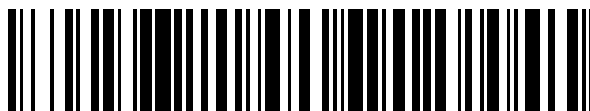


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 883 591**

51 Int. Cl.:

C07D 401/14 (2006.01)

C07D 403/04 (2006.01)

A01N 43/56 (2006.01)

A01N 43/647 (2006.01)

C07D 231/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2017** **PCT/EP2017/053488**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.08.2017** **WO17140771**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2017** **E 17704288 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.05.2021** **EP 3416959**

54 Título: **Derivados de pirazol pesticídicamente activos**

30 Prioridad:

18.02.2016 EP 16156360

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

09.12.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JEANGUENAT, ANDRÉ;
PITTERNA, THOMAS;
EL QACEMI, MYRIEM;
STOLLER, ANDRÉ;
MONDIERE, RÉGIS, JEAN, GEORGES;
BIGOT, AURELIEN;
EDMUNDS, ANDREW y
GRIBKOV, DENIS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

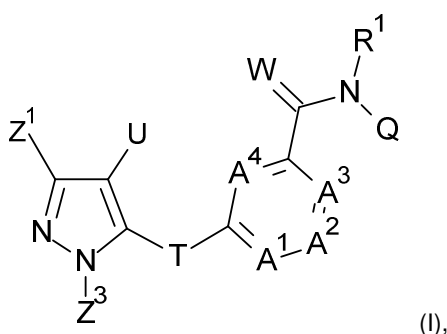
ES 2 883 591 T3

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

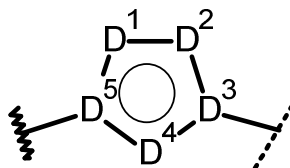
Derivados de pirazol pesticídicamente activos

- 5 La presente invención se refiere a derivados de pirazol, a procedimientos para prepararlos, a intermedios para prepararlos, a composiciones pesticida, en particular insecticida, acaricida, molusquicida y nematocida que comprende aquellos derivados y a métodos de usarlos para combatir y controlar plagas tales como plagas de insectos, ácaros, moluscos y nematodos.
- 10 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que determinados derivados de pirazol presentan propiedades insecticidas muy potentes. Otros compuestos en este campo se conocen a partir de los documentos WO2014/122083, WO2012/107434, WO2015/067646, WO2015/067647, WO2015/067648, WO2015/150442, WO2015/193218, WO2015193216A1, WO2016020441A1, WO2016020436A1 y WO2010/051926.
- 15 Por tanto, como realización 1, la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula (I),



donde

- 20 R¹ se selecciona de H, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquil C₃-C₇-alquilo C₁-C₃, alquilcarbonilo C₁-C₆, alcóxicarbonilo C₁-C₆, aril-alquilo C₀-C₃ y heteroaril-alquilo C₀-C₃, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆, alquenilo C₃-C₆, alquinilo C₃-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquil C₃-C₇-alquilo C₁-C₃, alquilcarbonilo C₁-C₆, alcóxicarbonilo C₁-C₆, aril-alquilo C₀-C₃ y heteroaril-alquilo C₀-C₃ no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 sustituyentes independientemente seleccionados de halógeno, ciano, alcóxilo C₁-C₆ y alcóxicarbonilo C₁-C₆;
- 25 Q se selecciona de H, hidroxilo, HC(=O)-, alquilo C₁-C₆, alcóxilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, heterocicloalquilo C₃-C₇, cicloalquil C₃-C₇-alquilo C₁-C₃, alquil C₁-C₃-cicloalquilo C₃-C₇, aril(C₀-C₃)-alquilo, heteroaril(C₀-C₃)-alquilo, N-alquilamino C₁-C₆, N-alquilcarbonilamino C₁-C₆ y N,N-di(alquil C₁-C₆)amino, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆, alcóxilo C₁-C₆, alquenilo C₃-C₆, alquinilo C₃-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, heterocicloalquilo C₃-C₇, cicloalquil C₃-C₇-alquilo C₁-C₃, alquil C₁-C₃-cicloalquilo C₃-C₇, aril(C₀-C₃)-alquilo, heteroaril(C₀-C₃)-alquilo, N-alquilamino C₁-C₆, N-alquilcarbonilamino C₁-C₆ y N,N-di(alquil C₁-C₆)amino no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 sustituyentes independientemente seleccionados de halógeno, hidroxilo, nitro, amino, ciano, alcóxilo C₁-C₆, alcóxicarbonilo C₁-C₆, hidroxicarbonilo, alquilcarbamoilo C₁-C₆, cicloalquilcarbamoilo C₃-C₆ y fenilo;
- 30 W es O o S;
- 35 A¹ es CR² o N;
- A² es CR³ o N;
- A³ es CR⁴ o N;
- 40 A⁴ es CR⁵ o N;
- con la condición de que no más de 3 de A¹, A², A³ y A⁴ sean N;
- R², R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de H, halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcóxilo C₁-C₆, N-alcóxi C₁-C₆-imino-alquilo C₁-C₃, alquilsulfanilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆, N-alquilamino C₁-C₆ y N,N-di-alquilamino C₁-C₆, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆, alcóxilo C₁-C₆, N-alcóxi C₁-C₆-imino-alquilo C₁-C₃, alquilsulfanilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆, N-alquilamino C₁-C₆ y N,N-di-alquilamino C₁-C₆ no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 sustituyentes independientemente seleccionados de halógeno, hidroxilo, nitro, amino, ciano, alcóxilo C₁-C₆, alcóxicarbonilo C₁-C₆, hidroxicarbonilo, alquilcarbamoilo C₁-C₆, cicloalquilcarbamoilo C₃-C₆ y fenilo;
- 45 T es un heteroarilo de 5 miembros de fórmula



donde



indica el enlace al grupo pirazol;

D¹ se selecciona de CR^{6a}, N, NR^{6b}, O y S;

D² se selecciona de CR^{7a}, N, NR^{7b}, O y S;

D³ es C o N;

D⁴ se selecciona de CR^{8a}, N, NR^{8b} y O;

D⁵ es C o N;

con la condición de que al menos uno de D¹, D², D³, D⁴ y D⁵ se selecciona de N, O y S, y que no más de uno de D¹, D² y D⁴ es O o S, y que al menos uno de D³ y D⁵ es C;

R^{6a}, R^{7a} y R^{8a} se seleccionan independientemente de H, halógeno, ciano, nitro, amino, alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, alquilcarbonilo C₁-C₆, alquilsulfanilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆ y alquilsulfinilo C₁-C₆, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, alquilcarbonilo C₁-C₆, alquilsulfanilo C₁-C₆, alquilsulfinilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆ no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 halógenos;

R^{6b}, R^{7b} y R^{8b} se seleccionan independientemente de H y alquilo C₁-C₆, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆ no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 halógenos;

Z¹ se selecciona de alquilo C₁-C₆, heterocicloalquilo C₃-C₇, haloalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ y halocicloalquilo C₃-C₆, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆, heterocicloalquilo C₃-C₇, haloalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ y halocicloalquilo C₃-C₆ no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 sustituyentes independientemente seleccionados de halógeno, hidroxilo, nitro, amino, ciano, alcoxilo C₁-C₆, alcocarbonilo C₁-C₆, hidroxycarbonilo, alquilcarbamoilo C₁-C₆, cicloalquilcarbamoilo C₃-C₆ y fenilo;

U es -OCHF₂;

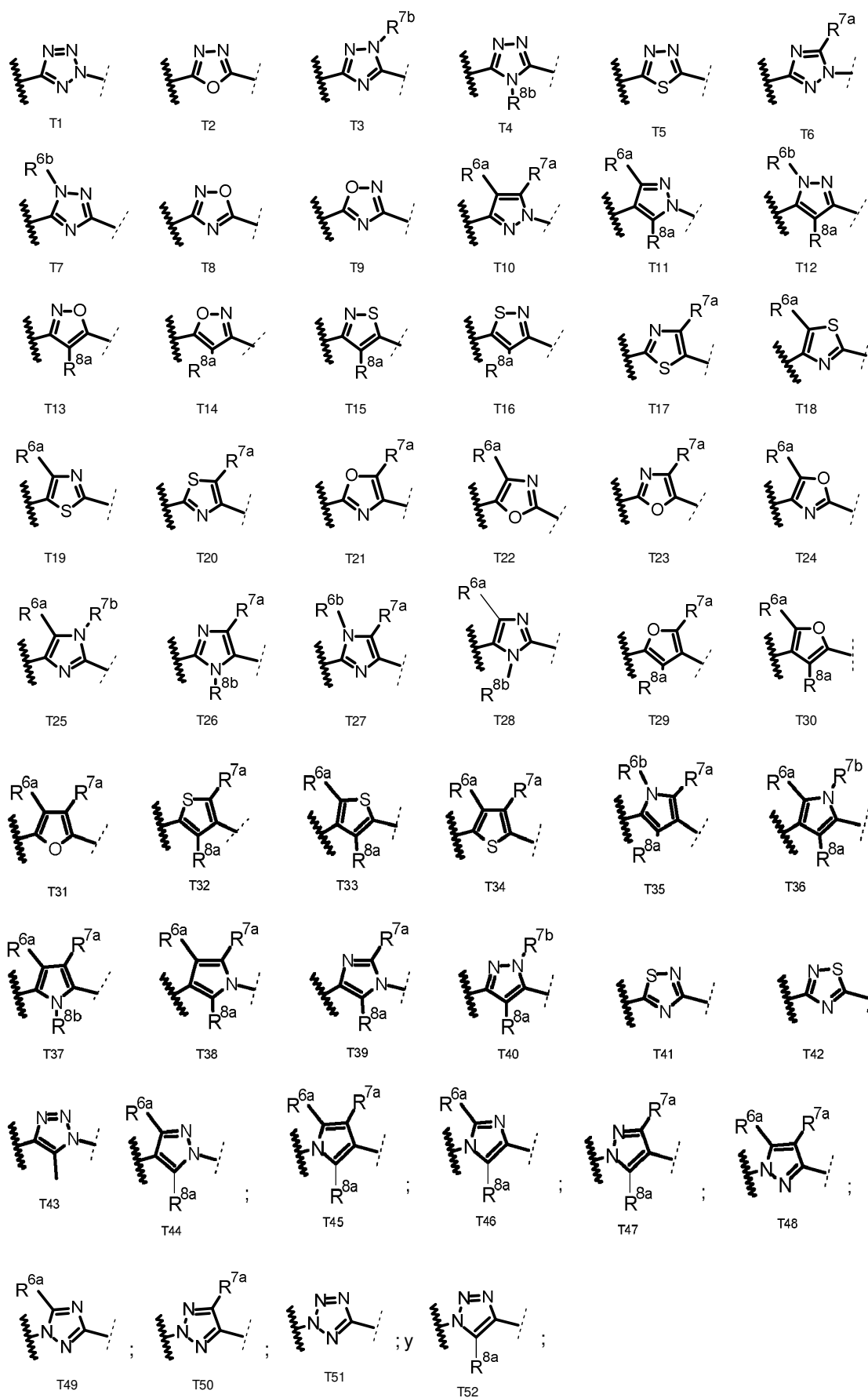
Z³ se selecciona de H, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, arilo y heteroarilo, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, arilo y heteroarilo no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 sustituyentes independientemente seleccionados de halógeno, hidroxilo, nitro, amino, ciano, alcoxilo C₁-C₆, alcocarbonilo C₁-C₆, hidroxycarbonilo, alquilcarbamoilo C₁-C₆, cicloalquilcarbamoilo C₃-C₆ y fenilo;

o una sal o N-óxido agroquímicamente aceptable del mismo.

Los valores preferidos de A¹, A², A³, A⁴, D¹, D², D³, D⁴, D⁵, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R^{6a}, R^{6b}, R^{7a}, R^{7b}, R^{8a}, R^{8b}, Q, Z¹, U y Z³ en relación con cada compuesto de la presente invención, incluyendo los compuestos intermedios, son tal como se exponen a continuación en las realizaciones 2 a 25.

Tal como se utiliza en la presente, cuando una realización se refiere a varias realizaciones diferentes utilizando la expresión "de acuerdo con cualquiera de", por ejemplo, "de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 23", entonces dicha realización se refiere no solo a las realizaciones indicadas por números enteros tales como 1 y 2, sino también a las realizaciones indicadas por números con un componente decimal tales como, por ejemplo, 23.1, 23.2, 23.3, 23.4, 23.20, 23.25, 23.30.

Realización 2: Un compuesto o sal según la realización 1, en el que T se selecciona de

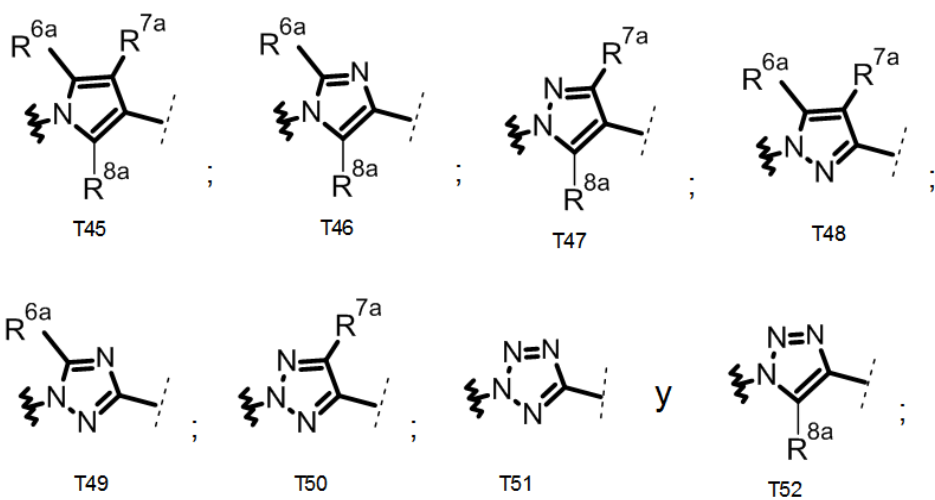


en los que



5 indica el enlace al grupo pirazol.

