, sulprofos, acefato, metil-paratión, azinfos-metilo, demeton-s-metilo, heptenofos, tiometón, fenamifos, monocrotos, profenos, triazofos, metamidofos, dimetoato, fosfamidón, malatión, clorpirifos, fosalona, terbufos, fensulfotión, fonofos, forato, foxim, pirimifos-metilo, pirimifos-etilo, fenitrotión, fostiazato o diazinón;
- c) Carbamatos (incluyendo aril-carbamatos) tales como pirimicarb, triazamato, cloetocarb, carbofurano, furatiocarb, etiofencarb, aldicarb, tiofurox, carbosulfan, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, metomilo u oxamilo;
- d) Benzoílureas tales como diflubenzurón, triflumurón, hexaflumurón, flufenoxurón o clorfluazurón;
- e) Compuestos de estaño orgánicos tales como cihexatina, óxido de fenbutatina o azociclotina;
- f) Pirazoles tales como tebufenpirad y fenpiroximato;
- g) Macrólidos tales como avermectinas o milbemicinas, por ejemplo abamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina, spinosad o azadiractina;
- h) Hormonas o feromonas;
- i) Compuestos de organo-cloro tales como endosulfan, hexacloruro de benceno, DDT, clordano o dieldrin;
- j) Amidinas tales como clordimeform o amitraz;
- k) Agentes fumigantes tales como cloropicrina, dicloropropano, bromuro de metilo o metam;
- l) Compuestos neonicotinoides tales como imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid, nitenpiram, dinotefuran o tiacetoxam;

- m) Diacilhidrazinas tales como tebufenozida, cromafenozida o metoxifenozida;
- n) Éteres de difenilo tales como diofenolán o priproxifeno;
- o) Indoxacarb;
- p) Clorfenapir;
- 5 q) Pimetrozina;
- r) Espirotetramato, espidiclofen o espiromesifen; o
- s) Flubendiamida o rinaxipir.

Además de las principales clases químicas de plaguicidas anteriormente mencionadas, pueden emplearse en la composición otros plaguicidas que tengan dianas particulares, si es apropiado para la utilidad pretendida de la composición. Por ejemplo, pueden emplearse insecticidas selectivos para cultivos particulares, por ejemplo insecticidas específicos para el barrenador de tallos (tal como cartap) o insecticidas específicos para saltamontes (tal como buprofezin) para uso en arroz. Alternativamente, pueden también incluirse en las composiciones insecticidas o acaricidas específicos para especies/etapas de insectos particulares (por ejemplo, ovo-larvicidas acaricidas tales como clofentezina, flubenzimina, hexitiazox o tetradifon; motilicidas acaricidas tales como dicofol o propargita; acaricidas tales como bromopropilato o clorobencilato; o reguladores del crecimiento tales como hidrametilnón, ciromazina, metopreno, clorfluazurón o diflubenzurón).

Ejemplos de compuestos fungicidas que pueden incluirse en la composición de la invención son (*E*)-*N*-metil-2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-iminoacetamida (SSF-129), 4-bromo-2-ciano-*N,N*-dimetil-6-trifluorometilbencimidazol-1-sulfonamida, α -[*N*-(3-cloro-2,6-xilil)-2-metoxiacetamido]- γ -butirolactona, 4-cloro-2-ciano-*N,N*-dimetil-5-p-tolilimidazol-1-sulfonamida (IKP-916, ciamidazosulfamida), 3-5-dicloro-*N*-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxopropil)-4-metilbenzamida (RH-7281, zoxamida), *N*-alil-4,5-dimetil-2-trimetilsililfeno-3-carboxamida (MON65500), *N*-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxy)propionamida (AC382042), *N*-(2-metoxi-5-piridil)-ciclopropano carboxamida, acibenzolar (CGA245704), alanicarb, aldimorf, anilazina, azaconazol, azoxistrobin, benalaxilo, benomilo, biloxazol, bitertanol, blasticidina S, bromuconazol, bupirimato, captafol, captan, carbendazima, hidrocloruro de carbendazima, carboxina, carpropamida, carvona, CGA41396, CGA41397, quinometionato, clorotalonilo, clorozolinato, clozilacon, compuestos que contienen cobre tales como oxicloruro de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre y mezcla Bordeaux, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, debacarb, 1,1'-dióxido de disulfuro de di-2-piridilo, diclofluanida, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, difenoququat, diflumetorim, tiofosfato de O,O-di-isopropil-S-bencilo, dimefluazol, dimetconazol, dimetomorf, dimetirimol, diniconazol, dinocap, ditianona, cloruro de dodecil-dimetil-amonio, dodemorf, dodina, doguadina, edifenfos, epoxiconazol, etirimol, (*Z*)-*N*-bencil-*N*[(metil(metil-tioetilidenamino-oxicarbonil)amino]tio)- β -alaninato de etilo, etridiazol, famoxadona, fenamidona (RPA407213), fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid (KBR2738), fenpiclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, flumetover, fluoroimida, fluquinconazol, flusilazol, flutolanilo, flutriafol, folpet, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, guazatina, hexaconazol, hidroxi-isoxazol, himexazol, imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb (SZX0722), butilcarbamato de isopropanilo, isoprotiolano, kasugamicina, kresoxim-metilo, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepronilo, metalaxilo, metconazol, metiram, metiram-zinc, metominostrobina, miclobutanilo, neoasozina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, nuarimol, ofurace, compuestos de organomercurio, oxadixilo, oxasulfurona, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicurona, óxido de fenazina, fosetyl-Al, ácidos de fósforo, fthaluro, picoxistrobina (ZA1963), polioxina D, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, ácido propiónico, pirazofos, pirifenoxy, pirimetanilo, piroquilon, piroxifur, pirrolnitrina, compuestos de amonio cuaternario, quinometionato, quinoxifen, quintozeno, sipconazol (F-155), pentaclorofenato de sodio, espiroxamina, estreptomicina, azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnaceno, tecaconazol, tiabendazol, tifluzamida, 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, tiofanato-metilo, tiram, timibenconazol, tolclofos-metilo, tolifluanida, triadimefón, triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triciclavol, tridemorf, trifloxistrobina (CGA279202), triforina, triflumizol, triticonazol, validamicina A, vapam, vinclozolina, zineb y ziram.