Realización 3: Un compuesto o sal según la realización 1, en el que T se selecciona de

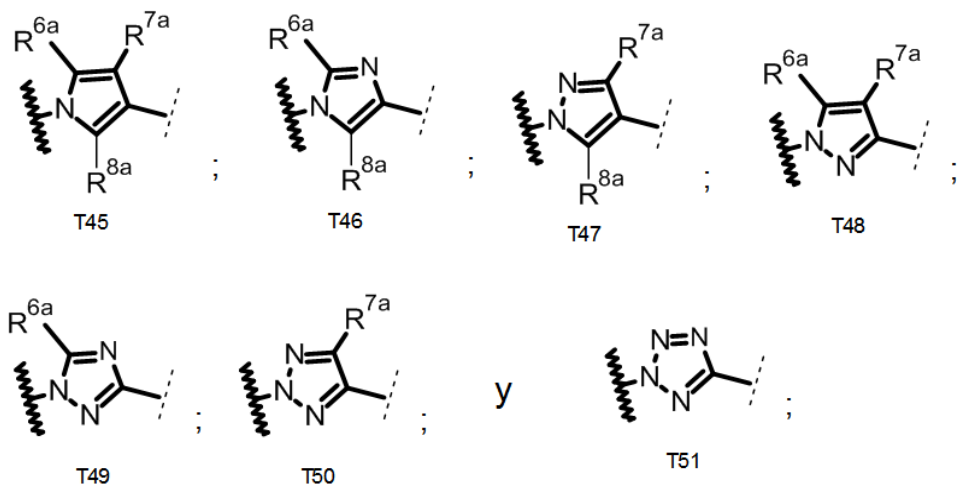


10 en los que



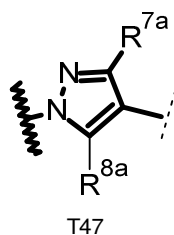
indica el enlace al grupo pirazol.

15 Realización 3.1: Un compuesto o sal según la realización 1, en el que T se selecciona de



Realización 4: Un compuesto o sal según la realización 1, en el que T es

20



en los que



indica el enlace al grupo pirazol.

Realización 5: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que

10 R¹ se selecciona de H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, propenilo, propargilo, metoximetilo, etoximetilo, propoximetilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, n-propilcarbonilo, isopropilcarbonilo, s-butilcarbonilo, t-butilcarbonilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n-propoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, s-butoxicarbonilo, t-butoxicarbonilo, cianometilo, 2-cianoetilo, bencilo, 4-metoxibencilo, pirid-2-il-metilo, pirid-3-il-metilo, pirid-4-il-metilo y 4-cloro-pirid-3-il-metilo.

Realización 6: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que

15 R¹ se selecciona de H, metilo, etilo, n-propilo, n-propilcarbonilo y propenilo.

Realización 6.1: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que

R¹ se selecciona entre H, metilo y etilo.

Realización 7: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que R¹ es H o metilo.

20 Realización 8: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en el que

Q se selecciona de H, hidroxilo, HC(=O)-, alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, heterocicloalquilo C₃-C₇, cicloalquil C₃-C₇-alquilo C₁-C₃, alquil C₁-C₃-cicloalquilo C₃-C₇, aril(C₀-C₃)-alquilo, heteroaril(C₀-C₃)-alquilo, N-alquilamino C₁-C₆, N-alquilcarbonilamino C₁-C₆ y N,N-di(alquil C₁-C₆)amino, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, heterocicloalquilo C₃-C₇, cicloalquil C₃-C₇-alquilo C₁-C₃, alquil C₁-C₃-cicloalquilo C₃-C₇, aril(C₀-C₃)-alquilo, heteroaril(C₀-C₃)-alquilo, N-alquilamino C₁-C₆, N-alquilcarbonilamino C₁-C₆ y N,N-di(alquil C₁-C₆)amino no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 sustituyentes independientemente seleccionados de halógeno, hidroxilo, nitro, amino, ciano, alcoxilo C₁-C₆, alcocarbonilo C₁-C₆, hidroxicarbonilo, alquilcarbamoilo C₁-C₆, cicloalquilcarbamoilo C₃-C₆ y fenilo.

Realización 9: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en el que

30 Q se selecciona de H, metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, 1,1-dimetiletilo, 1-metilpropilo, n-butilo, 2-metilpropilo, 2-metilbutilo, hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, cianometilo, 2-cianoetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 1-trifluorometiletilo, 2,2-difluoropropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, 2,2-dimetil-3-fluoropropilo, ciclopropilo, 1-ciano-ciclopropilo, 1-metoxicarbonil-ciclopropilo, 1-(N-metilcarbamoil)ciclopropilo, 1-carbamoil-ciclopropilo, 1-carbamotioil-ciclopropilo, 1-(N-ciclopropilcarbamoil)ciclopropilo, ciclopropil-metilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 1-ciclopropiletilo, bis(ciclopropil)metilo, 2,2-dimetilciclopropil-metilo, 2-fenilciclopropilo, 2,2-diclorociclopropilo, trans-2-clorociclopropilo, cis-2-clorociclopropilo, 2,2-difluorociclopropilo, trans-2-fluorociclopropilo, cis-2-fluorociclopropilo, trans-4-hidroxiciclohexilo, 4-trifluorometilciclohexilo, prop-2-enilo, 2-metilprop-2-enilo, prop-2-inilo, 1,1-dimetilbut-2-inilo, 3-cloro-prop-2-enilo, 3-fluoro-prop-2-enilo, 3,3-dicloro-prop-2-enilo, 3,3-dicloro-1,1-dimetilprop-2-enilo, oxetan-3-ilo, tietan-3-ilo, 1-oxido-tietan-3-ilo, 1,1-dioxido-tietan-3-ilo, isoxazol-3-ilmetilo, 1,2,4-triazol-3-ilmetilo, 3-metiloxetan-3-ilmetilo, bencilo, 2,6-difluorofenilmetilo, 3-fluorofenilmetilo, 2-fluorofenilmetilo, 2,5-difluorofenilmetilo, 1-feniletilo, 4-clorofeniletilo, 2-trifluorometilfeniletilo, 1-piridin-2-iletilo, piridin-2-ilmetilo, 5-fluoropiridin-2-ilmetilo, (6-cloro-piridin-3-il)metilo, pirimidin-2-ilmetilo, metoxilo, 2-etoxietilo, 2-metoxietilo, 2-(metilsulfanil)etilo, 1-metil-2-(etilsulfanil)etilo, 2-metil-1-(metilsulfanil)propan-2-ilo, metoxicarbonilo, metoxicarbonilmetilo, NH₂, N-etilamino, N-alilamino, N,N-dimetilamino, N,N-dietilamino, 2-tienilmetilo, isopropilo, isobutilo, metilsulfonilo, metilsulfonilo, 3-(metilsulfanil)-ciclobutilo, 2-oxo-2[(2,2,2)-trifluoroetil]amino]etilo, 1-(CF₃)ciclopropilo, 2-metilciclopropilo, 1,1,1-trifluoropropan-2-ilo, buta-2,3-dien-1-ilo, 3-cloroprop-2-en-1-ilo, 3-cianotietan-3-ilo, 3-(metilsulfonil)ciclobutilo, 4-fluorofenilo, 2-[(metilsulfonil)metil]ciclobutilo, 3-metilbutan-2-ilo, 2-(metilsulfonil)ciclobutilo, 2-(dimetilamino)etilo y 2-metoxietilo; o

35 Q se selecciona de fenilo, naftilo, piridazina, pirazina, pirimidina, triazina, piridina, pirazol, tiazol, isotiazol, oxazol, isoxazol, triazol, imidazol, furano, tiofeno, pirrol, oxadiazol, tiadiazol, tetrazol y tetrahydrofurano, cada uno de los cuales no está sustituido o está sustituido con de 1 a 4 sustituyentes independientemente seleccionados de V;

50 V se selecciona de fluoro, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, metilo, etilo, difluorometilo, hidroxilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, diclorofluorometilo, trifluorometilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 1,2,2,2-tetrafluoroetilo, 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 1,1-difluoroetilo, pentafluoroetilo heptafluoro-n-propilo, heptafluoro-isopropilo, nonafluoro-n-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, 1-metiletoxilo, fluormetoxilo, difluormetoxilo, cloro-difluormetoxilo, dicloro-fluormetoxilo, trifluormetoxilo, 2,2,2-trifluoroetoxilo, 2-cloro-2,2-difluoroetoxilo, pentafluoroetoxilo, N-metoxiiminometilo, 1-(N-

metoxiimino)-etilo, metilsulfanilo, metilsulfonilo, metilsulfinilo, trifluorometilsulfonilo, trifluorometilsulfinilo, trifluorometilsulfanilo y N,N-dimetilamino.

Realización 10: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en el que Q se selecciona de 1-ciano-ciclopropilo, bencilo, ciclopropilo, 2-tienilmetilo, carbamotioilciclopropilo, pirid-4-ilo, 2,2,2-trifluoroetilo, metilsulfonilo, tietan-3-ilo y 1-carbamoilciclopropilo.

Realización 10.1: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en el que Q se selecciona de 1 -ciano-ciclopropilo, bencilo y ciclopropilo.

Realización 11: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en el que W es O.

Realización 12: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 11, en el que

A¹ es CR² o N;

A² es CR³ o N;

A³ es CR⁴ o N;

A⁴ es CR⁵ o N;

con la condición de que no más de 3 de A¹, A², A³ y A⁴ sean N;

R² y R⁵ se seleccionan independientemente de H, metilo, metoxilo, fluoro y cloro;

R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de H, fluoro, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, metilo, etilo, fluorometilo, difluorometilo, clorodifluorometilo, trifluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, 1-metiletoxilo, fluorometoxilo, difluorometoxilo, cloro-difluorometoxilo, dicloro-fluorometoxilo, trifluorometoxilo, 2,2,2-trifluoroetoxilo, 2-cloro-2,2-difluoroetoxilo, pentafluoroetoxilo, N-metoxiiminometilo, 1-(N-metoxiimino)-etilo, metilsulfanilo, trifluorometilsulfanilo, metilsulfonilo, metilsulfinilo, trifluorometilsulfonilo y trifluorometilsulfinilo.

Realización 13: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en el que

A¹ y A⁴ son CH;

A² es CH, N o CF;

A³ es CH, CF o CCl.

Realización 13.1: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 12, en el que

A¹ es CH o CF;

A² es CH o N;

A³ es CCN o CCl.

A⁴ es CH.

Realización 14: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 13, en el que

R^{6a}, R^{7a} y R^{8a} se seleccionan independientemente de H, halógeno, ciano, nitro, amino, metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, terc-butilo, trifluorometilo, difluorometilo, metoxilo, etoxilo, trifluorometoxilo, 2,2-difluoroetoxilo, 2,2,2-trifluoroetoxilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, trifluorometilcarbonilo, metilsulfanilo, metilsulfinilo, metilsulfonilo, trifluorometilsulfonilo, trifluorometilsulfanilo y trifluorometilsulfinilo;

R^{6b}, R^{7b} y R^{8b} se seleccionan independientemente de H o metilo.

Realización 15: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 14, en el que

R^{6a}, R^{7a} y R^{8a} se seleccionan independientemente de H, F, metilo y trifluorometoxilo;

R^{6b}, R^{7b} y R^{8b} se seleccionan independientemente de H y metilo;

Realización 15.1: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 14, en el que

R^{6a}, R^{7a}, R^{8a}, R^{6b}, R^{7b} y R^{8b} son H.

Realización 16: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 15, en el que

Z¹ se selecciona de metilo, etilo, 1,1-dimetiletilo, difluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, diclorofluorometilo, trifluorometilo, bromodiclorometilo, 1-fluoroetilo, 1-fluoro-1-metiletilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 1,2,2,2-tetrafluoroetilo, 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 1,1-difluoroetilo, pentafluoroetilo, heptafluoro-n-propilo, heptafluoro-isopropilo, nonafluoro-n-butilo, ciclopropilo, 1-clorociclopropilo, 1-fluorociclopropilo, 1-bromociclopropilo, 1-ciano-ciclopropilo, 1-trifluorometil-ciclopropilo, ciclobutilo y 2,2-difluoro-1-metil-ciclopropilo.

Realización 17: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 15, en el que

Z¹ es -CF₂CF₃.

Realización 21: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 20, en el que

Z³ se selecciona de H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, etenilo, 1-propenilo, ciclopropilo, 1-propinilo, 1-butenilo, difluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, diclorofluorometilo, trifluorometilo, 1-fluoroetilo, 1-fluoro-1-metiletilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, fenilo, 2-clorofenilo, 3-clorofenilo, 4-clorofenilo, 2,5-diclorofenilo, 3,4-diclorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo, 3-cloro-5-trifluorometilpiridin-2-ilo, 4-NO₂-fenilo y 3-cloro-piridin-2-ilo.

Realización 22: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 20, en el que

Z³ es metilo.

Realización 23: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que

R¹ es H;

Q se selecciona de 1-ciano-ciclopropilo, bencilo, ciclopropilo, 2-tienilmetilo, carbamotioilciclopropilo, pirid-4-ilo, 2,2,2-trifluoroetilo, metilsulfonilo, tietan-3-ilo y 1-carbamoilciclopropilo.

W es O;

A¹ es CR² o N;

A² es CR³ o N;

A³ es CR⁴ o N;

A⁴ es CR⁵ o N;

con la condición de que no más de 3 de A¹, A², A³ y A⁴ sean N;

R² y R⁵ se seleccionan independientemente de H, metilo, metoxilo, fluoro y cloro;

R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de H, fluoro, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, metilo, etilo, fluorometilo, difluorometilo, clorodifluorometilo, trifluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, 1-metiletoxilo, fluorometoxilo, difluorometoxilo, cloro-difluorometoxilo, dicloro-fluorometoxilo, trifluorometoxilo, 2,2,2-trifluoroetoxilo, 2-cloro-2,2-difluoroetoxilo, pentafluoroetoxilo, N-metoxiiminometilo, 1-(N-metoxiimino)-etilo, metilsulfanilo, trifluorometilsulfanilo, metilsulfonilo, metilsulfinilo, trifluorometilsulfonilo y trifluorometilsulfinilo;

Z¹ se selecciona de metilo, etilo, 1,1-dimetiletilo, difluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, diclorofluorometilo, trifluorometilo, bromodiclorometilo, 1-fluoroetilo, 1-fluoro-1-metiletilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 1,2,2,2-tetrafluoroetilo, 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 1,1-difluoroetilo, pentafluoroetilo, heptafluoro-n-propilo, heptafluoro-isopropilo, nonafluoro-n-butilo, ciclopropilo, 1-clorociclopropilo, 1-fluorociclopropilo, 1-bromociclopropilo, 1-ciano-ciclopropilo, 1-trifluorometil-ciclopropilo, ciclobutilo y 2,2-difluoro-1-metil-ciclopropilo;

Z³ se selecciona de H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, etenilo, 1-propenilo, 1-propinilo, ciclopropilo, 1-butinilo, difluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, diclorofluorometilo, trifluorometilo, 1-fluoroetilo, 1-fluoro-1-metiletilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, fenilo, 2-clorofenilo, 3-clorofenilo, 4-clorofenilo, 2,5-diclorofenilo, 3,4-diclorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo, 3-cloro-5-trifluorometilpiridin-2-ilo, 4-NO₂-fenilo y 3-cloro-piridin-2-ilo.