Los compuestos de fórmula (I) pueden mezclarse con tierra, turba u otros medios de penetración en la raíz para la protección de plantas contra enfermedades transmitidas por semillas, transmitidas por tierra, o enfermedades fúngicas foliares.

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

Herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas adecuados para inclusión en las composiciones dependerán de la diana pretendida y del efecto requerido.

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

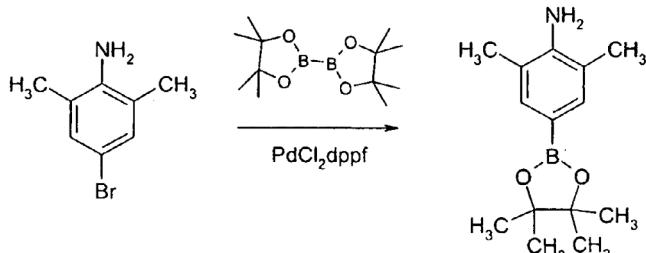
- 5 Algunas mezclas pueden comprender ingredientes activos que tengan propiedades físicas, químicas o biológicas significativamente diferentes, de modo que no se presten fácilmente al mismo tipo de formulación convencional. En estas circunstancias, pueden prepararse otros tipos de formulaciones. Por ejemplo, si un ingrediente activo es un sólido insoluble en agua y el otro es un líquido insoluble en agua, puede ser posible, no obstante, dispersar cada uno de los ingredientes activos en la misma fase acuosa continua dispersando el ingrediente activo sólido en forma de una suspensión (usando una preparación análoga a la de un SC), pero dispersando el ingrediente activo líquido como una emulsión (usando una preparación análoga a la de una EW). La composición resultante es una formulación en suspo-emulsión (SE).
- 10

Los siguientes Ejemplos ilustran, pero no limitan la invención:

15

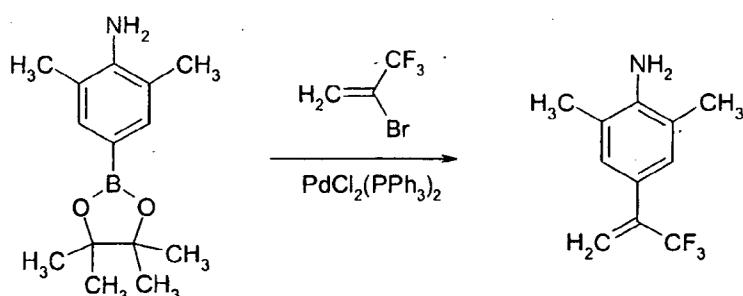
Ejemplos de Preparación

Ejemplo I1: Preparación de 2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-fenilamina



- 20 4-bromo-2,6-dimetil-fenilamina (2,00 g, 10,0 mmol), bis(pinacolato)diboro (2,79 g, 11,0 mmol), dicloruro de 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno paladio(II) (PdCl₂dppf) (cristalizado con diclorometano 1:1) (0,16 g, 0,2 mmol), 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (0,11 g, 0,2 mmol) y acetato de potasio (2,94 g, 30,0 mmol) se disolvieron bajo una atmósfera de argón en dioxano absoluto (30 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 18 horas a 80°C. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y se filtró a través de un taco de Celite®. El filtrado se diluyó con agua (100 ml) y diclorometano (100 ml) y las fases se separaron. La fase orgánica se lavó dos veces con agua y las fases en agua se extrajeron dos veces con diclorometano. Las fases orgánicas se reunieron, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. La purificación mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: hexano / acetato de etilo 4:1) dio 2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-fenilamina (3,13 g, 87% de rendimiento).
- 25
- 30 ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 7,4 (s, 2H), 4,0 (s, 2H), 2,2 (s, 6H), 1,3 (s, 12H).

Ejemplo I2: Preparación de 2,6-dimetil-4-(1-trifluorometil-vinil)-fenilamina

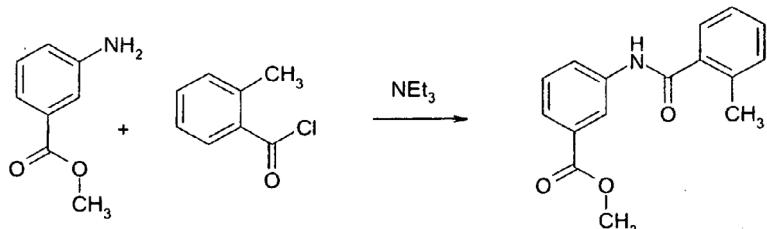


- 35 En un vial de microondas, 2,6-dimetil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-fenilamina (200 mg, 0,81 mmol) (Ejemplo I1) se disolvió en 1,2-dimetoxietano (1,2 ml) y tetrahidrofurano (1,2 ml). Luego, a 0°C y bajo una atmósfera de argón, se añadieron 2-bromo-3,3,3-trifluoropropeno (167 µl, 1,62 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfina) paladio(II) (PdCl₂(PPh₃)₂) (18 mg, 0,03 mmol) y trifenilfosfina (32 mg, 0,12 mmol). Finalmente, se añadió a 0°C y bajo una atmósfera de argón una disolución acuosa de hidróxido de sodio (2M) (1,6 ml). El vial se selló y se calentó en una estufa microondas a 130°C durante 10 minutos. Se dejó que la mezcla de reacción se enfriara hasta la temperatura ambiente y se concentró. El residuo se suspendió en acetato de etilo (30 ml) y se filtró a través de un taco de Celite®. El filtrado se lavó dos veces con agua (30 ml). Las fases en agua se extrajeron con acetato de etilo (30 ml).
- 40

Las fases orgánicas se reunieron, secaron sobre sulfato de sodio y concentraron. La purificación mediante HPLC en fase normal preparativa dio 2,6-dimetil-4(1-trifluorometil-vinil)-fenilamina (140 mg, 80% de rendimiento).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 7,1 (s, 2H), 5,75 (s, 1H), 5,6 (s, 1H), 3,9 (s, 2H), 2,2 (s, 6H).

5 Ejemplo I3: Preparación de éster metílico del ácido 3-(2-metil-benzoilamino)-benzoico

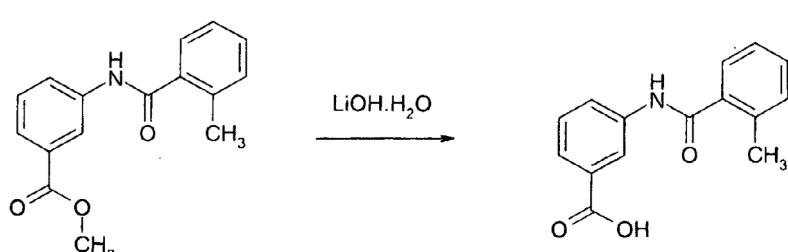


Éster metílico del ácido 3-amino-benzoico (1,47 g, 9,7 mmol) se disolvieron en tolueno (7,5 ml). Se añadió trietilamina (2,03 ml, 29,1 mmol). Luego, a 0°C, se añadió lentamente una disolución de cloruro de 2-metilbenzoilo en tolueno (7,5 ml). La mezcla de reacción se agitó a 0°C durante 2 horas y luego a la temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo (80 ml) y se lavó una vez con ácido clorhídrico (0,5 M) (70 ml), una vez con agua (70 ml) y una vez con salmuera (70 ml). Las fases acuosas se extrajeron con acetato de etilo (70 ml). Las fases orgánicas se reunieron, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron para dar éster metílico del ácido 3-(2-metil-benzoilamino)-benzoico (2,48 g, 95% de rendimiento)

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 8,1 (s, 1H), 8,05 (d, 1H), 7,8 (dd, 1H), 7,7 (s, 1H), 7,5 (d, 1H), 7,45 (d, 1H), 7,35 (dd, 1H), 7,25 (dd, 2H), 3,9 (s, 3H), 2,5 (s, 3H).

Éster metílico del ácido 3-(4-ciano-benzoilamino)-benzoico, éster metílico del ácido 3-(2,3-difluoro-benzoilamino)-benzoico y éster metílico del ácido 3-(4-fluoro-benzoilamino)-benzoico se prepararon utilizando métodos análogos.

20 Ejemplo I4: Preparación de ácido 3-(2-metil-benzoilamino)-benzoico

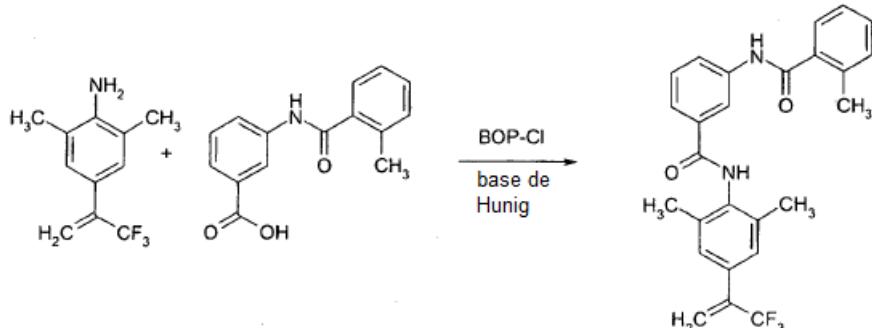


Éster metílico del ácido 3-(2-metil-benzoilamino)-benzoico (2,476 g, 9,2 mmol) (Ejemplo I3) se disolvió en tetrahidrofurano (18 ml). Se añadió una suspensión de hidróxido de litio monohidrato (0,772 g, 18,4 mmol) en agua (4 ml). La mezcla de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla de reacción se diluyó con agua (20 ml) y el tetrahidrofurano se separó por evaporación. La disolución acuosa se acidificó con ácido clorhídrico (2 M) (20 ml). El precipitado se aisló mediante filtración y se secó bajo alto vacío, dando ácido 3-(2-metil-benzoilamino)-benzoico (2,037 g, 87% de rendimiento).

¹H-RMN (d-DMSO, 400 MHz): 8,4 (s, 1H), 7,9 (d, 1H), 7,6 (d, 1H), 7,4 (m, 2H), 7,3 (dd, 1H), 7,25 (d, 2H), 2,3 (s, 3H).

Ácido 3-(4-ciano-benzoilamino)-benzoico, ácido 3-(2,3-difluoro-benzoilamino)-benzoico y ácido 3-(4-fluoro-benzoilamino)-benzoico se prepararon utilizando métodos análogos.