Realización 24: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que

R¹ es H;

Q se selecciona de 1-ciano-ciclopropilo, bencilo, ciclopropilo, 2-tienilmetilo, carbamotioilciclopropilo, pirid-4-ilo, 2,2,2-trifluoroetilo, metilsulfonilo, tietan-3-ilo y 1-carbamoilciclopropilo;

W es O;

A¹ es CR² o N;

A² es CR³ o N;

A³ es CR⁴ o N;

A⁴ es CR⁵ o N;

con la condición de que no más de 3 de A¹, A², A³ y A⁴ sean N;

R² y R⁵ se seleccionan independientemente de H, metilo, fluoro y cloro;

R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de H, fluoro, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, metilo, etilo, fluorometilo, difluorometilo, clorodifluorometilo, trifluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, 1-metiletoxilo, fluorometoxilo, difluorometoxilo, cloro-difluorometoxilo, dicloro-fluorometoxilo, trifluorometoxilo, 2,2,2-trifluoroetoxilo, 2-cloro-2,2-difluoroetoxilo, pentafluoroetoxilo, N-metoxiiminometilo, 1-(N-metoxiimino)-etilo, metilsulfanilo, trifluorometilsulfanilo, metilsulfonilo, metilsulfinilo, trifluorometilsulfonilo y trifluorometilsulfinilo;

Z¹ es -CF₂CF₃;

Z³ es metilo.

Realización 25: Un compuesto o sal según una cualquiera de las realizaciones 1 a 24, en el que

R^{6a}, R^{7a} y R^{8a} se seleccionan independientemente de H, metilo y trifluorometoxilo;

R^{6b}, R^{7b} y R^{8b} se seleccionan independientemente de H y metilo.

R¹ es H;

Q se selecciona de 1-ciano-ciclopropilo, bencilo, ciclopropilo, 2-tienilmetilo, carbamotioilciclopropilo, pirid-4-ilo, 2,2,2-trifluoroetilo, metilsulfonilo, tietan-3-ilo y 1-carbamoilciclopropilo.

W es O;

A¹ y A⁴ son CH;

A² es N, CH o CF;

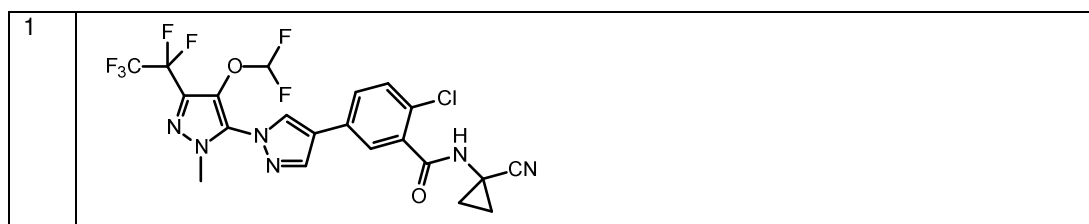
A³ es CH, CF o CCl;

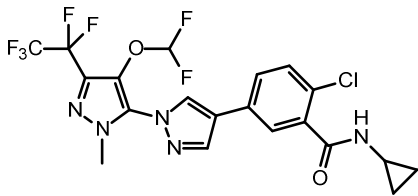
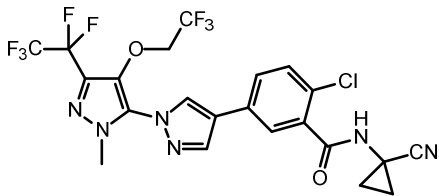
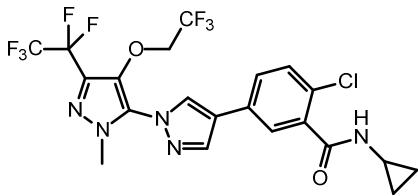
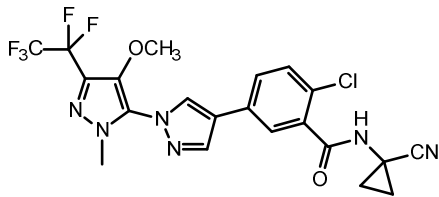
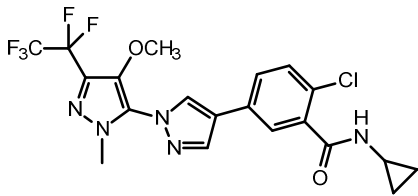
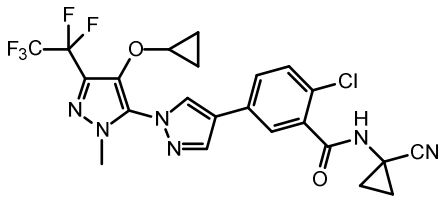
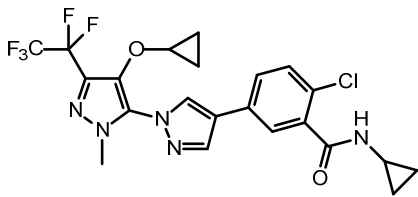
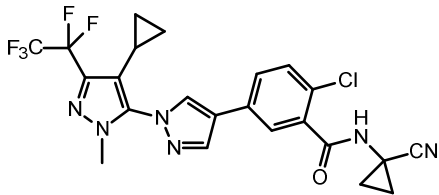
Z¹ es -CF₂CF₃;

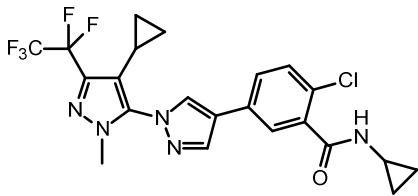
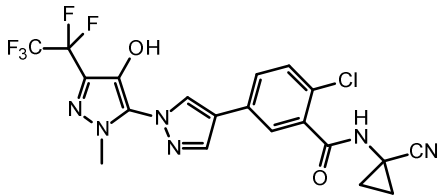
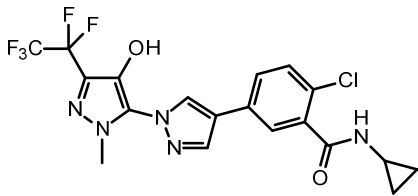
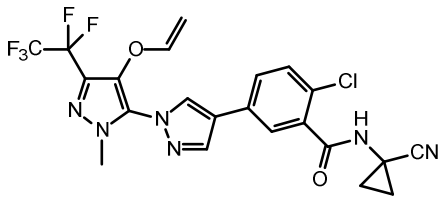
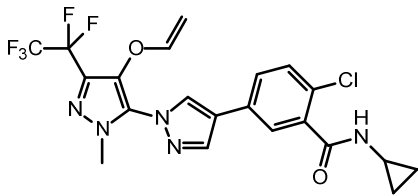
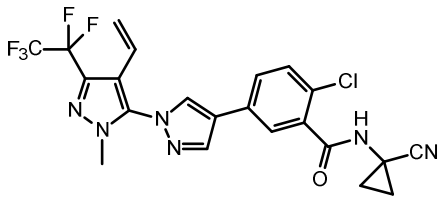
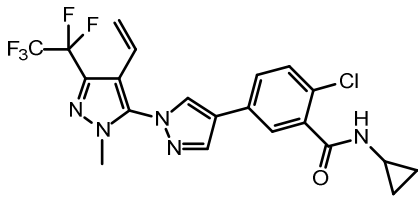
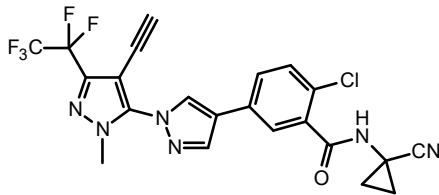
U es -OCHF₂;

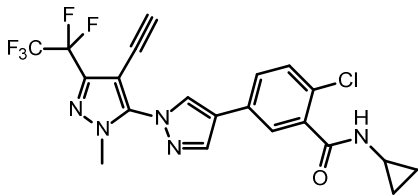
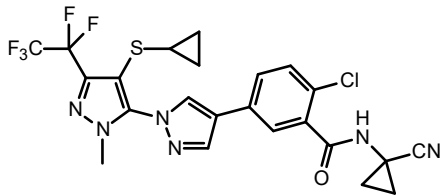
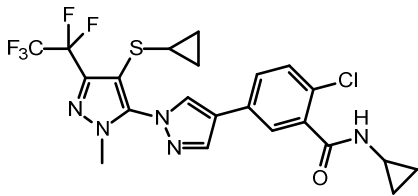
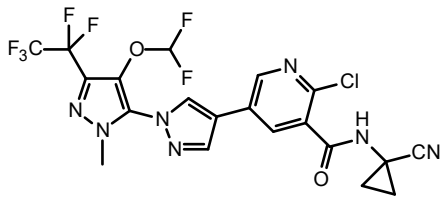
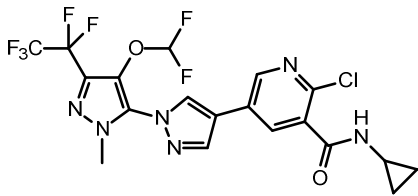
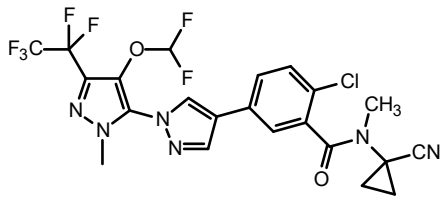
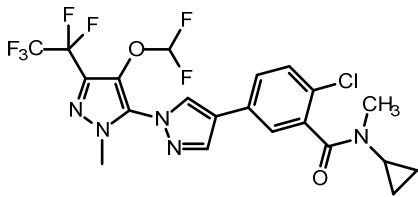
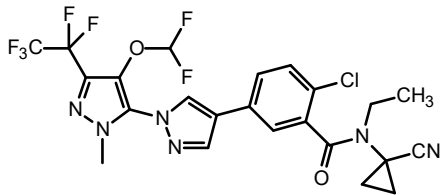
Z³ es metilo.

Realización 25.1: Un compuesto o sal de acuerdo con la realización 1 seleccionado entre los compuestos 1-2, 21-26, 41-42, 47-56 y 58-65 (otros compuestos son compuestos de referencia)

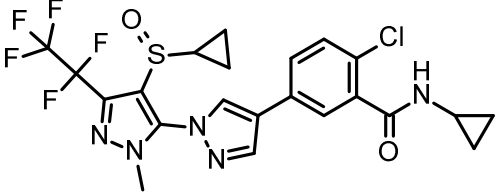
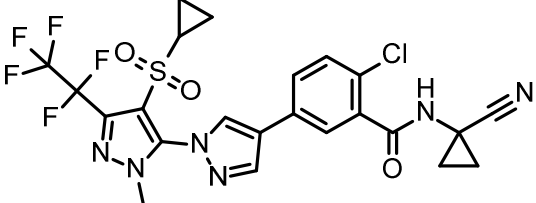
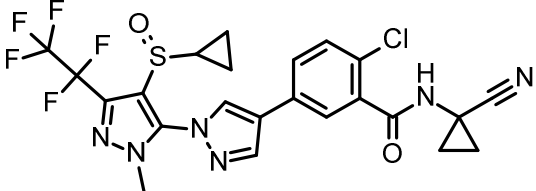
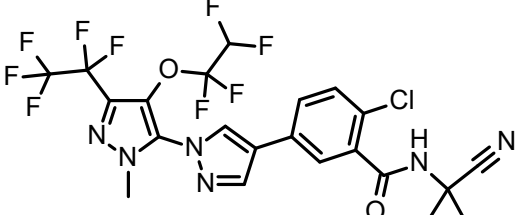
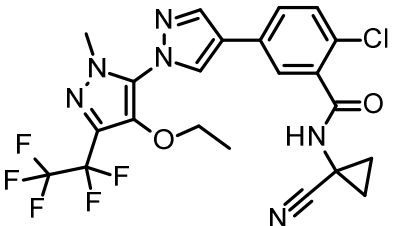
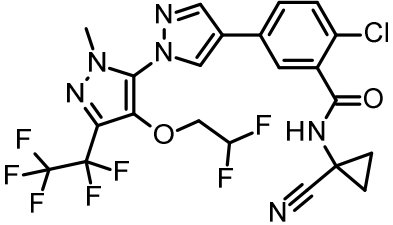
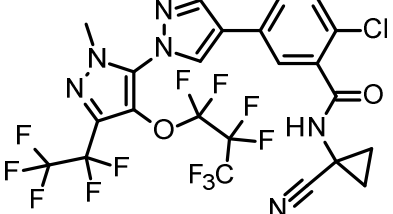


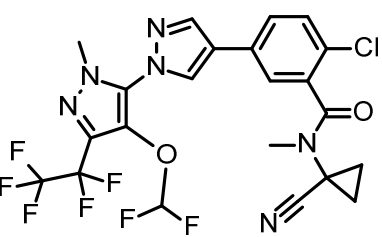
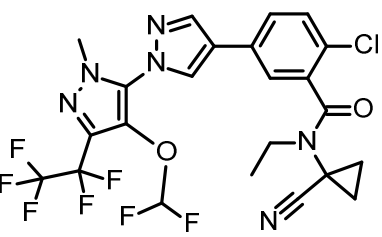
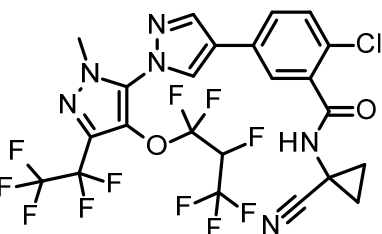
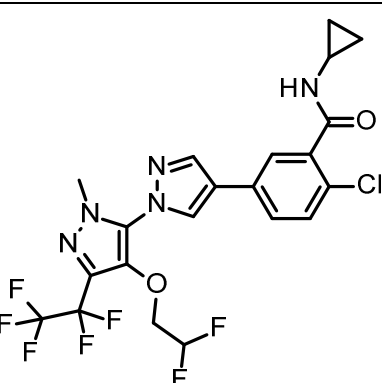
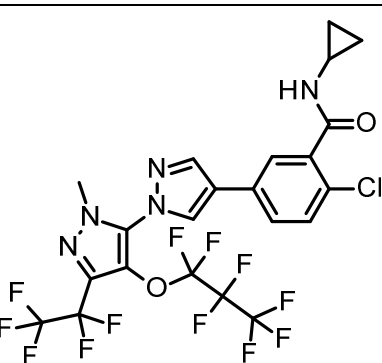
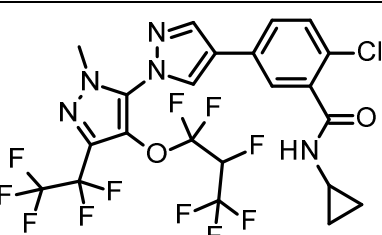
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