Ejemplo I5: Preparación de 3-[2,6-dimetil-4-(1-trifluorometil-vinil)-fenilcarbamoi]-fenil- amida del ácido 2-metil-benzoico

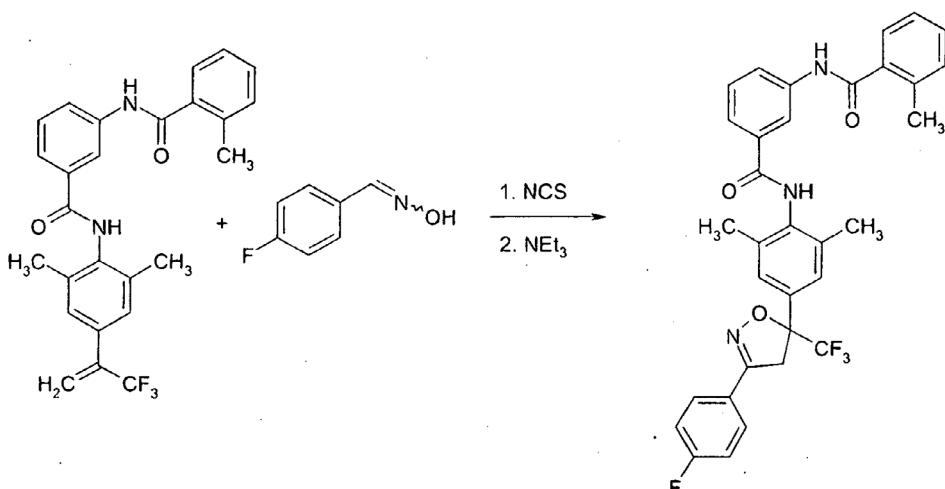


5 2,6-dimetil-4-(1-trifluorometil-vinil)-fenilamina (700 mg, 3,25 mmol) (Ejemplo I2), ácido 3-(2-metil-benzoilamino)-
benzoico (830 mg, 3,25 mmol) (Ejemplo I4), cloruro bis-(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico (BOP-Cl) (994 mg, 3,90 mmol)
y N,N-diisopropil-etilamina (base de Hunig) (1,67 ml, 9,76 mmol) se disolvieron en dimetilformamida (15 ml). La
mezcla de reacción se agitó a 50°C durante 18 horas y luego se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. La
mezcla de reacción se diluyó con agua (200 ml) y acetato de etilo (200 ml), y las fases se separaron. La fase
orgánica se lavó dos veces con agua. La fase en agua se extrajo una vez con acetato de etilo. Las fases orgánicas
se reunieron, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. La purificación mediante cromatografía sobre gel
de sílice (eluyente: hexano/acetato de etilo 4:1 a 1:1 dio 3-[2,6-dimetil-4-(1-trifluorometil-vinil)-fenilcarbamoi]-fenil-
amida del ácido 2-metil-benzoico (378 mg, 26% de rendimiento).

10 ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): 8,25 (s, 1H), 7,85 (s, 1H), 7,75 (d, 1H), 7,7 (s, 1H), 7,65 (s, 1H), 7,5 (d, 2H), 7,4 (d, 1H),
7,3 (s, 1H), 7,25 (s, 1H), 7,2 (s, 2H), 7,1 (s, 1H), 5,95 (s, 1H), 5,75 (s, 1H), 2,5 (s, 3H), 2,3 (s, 6H).

15 3-[2,6-dimetil-4-(1-trifluorometil-vinil)-fenilcarbamoi]-fenil-amida del ácido 4-ciano- benzoico, 3-[2,6-dimetil-4-(1-
trifluorometil-vinil)-fenilcarbamoi]-fenil-amida del ácido 2,3-difluoro-benzoico y 3-[2,6-dimetil-4-(1-trifluorometil-vinil)-
fenilcarbamoi]-fenil-amida del ácido 4-fluoro-benzoico se prepararon utilizando métodos análogos.

20 Ejemplo P1: Preparación de 3-{4-[3-(4-fluoro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenilcarbomoil}-
fenil-amida del ácido 2-metil-benzoico (Compuesto A3 de la Tabla A)



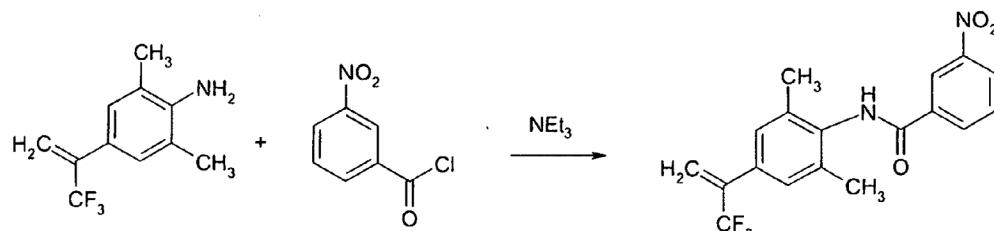
25 4-fluoro-benzaldehído-oxima (93 mg, 0,66 mmol) y N-clorosuccinimida (NCS) (89 mg, 0,66 mmol) se disolvieron en
dimetilformamida (1 ml). La mezcla de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante 90 minutos. Se añadió
una disolución de 3-[2,6-dimetil-4-(1-trifluorometil-vinil)-fenilcarbamoi]-fenil-amida del ácido 2-metil-benzoico (100
mg, 0,22 mmol) (Ejemplo I5) y trietilamina (93 μl , 0,66 mmol) en dimetilformamida (1 ml), y la mezcla de reacción se
agitó a la temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla de reacción se diluyó con agua (40 ml) y acetato de
etilo (40 ml), y las fases se separaron. La fase orgánica se lavó dos veces con agua y las fases acuosas se
extrajeron una vez con acetato de etilo. Las fases orgánicas se reunieron, secaron sobre sulfato de sodio y
concentraron. La purificación mediante HPLC en fase normal preparativa dio el compuesto A3 de la Tabla A (99 mg,

77% de rendimiento).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 8,25 (s, 1H), 7,85 (d, 1H), 7,65 (m, 3H), 7,6 (s, 1H), 7,5 (d, 2H), 7,4 (s, 1H), 7,35 (s, 2H), 7,3 (s, 1H), 7,1 (t, 2H), 4,05 (d, 1H), 3,75 (d, 1H), 2,5 (s, 3H), 2,3 (s, 6H).

5 Los compuestos A1, A2 y A4-A11 de la Tabla A se prepararon utilizando métodos análogos.

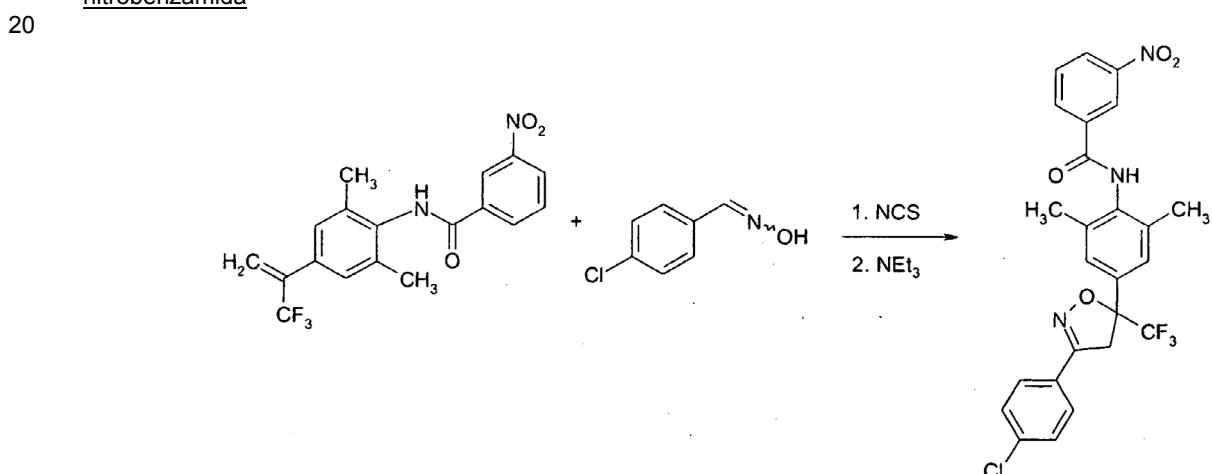
Ejemplo I6: Preparación de N-[2,6-dimetil-4-(1-trifluorometil-vinil)-fenil]-3-nitro-benzamida



10 2,6-dimethyl-4-(1-trifluorometil-vinil)-fenilamina (1,19 g, 5,55 mmol) (Ejemplo I2) se disolvió en tolueno (5 ml). Se añadió trietilamina (1,1 ml, 8,3 mmol). Luego se añadió lentamente, a 0°C, una disolución de cloruro de 3-nitrobenzoilo (1,03 g, 5,55 mmol) en tolueno (3 ml). La mezcla de reacción se agitó a 0°C durante 2 horas y luego a la temperatura ambiente durante 2 horas. El producto bruto se aisló mediante filtración y se purificó mediante HPLC en fase normal preparativa para dar N-[2,6-dimetil-4-(1-trifluorometil-venil)-fenil]-3-nitro-benzamida (1,29 g, 68% de rendimiento).

15 ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 8,75 (s, 1H), 8,45 (d, 1H), 8,3 (d, 1H), 7,75 (t, 1H), 7,5 (s, 1H), 7,2 (s, 2H), 6,0 (s, 1H), 5,8 (s, 1H), 2,3 (s, 3H).

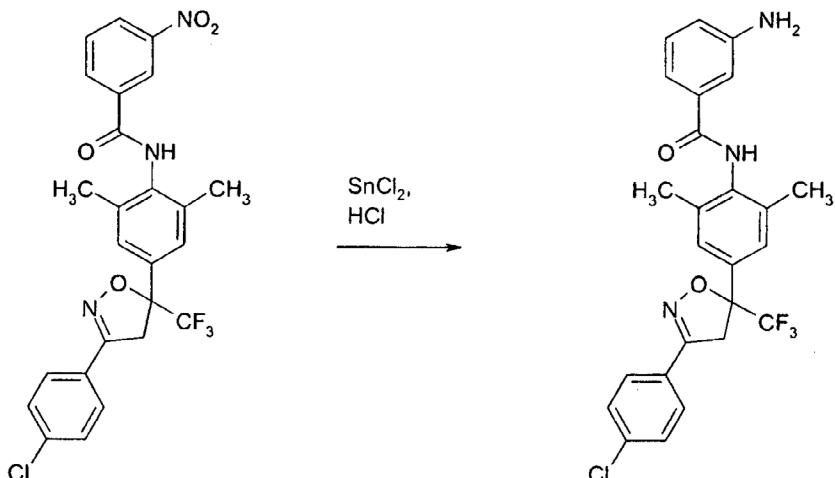
Ejemplo I7: Preparación de N-[4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenil]-3-nitrobenzamida



20 4-cloro-benzaldehído-oxima (1,93 g, 12,4 mmol) y N-clorosuccinimida (NCS) (1,66 g, 12,4 mmol) se disolvieron en dimetilformamida (10 ml). La mezcla de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante 2 horas. Se añadió una disolución de N-[2,6-dimetil-4-(1-trifluorometil-venil)-fenil]-3-nitro-benzamida (1,29 g, 3,55 mmol) (Ejemplo I6) y trietilamina (1,73 ml, 3,5 mmol) en dimetilformamida (10 ml), y la mezcla de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante 3 horas. La mezcla de reacción se diluyó con agua y acetato de etilo y las fases se separaron. La fase orgánica se lavó dos veces con agua y las fases acuosas se extrajeron una vez con acetato de etilo. Las fases orgánicas se reunieron, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. La purificación mediante HPLC en fase normal preparativa dio N-[4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenil]-3-nitrobenzamida (1,58 g, 86% de rendimiento).

30 ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 8,75 (s, 1H), 8,45 (d, 1H), 8,3 (d, 1H), 7,75 (t, 1H), 7,65-7,40 (m, 8H), 4,05 (d, 1H), 3,75 (d, 1H), 2,3 (s, 6H).