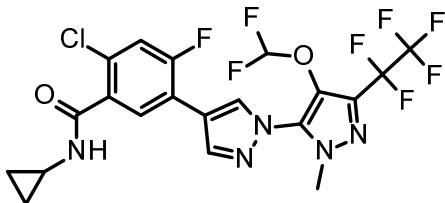
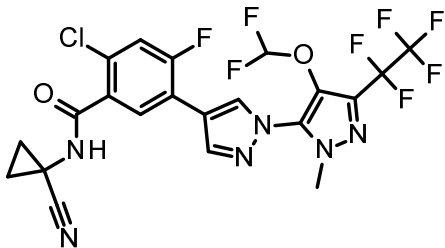
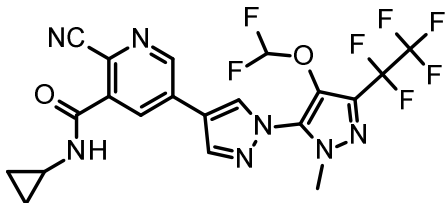
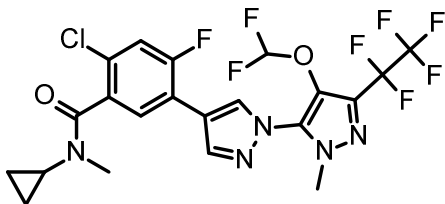
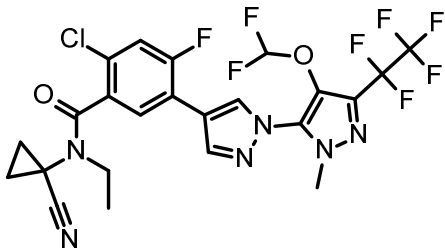
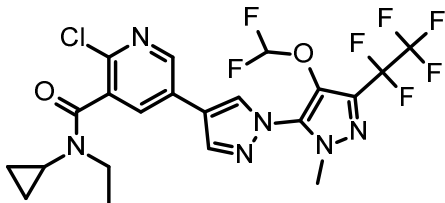
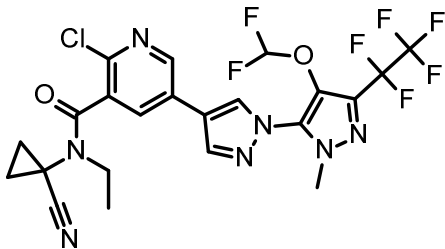
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	

18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	

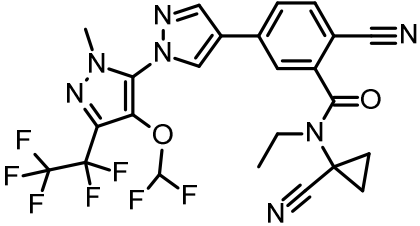
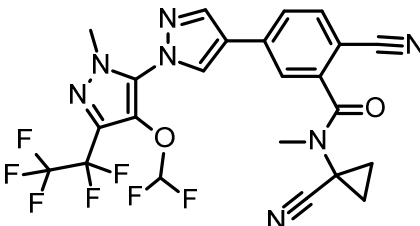
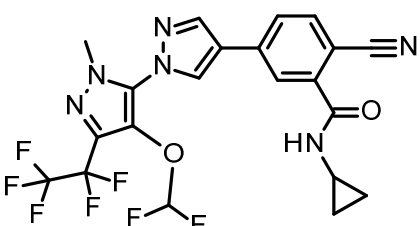
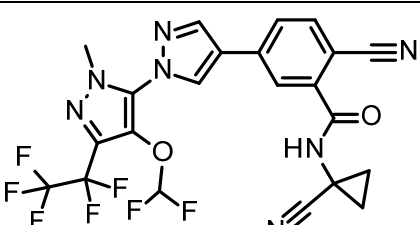
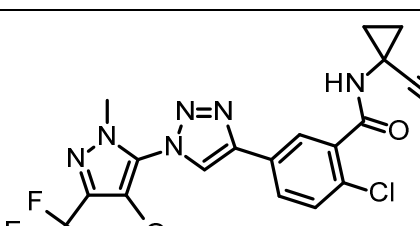
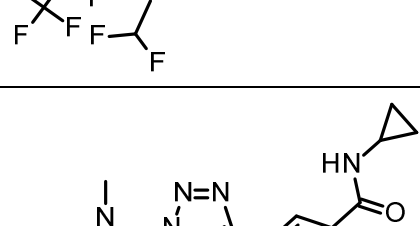
26	
27	
28	
29	
30	
31	
32	
33	

34	
35	
36	
37	
38	
39	
40	

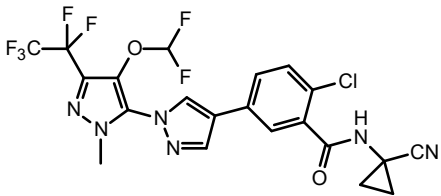
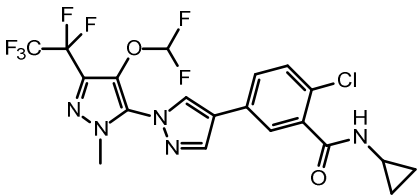
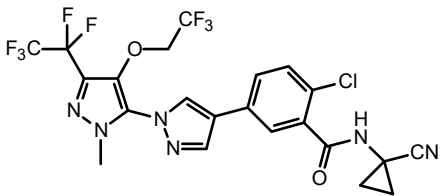
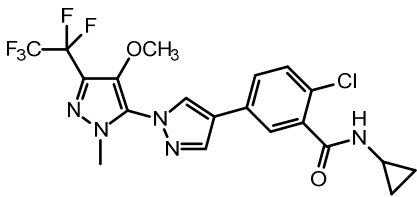
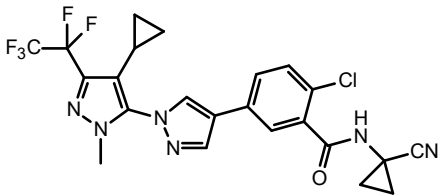
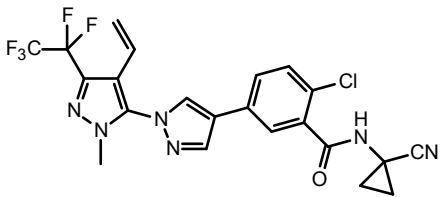
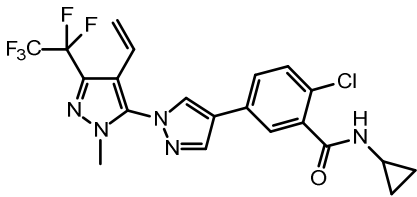
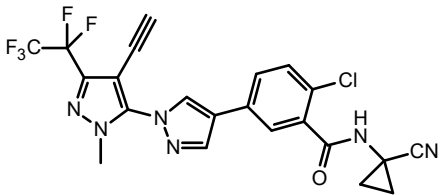
41	
42	
43	
44	
45	
46	

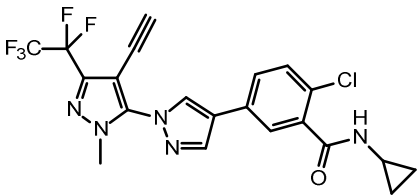
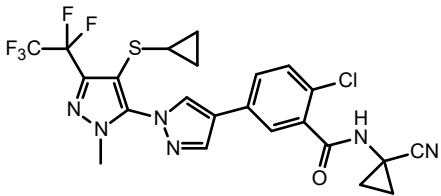
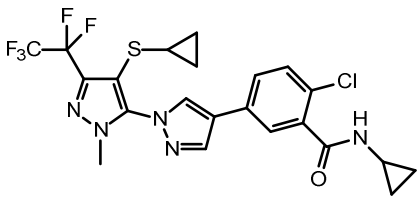
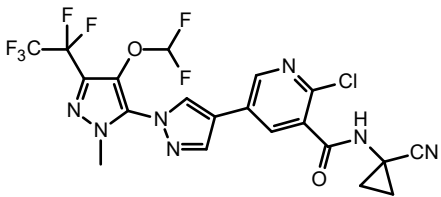
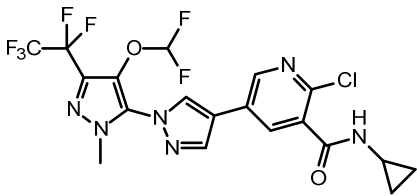
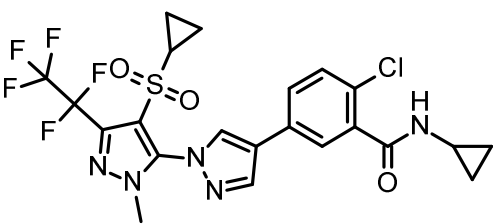
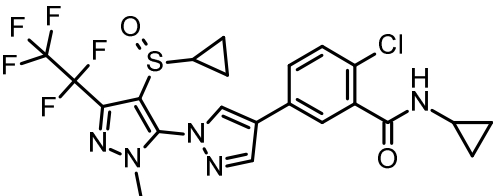
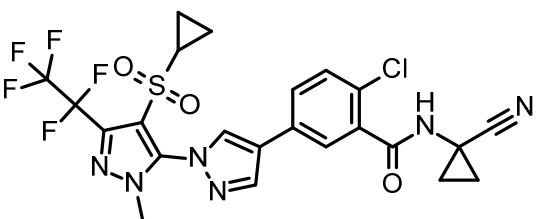
47	
48	
49	
50	
51	
52	
53	

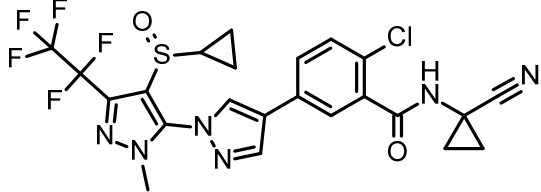
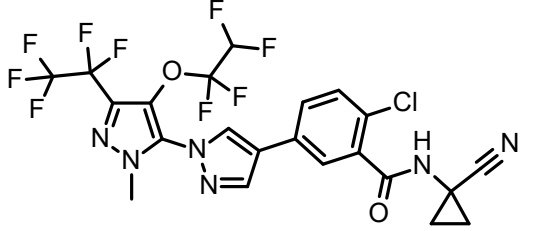
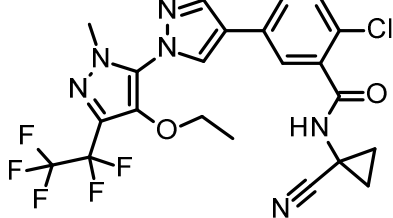
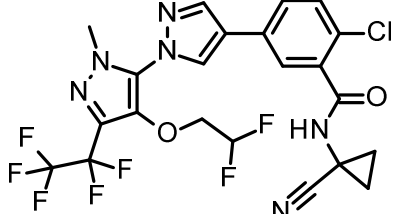
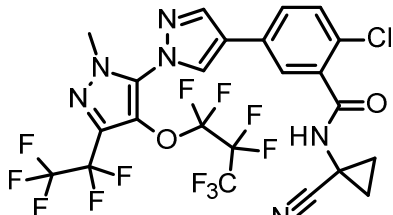
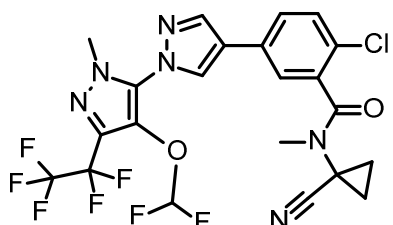
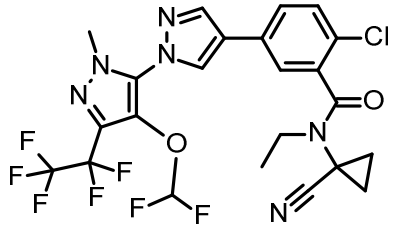
54	
55	
56	
57	
58	
59	

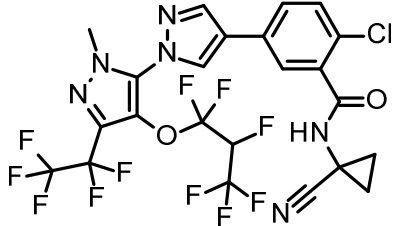
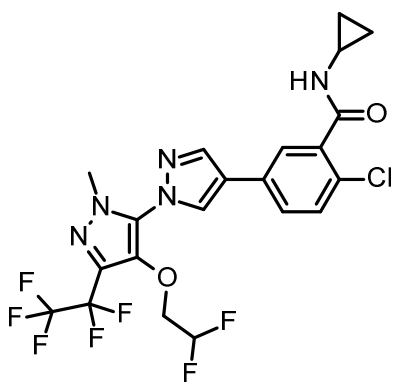
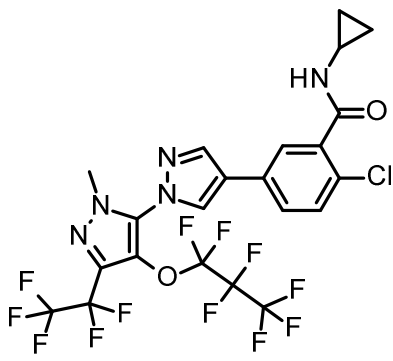
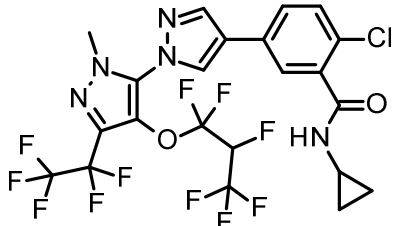
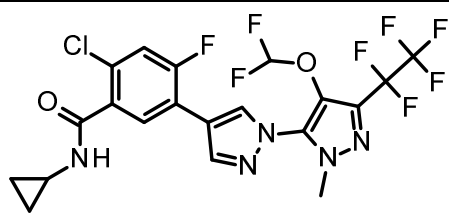
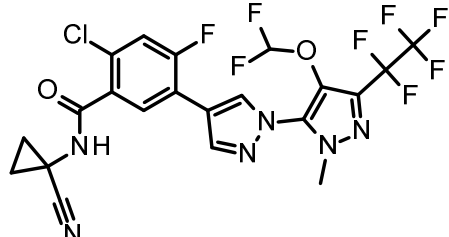
60	
61	
62	
63	
64	
65	