Ejemplo I8: Preparación de N-[4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenil]-3-aminobenzamida



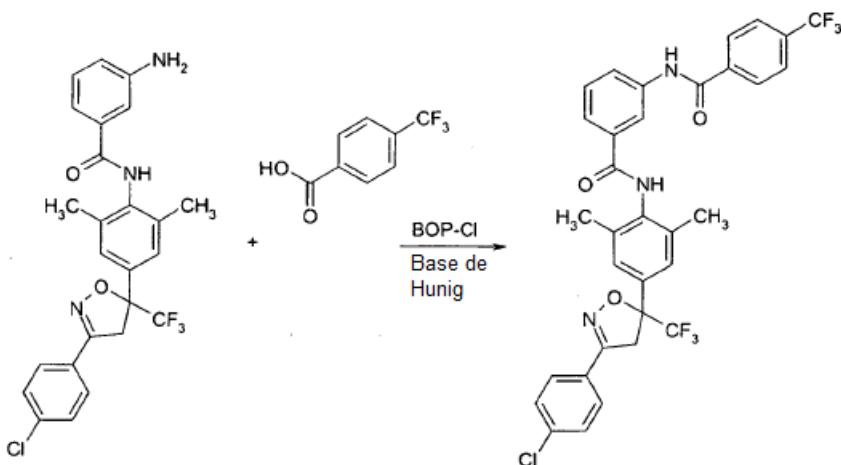
A una disolución de N-[4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenil]-3-nitrobenzamida (1,3 g, 2,51 mmol) (Ejemplo I7) en 2-propanol (20 ml) se añadieron cloruro de estaño(II) (1,72 g, 9,0 mmol) y,

- 5 lentamente, ácido clorhídrico concentrado (2,43 ml). La mezcla de reacción se agitó a 80°C durante 2 horas y luego se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluyó con agua y diclorometano y las fases se separaron. La fase orgánica se lavó dos veces con agua y las fases en agua se extrajeron una vez con diclorometano. Las fases orgánicas se reunieron, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. La cristalización en acetato de etilo y hexanos dio N-[4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenil]-3-aminobenzamida (1,27 g, 86% de rendimiento).

10 ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): 7,60-7,20 (m, 13H), 4,05 (d, 1H), 3,75 (d, 1H), 2,3 (s, 6H).

Ejemplo P2: Preparación de 3-[4-[3-(4-fluoro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenilcarbamoi]-fenil-amida del ácido 4-trifluorometil-benzoico (Compuesto A 30 de la Tabla A)

15



N-[4-[3-(4-cloro-fenil)-5-trifluorometil-4,5-dihidro-isoxazol-5-il]-2,6-dimetil-fenil]-3-aminobenzamida (50 mg, 0,10 mmol) (Ejemplo I8), ácido 4-trifluorometilbenzoico (20 mg, 0,1 mmol), cloruro bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico (BOP-Cl) (32 mg, 0,12 mmol) y N,N-diisopropil-etilamina (base de Hunig) (53 μl , 0,3 mmol) se disolvieron en dimetilformamida (15 ml). La mezcla de reacción se agitó a la temperatura ambiente durante 20 horas. La mezcla de reacción se diluyó con agua (20 ml) y acetato de etilo (20 ml) y las fases se separaron. La fase orgánica se lavó dos veces con agua. La fase en agua se extrajo una vez con acetato de etilo. Las fases orgánicas se reunieron, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. La purificación mediante HPLC en fase normal preparativa dio el compuesto A30 de la Tabla A (55 mg, 82% de rendimiento).

25 ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): 8,40 (s, 1H), 8,25 (s, 1H), 8,00-7,25 (m, 14H), 4,0 (d, 1H), 3,65 (d, 1H), 2,25 (s, 6H).

Los compuestos A12-A29 de la Tabla A se prepararon utilizando métodos análogos.

Los siguientes métodos (Método A y Método B) se utilizaron para el análisis por HPLC-MS:

5 Método A (Agilent 1100 LC) con las siguientes condiciones de gradiente por HPLC (Disolvente A: 0,05% de ácido fórmico en agua y Disolvente B: 0,04% de ácido fórmico en acetonitrilo / metanol 4:1).

	Tiempo/minutos	A(%)	B(%)	Caudal (ml/min)
	0	95	5	1,7
	2,0	0	100	1,7
10	2,8	0	100	1,7
	2,9	95	5	1,7
	3,1	95	5	1,7

15 Tipo de columna: Phenomenex Gemini C18; longitud de la columna: 30 mm; diámetro interno de la columna: 3 mm; tamaño de partículas: 3 micras; temperatura: 60°C

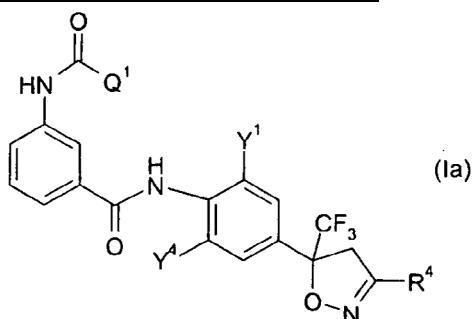
Método B (Water Alliance 2795 LC) con las siguientes condiciones de gradiente por HPLC (Disolvente A: 0,1% de ácido fórmico en agua / acetonitrilo (9:1) y Disolvente B: 0,1% de ácido fórmico en acetonitrilo).

	Tiempo/minutos	A(%)	B(%)	Caudal (ml/min)
	0	90	10	1,7
	2,5	0	100	1,7
20	2,8	0	100	1,7
	2,9	950	10	1,7

25 Tipo de columna: Water atlantis dc18; longitud de la columna: 20 mm; diámetro interno de la columna: 3 mm; tamaño de partículas: 3 micras; temperatura: 40°C

30 Los valores característicos obtenidos para cada uno de los compuestos eran el tiempo de retención ("RT", registrado en minutos) y el ion molecular, típicamente el catión MH^+ según se lista en la Tabla A. El método de HPLC-MS utilizado es como se indica entre paréntesis.