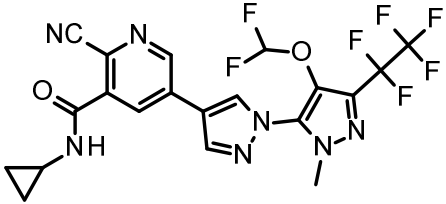
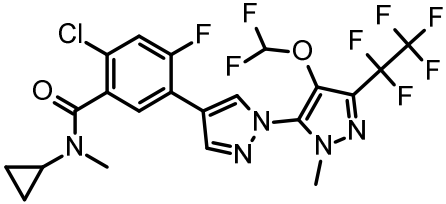
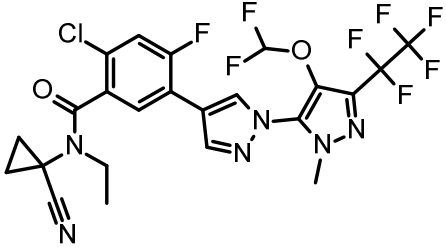
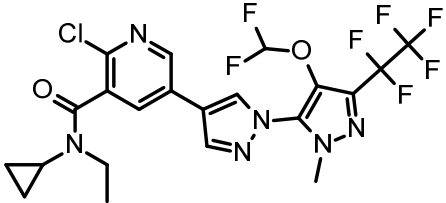
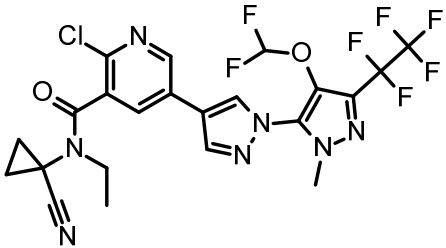
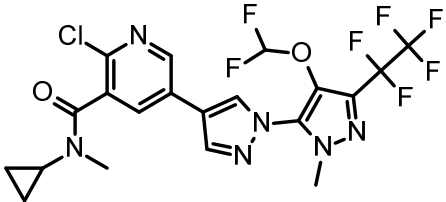
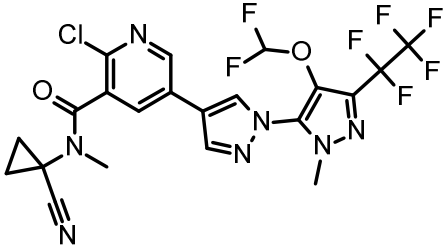
Realización 25.2: Un compuesto o sal de acuerdo con la realización 1 seleccionado entre los compuestos 1-2, 21-22, 41-42, 47-56 y 58-65 (otros compuestos son compuestos de referencia)

1	
2	
3	
6	
9	
15	
16	
17	

18	
19	
20	
21	
22	
33	
34	
35	

36	
37	
38	
39	
40	
41	
42	

43	
44	
45	
46	
47	
48	

49	
50	
51	
52	
53	
54	
55	

56	
57	
58	
59	
60	
61	

62	
63	
64	
65	

Definiciones:

5 El término "alquilo" tal como se usa en la presente, aislado o como parte de un grupo químico, representa hidrocarburos ramificados o de cadena lineal, preferiblemente con de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,3-dimetilbutilo, 1,4-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo y 2-etilbutilo. Se prefieren grupos alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo o t-butilo.

15 El término "alquenilo", aislado o como parte de un grupo químico, representa hidrocarburos ramificados o de cadena lineal, preferiblemente con de 2 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace, por ejemplo, vinilo, 2-propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-dimetil-3-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo y 1-etil-2-metil-2-propenilo. Se prefieren grupos alquenilo con de 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, 2-propenilo, 2-butenilo o 1-metil-2-propenilo.

- El término "alquinilo", aislado o como parte de un grupo químico, representa hidrocarburos ramificados o de cadena lineal, preferiblemente con de 2 a 6 átomos de carbono y al menos un triple enlace, por ejemplo, 2-propinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, 1-metil-2-propinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 4-pentinilo, 1-metil-3-butinilo, 2-metil-3-butinilo, 1-metil-2-butinilo, 1,1-dimetil-2-propinilo, 1-etil-2-propinilo, 2-hexinilo, 3-hexinilo, 4-hexinilo, 5-hexinilo, 1-metil-2-pentinilo, 1-metil-3-pentinilo, 1-metil-4-pentinilo, 2-metil-3-pentinilo, 2-metil-4-pentinilo, 3-metil-4-pentinilo, 4-metil-2-pentinilo, 1,1-dimetil-3-butinilo, 1,2-dimetil-3-butinilo, 2,2-dimetil-3-butinilo, 1-etil-3-butinilo, 2-etil-3-butinilo, 1-etil-1-metilo, -2-propinilo y 2,5-hexadiinilo. Se prefieren alquinilos con de 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, etinilo, 2-propinilo o 2-butilil-2-propenilo.
- El término "cicloalquilo", aislado o como parte de un grupo químico, representa hidrocarburos mono-, bi- o tricíclicos saturados o parcialmente insaturados, preferiblemente con de 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, biciclo[2.2.1]heptilo, biciclo[2.2.2]octilo o adamantilo. Se prefieren cicloalquilos con 3, 4, 5, 6 ó 7 átomos de carbono, por ejemplo, ciclopropilo o ciclobutilo.
- El término "heterocicloalquilo", aislado o como parte de un grupo químico, representa hidrocarburos mono-, bi- o tricíclicos saturados o parcialmente insaturados, preferiblemente con de 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, biciclo[2.2.1]heptilo, biciclo[2.2.2]octilo o adamantilo, en los que uno o más de los átomos de anillo, preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente 1, 2 ó 3 de los átomos de anillo se seleccionan independientemente de N, O, S, P, B, Si y Se, más preferiblemente N, O y S, en los que no pueden ubicarse átomos de O unos junto a otros.
- El término "alquilocicloalquilo" representa alquilocicloalquilo mono-, bi- o tricíclico, preferiblemente con de 4 a 10 o de 4 a 7 átomos de carbono, por ejemplo, etilciclopropilo, isopropilciclobutilo, 3-metilciclopentilo y 4-metil-ciclohexilo. Se prefieren alquilocicloalquilos con 4, 5 ó 7 átomos de carbono, por ejemplo, etilciclopropilo o 4-metil-ciclohexilo.
- El término "cicloalquilalquilo" representa cicloalquilalquilos mono-, bi- o tricíclicos, preferiblemente con de 4 a 10 o de 4 a 7 átomos de carbono, por ejemplo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo, ciclohexilmetilo y ciclopentiletilo. Se prefieren cicloalquilalquilos con 4, 5 ó 7 átomos de carbono, por ejemplo, ciclopropilmetilo o ciclobutilmetilo.
- El término "halógeno" o "halo" representa fluoro, cloro, bromo o yodo, particularmente fluoro, cloro o bromo. Los grupos químicos que están sustituidos con halógeno, por ejemplo, haloalquilo, halocicloalquilo, haloalquiloxilo, haloalquilsulfanilo, haloalquilsulfino o haloalquilsulfonilo están sustituidos con uno o hasta el número máximo de sustituyentes con halógeno. Si "alquilo", "alquenilo" o "alquinilo" están sustituidos con halógeno, los átomos de halógeno pueden ser iguales o diferentes y pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o diferentes átomos de carbono.
- El término "halocicloalquilo" representa halocicloalquilo mono-, bi- o tricíclico, preferiblemente con de 3 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, 1-fluoro-ciclopropilo, 2-fluoro-ciclopropilo o 1-fluoro-ciclobutilo. Se prefieren halocicloalquilos con 3, 5 ó 7 átomos de carbono.
- El término "haloalquilo", "haloalquenilo" o "haloalquinilo" representa alquilos, alquenilos o alquinilos sustituidos con halógeno, preferiblemente con de 1 a 9 átomos de halógeno que son iguales o diferentes, por ejemplo monohaloalquilos (= monohaloalquilo) como $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$, CHClCH_3 , CHFCH_3 , CH_2Cl , CH_2F ; perhaloalquilos como CCl_3 o CF_3 o CF_2CF_3 ; polihaloalquilos como CHF_2 , CH_2F , $\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, CH_2CF_3 . Lo mismo se aplica para haloalquenilo y otros grupos sustituidos con halógeno. Ejemplos de haloalcoxilo son por ejemplo, OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , OCF_2CF_3 , OCH_2CF_3 , OCF_3 , OCHF_2 , OCH_2F , OCF_2CF_3 , OCH_2CF_3 .
- Ejemplos adicionales de haloalquilos son triclorometilo, clorodifluorometilo, diclorofluorometilo, 1-fluoroetilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, pentafluoroetilo y pentafluoro-t-butilo.
- Se prefieren haloalquilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y de 1 a 9, preferiblemente de 1 a 5 átomos de halógeno iguales o diferentes seleccionados de flúor, cloro o bromo.
- Se prefieren particularmente haloalquilos que tienen 1 ó 2 átomos de carbono y de 1 a 5 átomos de halógeno iguales o diferentes seleccionados de fluoro o cloro, por ejemplo, difluorometilo, trifluorometilo o 2,2-difluoroetilo.
- El término "hidroxialquilo" representa alcoholes de cadena lineal o ramificada, preferiblemente con de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, s-butanol y t-butanol. Se prefieren hidroxialquilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.
- El término "alcoxilo" representa O-alquilo de cadena lineal o ramificada, preferiblemente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, isobutoxilo, s-butoxilo y t-butoxilo. Se prefieren alcoxilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.
- El término "haloalcoxilo" representa O-alquilo de cadena lineal o ramificada sustituido con halógeno, preferiblemente con de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, difluorometoxilo, trifluorometoxilo, 2,2-difluoroetoxilo, 1,1,2,2-

tetrafluoroetoxilo, 2,2,2-trifluoroetoxilo y 2-cloro-1,1,2-trifluoroetoxilo. Se prefiere haloalcoxilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

El término "alquilsulfanilo" representa S-alquilo de cadena lineal o ramificada, preferiblemente con de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metiltio, etiltio, n-propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, s-butiltio y t-butiltio. Se prefieren alquilsulfanilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de haloalquilsulfanilo, es decir, alquilsulfanilo sustituido con halógeno, son por ejemplo, difluorometiltio, trifluorometiltio, triclorometiltio, clorodifluorometiltio, 1-fluoroetiltio, 2-fluoroetiltio, 2,2-difluoroetiltio, 1,1,2,2-tetrafluoroetiltio, 2,2,2-trifluoroetiltio o 2-cloro-1,1,2-trifluoroetiltio.

El término "alquilsulfínilo" representa alquilsulfínilo de cadena lineal o ramificada, preferiblemente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metilsulfínilo, etilsulfínilo, n-propilsulfínilo, isopropsulfínilo, n-butilsulfínilo, isobutilsulfínilo, s-butilsulfínilo y t-butilsulfínilo. Se prefieren alquilsulfínilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de haloalquilsulfínilos, es decir alquilsulfínilos sustituidos con halógeno, son difluorometilsulfínilo, trifluorometilsulfínilo, triclorometilsulfínilo, clorodifluorometilsulfínilo, 1-fluoroetilsulfínilo, 2-fluoroetilsulfínilo, 2,2-difluoroetilsulfínilo, 1,1,2,2-tetrafluoroetilsulfínilo, 2,2,2-trifluoroetilsulfínilo y 2-cloro-1,1,2-trifluoroetilsulfínilo.

El término "alquilsulfonilo" representa alquilsulfonilo de cadena lineal o ramificada, preferiblemente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n-propilsulfonilo, isopropsulfonilo, n-butilsulfonilo, isobutilsulfonilo, s-butilsulfonilo y t-butilsulfonilo.

Se prefieren alquilsulfonilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Ejemplos de haloalquilsulfonilos, es decir alquilsulfonilos sustituidos con halógeno, son por ejemplo, difluorometilsulfonilo, trifluorometilsulfonilo, triclorometilsulfonilo, clorodifluorometilsulfonilo, 1-fluoroetilsulfonilo, 2-fluoroetilsulfonilo, 2,2-difluoroetilsulfonilo, 1,1,2,2-tetrafluoroetilsulfonilo, 2,2,2-trifluoroetilsulfonilo y 2-cloro-1,1,2-trifluoroetilsulfonilo.

El término "alquilcarbonilo" representa alquil-C(=O) de cadena lineal o ramificada, preferiblemente que tiene de 2 a 7 átomos de carbono, por ejemplo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, n-propilcarbonilo, isopropilcarbonilo, s-butilcarbonilo y t-butilcarbonilo.

Se prefieren alquilcarbonilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

El término "cicloalquilcarbonilo" representa cicloalquil-carbonilo, preferiblemente con de 3 a 10 átomos de carbono en la parte cicloalquilo, por ejemplo, ciclopropilcarbonilo, ciclobutilcarbonilo, ciclopentilcarbonilo, ciclohexil-carbonilo, cicloheptil-carbonilo, ciclooctilcarbonilo, biciclo[2.2.1]heptilo, biciclo[2.2.2]octilcarbonilo y adamantilcarbonilo. Se prefieren cicloalquilcarbonilos que tienen 3, 5 ó 7 átomos de carbono en la parte cicloalquilo.

El término "alcoxicarbonilo", aislado o como parte de un grupo químico, representa alcoxicarbonilo de cadena lineal o ramificada, preferiblemente que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o de 1 a 4 átomos de carbono en la parte de alcoxilo, por ejemplo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, n-propoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, s-butoxicarbonilo y t-butoxicarbonilo.

El término "alquilaminocarbonilo" representa alquilaminocarbonilo de cadena lineal o ramificada que tiene preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono o de 1 a 4 átomos de carbono en la parte de alquilo, por ejemplo, metilaminocarbonilo, etilaminocarbonilo, n-proilaminocarbonilo, isopropil-aminocarbonilo, s-butilaminocarbonilo y t-butilaminocarbonilo.

El término "N,N-dialquilamino-carbonilo" representa N,N-dialquilaminocarbonilo de cadena lineal o ramificada con preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono o de 1 a 4 átomos de carbono en la parte alquilo, por ejemplo, N,N-dimetilamino-carbonilo, N,N-dietilamino-carbonilo, N,N-di(n-propilamino)-carbonilo, N,N-di(isopropilamino)-carbonilo y N,N-di(s-butilamino)-carbonilo.

El término "arilo" representa un sistema aromático mono-, bi- o policíclico con preferiblemente de 6 a 14, más preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono de anillo, por ejemplo, fenilo, naftilo, antrilo, fenantrenilo, preferiblemente fenilo. "Arilo" también representa sistemas policíclicos, por ejemplo, tetrahidronaftilo, indenilo, indanilo, fluorenilo, bifenilo. Los arilalquilos son ejemplos de arilos sustituidos, que pueden estar sustituidos adicionalmente con sustituyentes iguales o diferentes tanto en la parte arilo como alquilo. Bencilo y 1-feniletilo son ejemplos de tales arilalquilos.

El término "heterociclilo", "anillo heterocíclico" o "sistema cíclico heterocíclico" representa un sistema cíclico carbocíclico con al menos un anillo, anillo en el que al menos un átomo de carbono está reemplazado por un heteroátomo, preferiblemente seleccionado de N, O, S, P, B, Si, Se, y anillo que está saturado, insaturado o parcialmente saturado, y anillo que no está sustituido o está sustituido con un sustituyente Z, en el que el enlace conector está ubicado en un átomo de anillo. A menos que se defina de otro modo, el anillo heterocíclico tiene preferiblemente de 3 a 9 átomos de anillo, preferiblemente de 3 a 6 átomos de anillo, y uno o más, preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente 1, 2 ó 3 heteroátomos en el anillo heterocíclico, preferiblemente seleccionados de N, O, y S, en el que no pueden ubicarse átomos de O unos junto a otros. Los anillos heterocíclicos normalmente contienen no más de 4 nitrógenos, y/o no más de 2 átomos de oxígeno y/o no más de 2 átomos de azufre. En caso de que el

sustituyente heterocíclico o el anillo heterocíclico estén sustituidos adicionalmente, pueden estar anelados adicionalmente con otros anillos heterocíclicos.

5 El término "heterocíclico" también incluye sistemas policíclicos, por ejemplo, 8-aza-biciclo[3.2.1]octanilo o 1-aza-biciclo[2.2.1]heptilo.

El término "heterocíclico" también incluye sistemas espirocíclicos, por ejemplo, 1-oxa-5-aza-espiro[2.3]hexilo.

10 Ejemplos de heterocíclicos son por ejemplo, piperidinilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, dihidropiranilo, tetrahidropiranilo, dioxanilo, pirrolinilo, pirrolidinilo, imidazolinilo, imidazolidinilo, tiazolidinilo, oxazolidinilo, dioxolanilo, dioxolilo, pirazolidinilo, tetrahidrofuranoilo, dihidrofuranoilo, oxetanilo, oxiranilo, azetidino, aziridinilo, oxazetidino, oxaziridinilo, oxazepanilo, oxazinanilo, azepanilo, oxopirrolidinilo, dioxopirrolidinilo, oxomorfolinilo, oxopiperazinilo y oxepanilo.

Son particularmente importantes los heteroarilos, es decir, sistemas heteroaromáticos.

15 El término "heteroarilo" representa grupos heteroaromáticos, es decir, grupos heterocíclicos aromáticos completamente insaturados, que se encuentran dentro de la definición anterior de heterociclos. "Heteroarilos" con anillos de 5 a 7 miembros con de 1 a 3, preferentemente 1 o 2 heteroátomos iguales o diferentes seleccionados entre N, O y S. Son ejemplos de "heteroarilos" furilo, tienilo, pirazolilo, imidazolilo, 1,2,3- y 1,2,4-triazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,3-, 1,3,4-, 1,2,4- y 1,2,5-oxadiazolilo, azepinilo, pirrolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, 1,3,5-, 20 1,2,4- y 1,2,3-triazinilo, 1,2,4-, 1,3,2-, 1,3,6- y 1,2,6-oxazinilo, oxepinilo, tiepinilo, 1,2,4-triazolonilo y 1,2,4-diazepinilo.

Halógeno equivale generalmente a flúor, cloro, bromo o yodo. Esto también se aplica, por consiguiente, a halógeno combinado con otros significados, tales como haloalquilo o haloifenilo.

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

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

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

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

Alcoxycarbonilo equivale a, por ejemplo, metoxycarbonilo (que es alcoxycarbonilo C₁), etoxycarbonilo, propoxycarbonilo, isopropoxycarbonilo, *n*-butoxycarbonilo, *tert*-butoxycarbonilo, *n*-pentoxycarbonilo o hexoxycarbonilo.

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

Un compuesto según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25, que tiene al menos un centro básico puede formar, por ejemplo, sales de adición de ácido, por ejemplo, con ácidos inorgánicos fuertes tales como ácidos minerales, por ejemplo, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido nitroso, un ácido fosforoso o un hidrácido halogenado, 45 con ácidos carboxílicos orgánicos fuertes, tales como ácidos (alcano C₁-C₄)carboxílicos que no están sustituidos o están sustituidos, por ejemplo, con halógeno, por ejemplo, ácido acético, tales como ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido ftálico, tales como ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo, ácido ascórbico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico, o tales como ácido benzoico, o con ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácidos alcano C₁-C₄ o arilsulfónicos que no están sustituidos o están sustituidos, por ejemplo, con halógeno, por ejemplo, ácido metano- o *p*-toluenosulfónico. Un compuesto según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25, que tiene al menos un grupo ácido 50 puede formar, por ejemplo, sales con bases, por ejemplo, sales minerales tales como sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo, por ejemplo, sales de sodio, potasio o magnesio o sales con amoníaco o una amina orgánica, tal como morfolina, piperidina, pirrolidina, mono-, di- o trialkilamina inferior, por ejemplo, etil-, dietil-, trietil- o dimetilpropilamina, o una mono-, di- o trihidroxialquilamina inferior, por ejemplo, mono-, di- o trietanolamina.

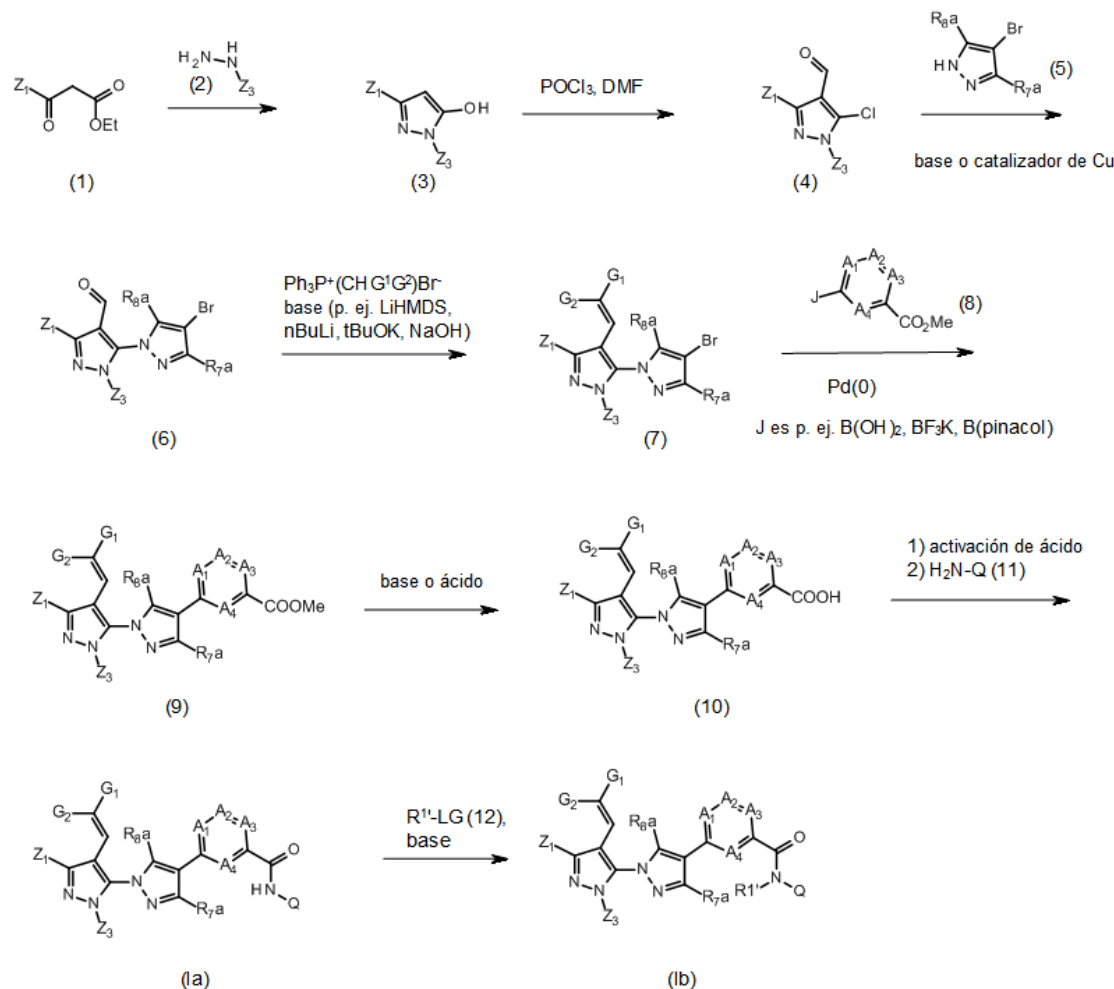
Los compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 también incluyen hidratos que pueden formarse durante la formación de sal.

60 Los compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 pueden prepararse mediante una variedad de métodos bien conocidos por un experto en la técnica o tal como se muestra en los esquemas 1 a 4. Pueden encontrarse instrucciones adicionales en cuanto a la preparación en los documentos WO2015/067646, WO2015/150442, WO2015/193218, WO2014/122083 y WO2012/107434.

65 Los compuestos según una cualquiera de las realizaciones pueden prepararse mediante una variedad de métodos conocidos por un experto en la técnica o tal como se muestra en los esquemas 1 a 4.

Por ejemplo, pueden prepararse compuestos de fórmula (Ia) o (Ib) según el esquema 1.

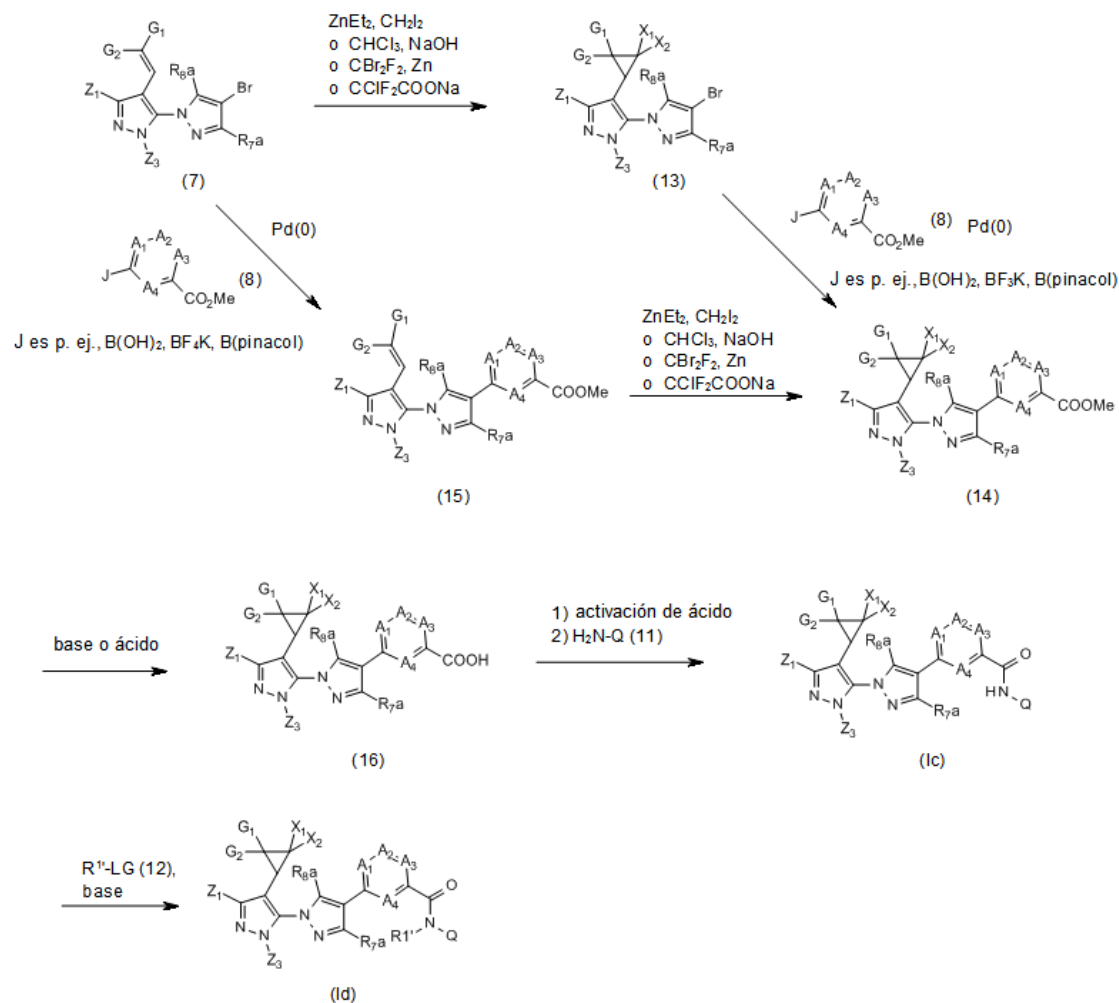
Esquema 1:



en el que R^1 , Q, A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^{7a} , R^{8a} , Z^1 y Z^3 son como se definen en una cualquiera de las realizaciones 1 a 25, G^1 y G^2 se seleccionan independientemente de H, halógeno, alquilo C_{1-2} o haloalquilo C_{1-2} , $\text{R}^{1'}$ es como R^1 pero no H. Los compuestos de fórmula (1), (2), (5), (8), (11) o $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CHG}^1\text{G}^2)\text{Br}$ están disponibles en el mercado o se conocen a partir de la bibliografía química. Los compuestos de fórmula (3) pueden prepararse según procedimientos descritos, por ejemplo, en el documento US5536701. Los compuestos de fórmula (4) pueden prepararse según *Synth. Commun.* **2004**, 34, 1541 (reacción de Vilsmeier). Los compuestos de fórmula (7) pueden prepararse según *Org. Lett.* **2014**, 16, 6120 o WO2012/069948 (olefinación de Wittig). Los compuestos de fórmula (9) se pueden obtener por acoplamiento clásico de Suzuki entre el compuesto de fórmula (7) y un ácido borónico, éster (por ejemplo, éster de pinacol) o trifluoroborato de fórmula (8) como se describe en N. Miyaara, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483 o en G. A. Molander, L. Jean-Gerard, *Org. React.* **2013**, 79, 1 - 316.