Tabla A: Compuestos de fórmula (Ia)



35

Compuesto n°	Q¹	Y¹	Y⁴	R⁴	RT (min)	MH ⁺	Método HPLC-MS
A1	4-NC-fenil-	H	-CH ₃	4-F-fenil-	2,05	587	A
A2	4-NC-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-F-fenil-	2,05	601	A
A3	2-H ₃ C-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-F ₃ C-fenil-	2,18	640	A
A4	2-H ₃ C-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-F-fenil-	2,08	590	A
A5	2-H ₃ C-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,15	606	A
A6	4-F-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-F-fenil-	2,08	594	A
A7	4-F-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-F ₃ C-fenil-	2,16	644	A
A8	4-F-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,17	610	A
A9	2,3-di-F-fenil	-CH ₃	-CH ₃	4-F-fenil-	2,07	612	A
A10	2,3-di-F-fenil	-CH ₃	-CH ₃	4-F ₃ C-fenil-	2,18	662	A
A11	2,3-di-F-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,15	628	A

A12	2-Cl-pirid-3-il-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	1,94	627	B
A13	2-F-pirid-3-il-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,00	611	B
A14	4-NC-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,10	617	B
A15	3-Cl-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,22	626	B
A16	2-Cl-pirid-4-il-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,05	627	B
A17	5-Br-pirid-3-il-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,06	671	B
A18	5-Br-furan-2-il-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,10	660	B
A19	2-Br-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,10	670	B
A20	3-Cl-5-F ₃ C-pirid-2-il-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,20	695	B
A21	2-H ₃ CS-pirid-3-il-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,00	639	B
A22	2,5-di-Cl-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,22	660	B
A23	6-Cl-pirid-3-il-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,00	627	B
A24	4-O ₂ N-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,10	637	B
A25	fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,08	592	B
A26	5-Cl-tiofen-2-il-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,20	632	B
A27	1,3-di-H ₃ C-1H-pirazol-5-il-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,00	610	B
A28	1,2,3-tiadiazol-4-il-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,00	600	B
A29	3-H ₃ C-pirid-2-il-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,16	607	B
A30	4-F ₃ C-fenil-	-CH ₃	-CH ₃	4-Cl-fenil-	2,23	660	A

Ejemplos biológicos

Este Ejemplo ilustra las propiedades plaguicidas/insecticidas de compuestos de fórmula (I). Los ensayos se realizaron como sigue:

Spodoptera litoralis (gusano de la hoja del algodonero egipcio):

Discos de hoja de algodonero se colocaron en agar en una placa de microtitulación de 24 pocillos y se atomizaron con disoluciones de ensayo a una tasa de aplicación de 200 ppm. Después del secado, los discos de hoja se infestaron con 5 larvas L1. Las muestras se verificaron en cuanto a mortalidad, comportamiento de alimentación y regulación de crecimiento 3 días después del tratamiento (DAT).

Los siguientes compuestos dieron al menos una represión del 80% de *Spodoptera litoralis*: A3, A5, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A19, A25.

Heliothis virescens (gusano cogollero)

Huevos (0-24 h de edad) se colocaron en una placa de microtitulación de 24 pocillos en dieta artificial y se trajeron con disoluciones de ensayo a una tasa de aplicación de 200 ppm (concentración en el pocillo, 18 ppm) mediante pipeteo. Después de un período de incubación de 4 días, las muestras se verificaron en cuanto a la mortalidad de los huevos, la mortalidad de las larvas y la regulación del crecimiento.

Los siguientes compuestos daban al menos una represión del 80% de *Heliothis virescens*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A15, A16, A17, A18, A19, A20, A21, A22, A23, A24, A25, A26, A27, A28, A29, A30.

Plutella xylostella (palomilla torso de diamante):

Una placa de microtitulación (MTP) de 24 pocillos con dieta artificial se trató con disoluciones de ensayo a una tasa de aplicación de 200 ppm (concentración en el pocillo, 18 ppm) mediante pipeteo. Después del secado, las MTPs se infestaron con larvas L2 (7-12 por pocillo). Después de un período de incubación de 6 días las muestras se verificaron en cuanto a la mortalidad de las larvas y la regulación del crecimiento.

Los siguientes compuestos daban al menos una represión del 80% de *Plutella xylostella*: A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A15, A16, A17, A18, A19, A20, A22, A23, A24, A25, A27, A29.

Diabrotica balteata (vaquita):

Una placa de microtitulación (MTP) de 24 pocillos con dieta artificial se trató con disoluciones de ensayo a una tasa de aplicación de 200 ppm (concentración en el pocillo, 18 ppm) mediante pipeteo. Después del secado, las MTPs se infestaron con larvas L2 (6-10 por pocillo). Después de un período de incubación de 5 días, las muestras se

verificaron en cuanto a la mortalidad de las larvas y la regulación del crecimiento.

Los siguientes compuestos daban al menos una represión del 80% de *Diabrotica balteata*: A1, A2, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A15, A16, A17, A18, A19, A20, A21, A22, A23, A24, A25, A26, A27, A29, A30.

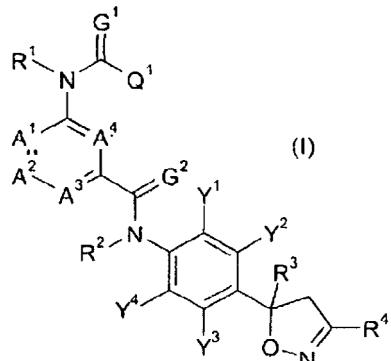
- 5 *Aedes aegypti* (mosquito de la fiebre amarilla):

10-15 larvas de *Aedes* (L2) junto con una mezcla nutricia se colocan en placas de microtitulación de 96 pocillos. En los pocillos se pipetearon disoluciones de ensayo a una tasa de aplicación de 2 ppm. 2 días más tarde, los insectos fueron verificados en cuanto a la mortalidad y la inhibición del crecimiento.