Los compuestos de fórmula (Ic) o (Id) pueden prepararse según el esquema 2.

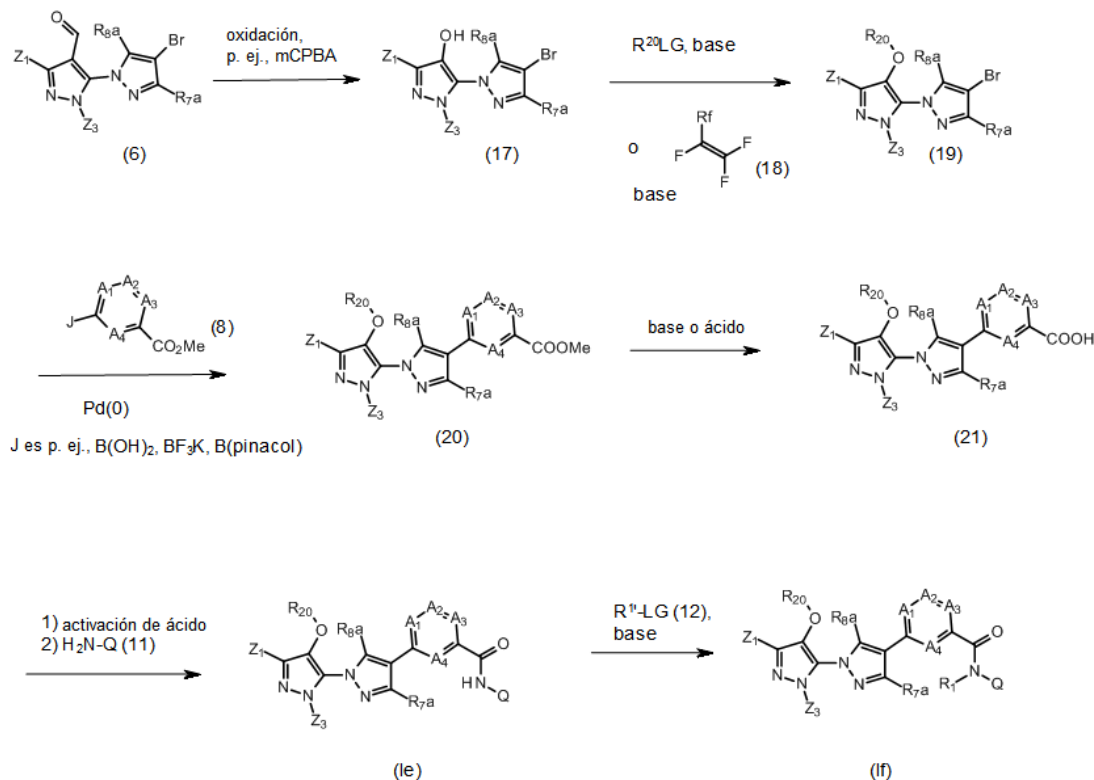
Esquema 2:



- 5 en el que R^1 , Q , A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^{7a} , R^{8a} , Z^1 y Z^3 son como se definen en una cualquiera de las realizaciones, G^1 y G^2 se seleccionan independientemente de H, halógeno, alquilo C_{1-2} o haloalquilo C_{1-2} , X^1 y X^2 se seleccionan independientemente de H, Cl, F o Br, $\text{R}^{1'}$ es como R^1 pero no H. La preparación de los compuestos de fórmula (7) se describe en el esquema 1. Los compuestos de fórmula (13) o (14) pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (7) o (15) según procedimientos conocidos descritos p. ej. en el documento WO03097637, *Synthesis* **2015**, 47, 1593 ($\text{ZnEt}_2, \text{CH}_2\text{I}_2$, reacción de Simmons-Smith), WO09024614, *Organometallics*, **2009**, 28, 2646 ($\text{CHCl}_3, \text{NaOH}$, TBAB), WO06082001, *J. Fluorine Chem.* **2002**, 115, 79 ($\text{CBr}_2\text{F}_2, \text{Zn}$) o WO04042845 ($\text{CClF}_2\text{COONa}$). Los compuestos de fórmula (14) o (15) se pueden obtener por acoplamiento clásico de Suzuki entre el compuesto de fórmula (13) o (7) y un ácido borónico, éster (por ejemplo, éster de pinacol) o trifluoroborato de fórmula (8) como se describe en N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483 o en G. A. Molander, L. Jean-Gerard, *Org. React.* **2013**, 79, 1 - 316.
- 10
- 15

Los compuestos de fórmula (Ie) o (If) pueden prepararse según el esquema 3.

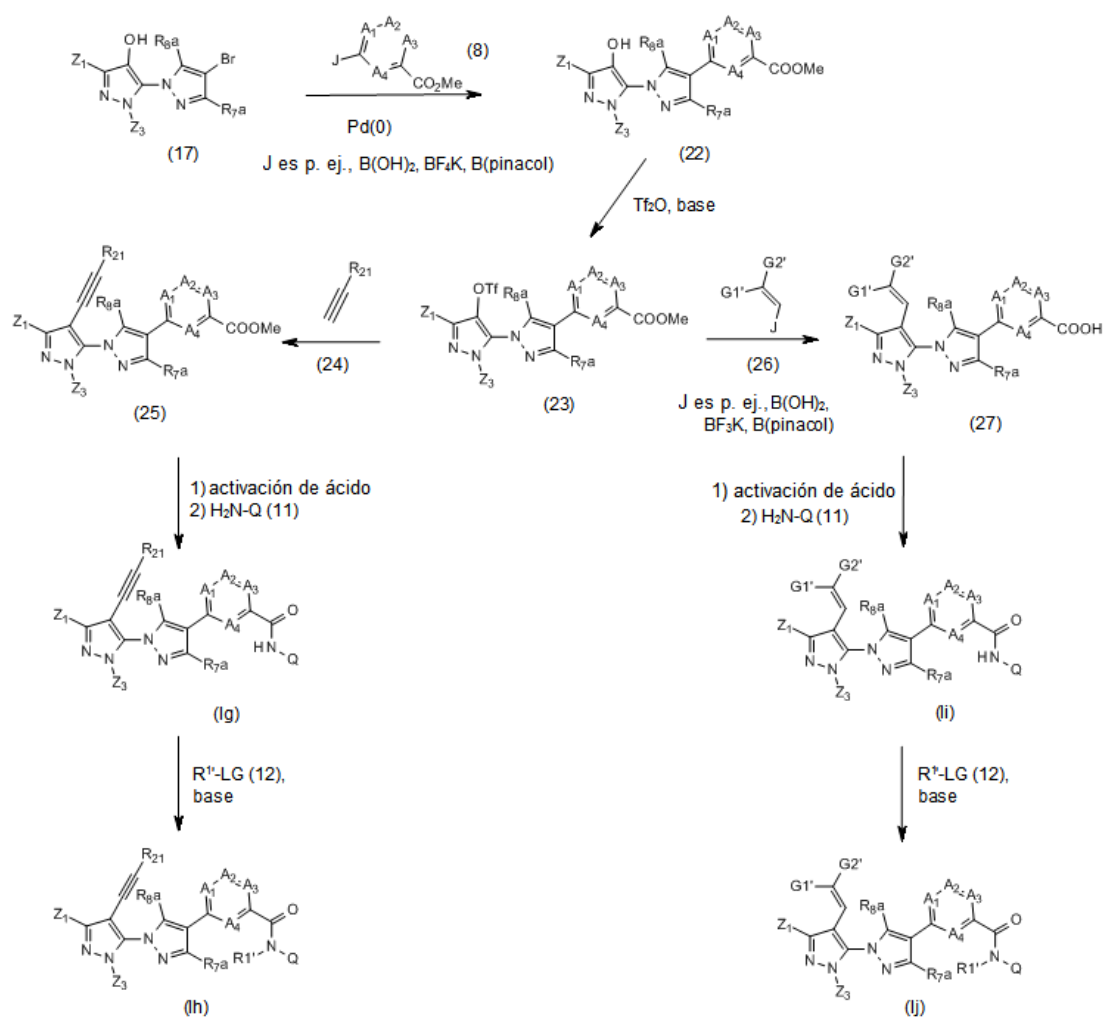
Esquema 3:



- 5 en el que R^1 , Q , A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^{7a} , R^{8a} , Z^1 y Z^3 son como se definen en una cualquiera de las realizaciones 1 a 25, $R^{1'}$ es como R^1 pero no H. R^{20} es alquilo C_{1-3} , haloalquilo C_{1-3} , cicloalquilo C_{3-5} , halocicloalquilo C_{3-5} . R_f es F o un alquilo C_{1-3} fluorado, LG es un grupo saliente como por ejemplo halógeno, OMs (mesilato), OTs (tosilato), OTf (triflato).
- 10 La preparación de compuestos de fórmula (6) se describe en el esquema 1. Los compuestos de fórmula (17) pueden prepararse según procedimientos descritos p. ej. en el documento WO07060525 (oxidación de Bayer-Villiger). Los compuestos de fórmula (19) pueden obtenerse haciendo reaccionar el compuesto de fórmula (17) con $R^{20}LG$ o un compuesto de fórmula (18) en presencia de una base tal como NaH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , DBU en un disolvente tal como THF, CH_3CN , DMF, DMA. LG es un grupo saliente como por ejemplo halógeno, OMs, OTs, OTf. Los compuestos de fórmula (20) se pueden obtener por acoplamiento clásico de Suzuki entre los compuestos de fórmula (19) y un ácido borónico, éster (por ejemplo, éster de pinacol) o trifluoroborato de fórmula (8) como se describe en N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483 o en G. A. Molander, L. Jean-Gerard, *Org. React.* **2013**, 79, 1 - 316.
- 15

Los compuestos de fórmula (1g), (1h), (1i) o (1j) pueden prepararse según el esquema 4.

Esquema 4:



- 5 en el que R^1 , Q, A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^{7a} , R^{8a} , Z^1 y Z^3 son tal como se definen en una cualquiera de las realizaciones, $G^{1'}$ y $G^{2'}$ son independientemente H o alquilo C_{1-2} , R^{21} es H o CH_3 ; R^1 es tal como R^1 pero no H.
- La preparaci3n de compuestos de f3rmula (17) se describe en el esquema 3. Los compuestos de f3rmula (22) se pueden obtener por acoplamiento cl1sico de Suzuki entre los compuestos de f3rmula (17) y un 1cido bor3nico, 1ster o trifluoroborato de f3rmula (8) como se describe en N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483 o en G. A. Molander, L. Jean-Gerard, *Org. React.* **2013**, 79, 1 - 316. El compuesto de f3rmula (25) puede obtenerse por acoplamiento cruzado de compuestos de f3rmula (23) y un compuesto de f3rmula (24) (por ejemplo, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874-922, reacci3n de Sonogashira). Los compuesto de f3rmula (27) pueden obtenerse mediante acoplamiento cruzado de compuestos de f3rmula (26) con un compuesto de f3rmula (26) (acoplamiento de Suzuki).
- 10
- 15 Un compuesto seg3n una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 puede convertirse de manera conocida en s3 misma en otro compuesto seg3n una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 reemplazando uno o m1s sustituyentes del compuesto de partida seg3n una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 de manera habitual por otro(s) sustituyente(s) seg3n la invenci3n.
- 20 Dependiendo de la elecci3n de las condiciones de reacci3n y los materiales de partida que son adecuados en cada caso, es posible, por ejemplo, en una etapa de reacci3n reemplazar solamente un sustituyente por otro sustituyente seg3n la invenci3n, o pueden reemplazarse una pluralidad de sustituyentes por otros sustituyentes seg3n la invenci3n en la misma etapa de reacci3n.
- 25 Las sales de los compuestos de f3rmula (I) se pueden preparar de un modo conocido per se. Por tanto, por ejemplo, se obtienen sales de adici3n de 1cido de compuestos seg3n una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 mediante tratamiento con un 1cido adecuado o un reactivo de intercambio i3nico adecuado y se obtienen sales con bases mediante tratamiento con una base adecuada o con un reactivo de intercambio i3nico adecuado.

Las sales de compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 pueden convertirse de manera habitual en los compuestos libres, sales de adición de ácido, por ejemplo, mediante tratamiento con un compuesto básico adecuado o con un reactivo de intercambio iónico adecuado y sales con bases, por ejemplo, mediante tratamiento con un ácido adecuado o con un reactivo de intercambio iónico adecuado.

Las sales de compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 pueden convertirse de manera conocida en sí misma en otras sales de compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25, sales de adición de ácido, por ejemplo, en otras sales de adición de ácido, por ejemplo, mediante tratamiento de una sal de ácido inorgánico tal como clorhidrato con una sal de metal adecuada tal como una sal de sodio, bario o plata, de un ácido, por ejemplo, con acetato de plata, en un disolvente adecuado en el que una sal inorgánica que se forma, por ejemplo, cloruro de plata, es insoluble y por tanto precipita de la mezcla de reacción.

Dependiendo del procedimiento o las condiciones de reacción, los compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25, que tienen propiedades de formación de sal pueden obtenerse en forma libre o en forma de sales.

Los compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 y, cuando sea apropiado, los tautómeros de los mismos, en cada caso en forma libre o en forma de sal, pueden estar presentes en forma de uno de los estereoisómeros posibles o como una mezcla de los mismos, por ejemplo, en forma de estereoisómeros puros, tales como enantiómeros y/o diastereómeros, o como mezclas de estereoisómeros, tales como mezclas de enantiómeros, por ejemplo, racematos, mezclas de diastereómeros o mezclas racémicas, dependiendo del número, configuración absoluta y relativa de átomos de carbono asimétricos que se producen en la molécula y/o dependiendo de la configuración de dobles enlaces no aromáticos que se producen en la molécula; la invención se refiere a los estereoisómeros puros y también a todas las mezclas de estereoisómero que son posibles y debe entenderse en cada caso en este sentido anteriormente y a continuación en la presente, aunque no se mencionan específicamente detalles estereoquímicos en cada caso.