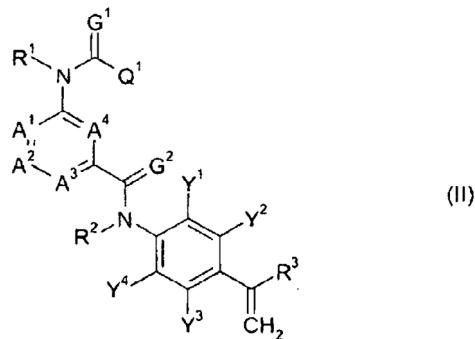
- 10 Los siguientes compuestos daban al menos una represión del 80% de *Aedes aegypti*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A15, A16, A17, A18, A23, A24, A25.

REIVINDICACIONES

1.- Un compuesto de fórmula (I):

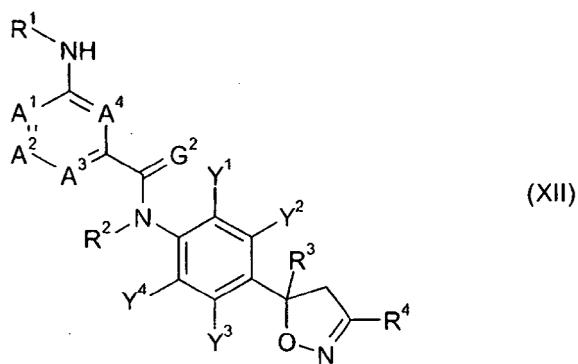


- 5 en donde
 A^1, A^2, A^3 y A^4 son C-X;
 cada uno de X es, independientemente, hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄;
 R^1 y R^2 son hidrógeno;
 G^1 y G^2 son oxígeno;
- 10 Q^1 es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁵, que pueden ser iguales o diferentes, o Q^1 es heterociclico o heterociclico sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁵, que pueden ser iguales o diferentes;
 R^3 es trifluorometilo;
 R^4 es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes R⁵, que pueden ser iguales o diferentes;
 Y^1 e Y^4 son, independientemente uno de otro, hidrógeno, ciano, halógeno, alquilo C₁-C₄ o haloalquilo C₁-C₄;
- 15 Y^2 y Y^3 son, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno o alquilo C₁-C₄; y
 cada uno de R⁵ es, independientemente, ciano, nitro, hidroxi, halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₃
 o alquiltio C₁-C₃;
 en donde dicho heterociclico se selecciona de piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, furanilo, tiofeno, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo y tetrazolilo;
 o sales o N-óxidos del mismo.
- 20 2.- Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde cada uno de los X es, independientemente, hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo o metoxi.
- 25 3.- Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde Q¹ es fenilo, piridilo, furanilo, tiofeno, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo, o fenilo, piridilo, furanilo, tiofeno, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo sustituido con uno a tres sustituyentes independientemente seleccionados de ciano, nitro, hidroxi, flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, metoxi y metiltio.
- 30 4.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde R⁴ es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco sustituyentes seleccionados de halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄.
- 35 5.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde Y¹ es ciano, cloro, metilo, etilo o trifluorometilo.
- 6.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde Y² es hidrógeno, flúor, cloro o metilo.
- 40 7.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde Y³ es hidrógeno, flúor, cloro o metilo.
- 8.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde Y⁴ es ciano, cloro, metilo, etilo o trifluorometilo.
- 45 9.- Un compuesto de fórmula (II)



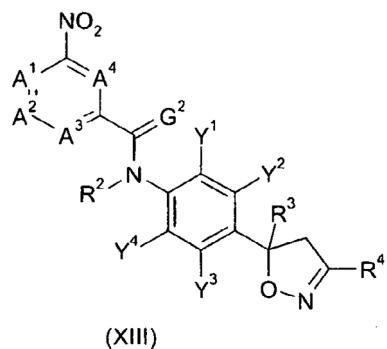
en donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 , G^1 , G^2 , Q^1 , Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4 son como se definen en la reivindicación 1; o sales o N-óxidos de los mismos;

- 5 un compuesto de fórmula (XII)



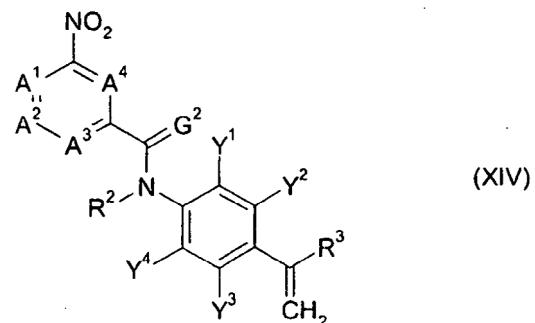
en donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , G^1 , G^2 , Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4 son como se definen en la reivindicación 1; o sales o N-óxidos de los mismos;

- 10 un compuesto de fórmula (XIII)



en donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , G^1 , G^2 , Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4 son como se definen en la reivindicación 1; o sales o N-óxidos de los mismos;

- 15 un compuesto de fórmula (XIV)



en donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^2 , R^3 , G^2 , Y^1 , Y^2 , Y^3 e Y^4 son como se definen en la reivindicación 1; o sales o N-óxidos de los mismos.

- 5 10.- Un método para combatir y reprimir insectos, ácaros, nematodos o moluscos, que comprende aplicar a un plaga o a un lugar de una plaga o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, con la excepción de un método para el tratamiento del cuerpo humano o animal mediante cirugía o terapia y métodos de diagnóstico practicados en el cuerpo humano o animal.
- 10 11.- Una composición insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida que comprende una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I) según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.