Las mezclas de diastereómeros o mezclas racémicas de compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25, en forma libre o en forma de sal, que pueden obtenerse dependiendo de qué materiales de partida y procedimientos se hayan elegido pueden separarse de manera conocida para dar los diastereómeros puros o racematos basándose en las diferencias fisicoquímicas de los componentes, por ejemplo, mediante cristalización fraccionada, destilación y/o cromatografía.

Las mezclas de enantiómeros, tales como racematos, que pueden obtenerse de forma similar pueden resolverse para obtener los enantiómeros ópticos mediante métodos conocidos, por ejemplo, mediante recristalización en un disolvente ópticamente activo, mediante cromatografía en adsorbentes quirales, por ejemplo, cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) en acetilcelulosa, con la ayuda de microorganismos adecuados, mediante escisión con enzimas inmovilizadas específicas, mediante la formación de compuestos de inclusión, por ejemplo, usando éteres corona quirales, donde únicamente un enantiómero forma el complejo, o mediante la conversión en sales diastereoméricas, por ejemplo, haciendo reaccionar un racemato del producto final básico con un ácido ópticamente activo, tal como un ácido carboxílico, por ejemplo, ácido canfórico, tartárico o málico, o un ácido sulfónico, por ejemplo, ácido canforsulfónico, y separando la mezcla de diastereómeros que puede obtenerse de esta manera, por ejemplo, mediante cristalización fraccionada en función de sus diferentes solubilidades para proporcionar los diastereómeros, de donde puede liberarse el enantiómero deseado por acción de agentes adecuados, por ejemplo, agentes básicos.

Pueden obtenerse diastereómeros o enantiómeros puros según la invención no solamente separando mezclas de estereoisómeros adecuadas, sino también mediante métodos generalmente conocidos de síntesis diastereoselectiva o enantioselectiva, por ejemplo, llevando a cabo el procedimiento según la invención con materiales de partida que tengan una estereoquímica adecuada.

Pueden prepararse N-óxidos haciendo reaccionar un compuesto según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 con un agente oxidante adecuado, por ejemplo, el aducto H_2O_2 /urea en presencia de un anhídrido de ácido, p. ej. anhídrido trifluoroacético. Dichas oxidaciones se conocen de la bibliografía, por ejemplo, en J. Med. Chem. 32, (12), 2561-73, 1989 o el documento WO 00/15615.

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

Los compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 y, cuando sea apropiado, los tautómeros de los mismos, en cada caso en forma libre o en forma de sal, también pueden obtenerse, si es apropiado, en forma de hidratos y/o incluir otros disolventes, por ejemplo, los que pueden haberse usado para la cristalización de compuestos que están presentes en forma sólida.

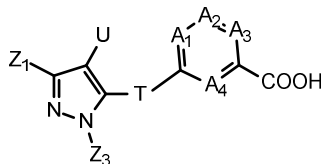
Los siguientes ejemplos ilustran pero no limitan la invención.

Los compuestos de la invención pueden diferenciarse de los compuestos conocidos debido a su mayor eficacia con tasas de aplicación bajas, que puede verificarse por un experto en la técnica usando los procedimientos experimentales que se exponen en los ejemplos, usando tasas de aplicación más bajas si es necesario, por ejemplo, 50 ppm, 12.5 ppm, 6 ppm, 3 ppm, 1.5 ppm o 0.8 ppm.

También se describen intermedios útiles para la preparación de compuestos de acuerdo con cualquiera de las realizaciones 1 a 25.

Un grupo de intermedios novedosos son los compuestos de fórmula (II)

5

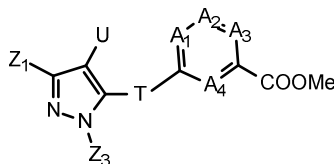


(II)

10 en el que A¹, A², A³, A⁴, T, U, Z¹ y Z³ son tal como se definen en una cualquiera de las realizaciones 1 a 25. Las preferencias para A¹, A², A³, A⁴, U, Z¹ y Z³ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de un compuesto según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25.

Otro grupo de intermedios novedosos son los compuestos de fórmula (III)

15

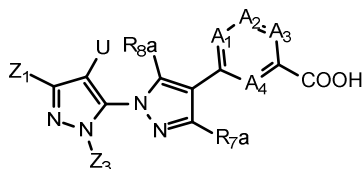


(III)

20 en el que A¹, A², A³, A⁴, U, Z¹ y Z³ son tal como se definen en una cualquiera de las realizaciones 1 a 25. Las preferencias para A¹, A², A³, A⁴, U, Z¹ y Z³ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de un compuesto según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25.

Un grupo de intermedios novedosos son los compuestos de fórmula (IV)

25

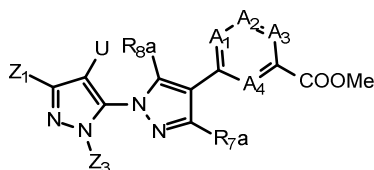


(IV)

30 en los que A¹, A², A³, A⁴, U, R^{7a}, R^{8a}, Z¹ y Z³ son tal como se definen en una cualquiera de las realizaciones 1 a 25. Las preferencias para A¹, A², A³, A⁴, U, R^{7a}, R^{8a}, Z¹ y Z³ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de un compuesto según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25.

Otro grupo de intermedios novedosos son los compuestos de fórmula (V)

35



(V)

en los que A¹, A², A³, A⁴, U, R^{7a}, R^{8a}, Z¹ y Z³ son tal como se definen en una cualquiera de las realizaciones 1 a 25. Las preferencias para A¹, A², A³, A⁴, U, R^{7a}, R^{8a}, Z¹ y Z³ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de un compuesto según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25.

- 5 Los compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 son componentes activos valiosos de manera preventiva y/o de manera curativa en el campo de control de plagas, incluso a tasas de aplicación bajas, que tienen un espectro biocida muy favorable y se toleran bien por especies de sangre caliente, peces y plantas. Los componentes activos según la invención actúan contra todas o alguna de las etapas del desarrollo de plagas animales normalmente sensibles, pero también resistentes, tales como insectos o representantes del orden *Acarina*. La actividad insecticida o acaricida de los componentes activos según la invención puede manifestarse directamente, es decir, en la destrucción de las plagas, que tiene lugar o bien inmediatamente o bien solo después de que haya transcurrido algo de tiempo, por ejemplo, durante la ecdisis, o indirectamente, por ejemplo, en una tasa reducida de oviposición y/o eclosión.
- 10 Ejemplos de las plagas animales mencionadas anteriormente son:
del orden *Acarina*, por ejemplo,
Acalitus spp, Aculus spp, Acaricalus spp, Aceria spp, Acarus siro, Amblyomma spp., Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus spp., Bryobia spp, Calipitrimerus spp., Chorioptes spp., Dermanyssus gallinae, Dermatophagoides spp, Eotetranychus spp, Eriophyes spp., Hemitarsonemus spp, Hyalomma spp., Ixodes spp., Olygonychus spp, Ornithodoros spp., Polyphagotarsonne latus, Panonychus spp., Phyllocoptruta oleivora, Phytionemus spp, Polyphagotarsonemus spp, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Steneotarsonemus spp, Tarsonemus spp. y Tetranychus spp.;
- 20 del orden *Anoplura*, por ejemplo,
Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Pemphigus spp. y Phylloxera spp.;
- 25 del orden *Coleoptera*, por ejemplo,
Agriotes spp., Amphimallon majale, Anomala orientalis, Anthonomus spp., Aphodius spp, Astylus atromaculatus, Ataenius spp, Atomaria linearis, Chaetocnema tibialis, Cerotoma spp, Conoderus spp, Cosmopolites spp., Cotinis nitida, Curculio spp., Cyclocephala spp, Dermestes spp., Diabrotica spp., Diloboderus abderus, Epilachna spp., Eremnus spp., Heteronychus arator, Hypothenemus hampei, Lagria vilosa, Leptinotarsa decemlineata, Lissorhoptrus spp., Liogenys spp, Maecolaspis spp, Maladera castanea, Megascelus spp, Meligethes aeneus, Melolontha spp., Myochrous armatus, Oryzaephilus spp., Otiorhynchus spp., Phyllophaga spp, Phlyctinus spp., Popillia spp., Psylliodes spp., Rhyssomatus aubtilis, Rhizopertha spp., Scarabeidae, Sitophilus spp., Sitotroga spp., Somaticus spp, Sphenophorus spp, Sternechus subsignatus, Tenebrio spp., Tribolium spp. y Trogoderma spp.;
- 30 del orden *Diptera*, por ejemplo,
Aedes spp., Anopheles spp, Antherigona soccata, Bactrocea oleae, Bibio hortulanus, Bradysia spp, Calliphora erythrocephala, Ceratitis spp., Chrysomyia spp., Culex spp., Cuterebra spp., Dacus spp., Delia spp, Drosophila melanogaster, Fannia spp., Gastrophilus spp., Geomyza tripunctata, Glossina spp., Hypoderma spp., Hyppobosca spp., Liriomyza spp., Lucilia spp., Melanagromyza spp., Musca spp., Oestrus spp., Orseolia spp., Oscinella frit, Pegomyia hyoscyami, Phorbia spp., Rhagoletis spp, Rivelia quadrifasciata, Scatella spp, Sciara spp., Stomoxys spp.,
- 40 Tabanus spp., Tannia spp. y Tipula spp.;
- del orden *Hemiptera*, por ejemplo,
Acanthocoris scabator, Acrosternum spp, Adelphocoris lineolatus, Amblypelta nitida, Bathycoelia thalassina, Blissus spp, Cimex spp., Claviralla tomentosicollis, Creontiades spp, Distantiella theobroma, Dichelops furcatus, Dysdercus spp., Edessa spp, Euchistus spp., Eurydema pulchrum, Eurygaster spp., Halyomorpha halys, Horcias nobilellus, Leptocoris spp., Lygus spp, Margarodes spp, Murgantia histrionic, Neomegalotomus spp, Nesidiocoris tenuis, Nezara spp., Nysius simulans, Oebalus insularis, Piesma spp., Piezodorus spp, Rhodnius spp., Sahlbergella singularis, Scaptocoris castanea, Scotinophara spp. , Thyanta spp , Triatoma spp., Vatica illudens;
- 45 Acyrthosium pisum, Adalges spp, Agalliana ensigera, Agonoscaena targionii, Aleurodicus spp, Aleurocanthus spp, Aleurolobus barodensis, Aleurothrixus floccosus, Aleyrodes brassicae, Amarasca biguttula, Amritodus atkinsoni, Aonidiella spp., Aphididae, Aphis spp., Aspidiotus spp., Aulacorthum solani, Bactericera cockerelli, Bemisia spp, Brachycaudus spp, Brevicoryne brassicae, Cacopsylla spp, Cavariella aegopodii Scop., Ceroplaster spp., Chrysomphalus aonidium, Chrysomphalus dictyospermi, Cicadella spp, Cofana spectra, Cryptomyzus spp, Cicadulina spp, Coccus hesperidum, Dalbulus maidis, Dialeurodes spp, Diaphorina citri, Diuraphis noxia, Dysaphis spp, Empoasca spp., Eriosoma larigerum, Erythroneura spp., Gascardia spp., Glycaspis brimblecombei, Hyadaphis pseudobrassicae, Hyalopterus spp, Hyperomyzus pallidus, Idioscopus clypealis, Jacobiasca lybica, Laodelphax spp., Lecanium corni, Lepidosaphes spp., Lopaphis erysimi, Lyogenys maidis, Macrosiphum spp., Mahanarva spp, Metcalfa pruinosa, Metopolophium dirhodum, Myndus crudus, Myzus spp., Neotoxoptera sp, Nephrotettix spp., Nilaparvata spp., Nippolachnus piri Mats, Odonaspis ruthae, Oregma lanigera Zehnter, Parabemisia myricae, Paratrioza cockerelli, Parlatoria spp., Pemphigus spp., Peregrinus maidis, Perkinsiella spp, Phorodon humuli, Phylloxera spp, Planococcus spp., Pseudaulacaspis spp., Pseudococcus spp., Pseudatomoscelis seriatus, Psylla spp., Pulvinaria aethiopica, Quadraspidiotus spp., Quesada gigas, Recilia dorsalis, Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoideus spp., Schizaphis spp., Sitobion spp., Sogatella furcifera, Spissistilus festinus, Tarophagus Proserpina, Toxoptera spp, Trialeurodes spp, Tridiscus sporoboli, Trionymus spp, Trioza erytrae , Unaspis citri, Zyginia flammigera, Zyginidia scutellaris, ;
- 60 del orden *Hymenoptera*, por ejemplo,

Acromyrmex, Arge spp., Atta spp., Cephus spp., Diprion spp., Diprionidae, Gilpinia polytoma, Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Neodiprion spp., Pogonomyrmex spp., Slenopsis invicta, Solenopsis spp. y Vespa spp.;

del orden *Isoptera*, por ejemplo,

5 Coptotermes spp., Cornitermes cumulans, Incisitermes spp., Macrotermes spp., Mastotermes spp., Microtermes spp., Reticulitermes spp.; Solenopsis geminate

del orden *Lepidoptera*, por ejemplo,

10 Acleris spp., Adoxophyes spp., Aegeria spp., Agrotis spp., Alabama argillaceae, Amylois spp., Anticarsia gemmatilis, Archips spp., Argyresthia spp., Argyrotaenia spp., Autographa spp., Bucculatrix thurberiella, Busseola fusca, Cadra cautella, Carposina nipponensis, Chilo spp., Choristoneura spp., Chrysoteuchia topiaria, Clysia ambiguella, Cnaphalocrocis spp., Cnephasia spp., Cochylis spp., Coleophora spp., Colias lesbia, Cosmophila flava, Crambus spp., Crocidolomia binotalis, Cryptophlebia leucotreta, Cydalima perspectalis, Cydia spp., Diaphania perspectalis, Diatraea spp., Diparopsis castanea, Earias spp., Eldana saccharina, Ephestia spp., Epinotia spp., Estigmene acrea, Etiella zinckinella, Eucosma spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Feltia jaculiferia, Grapholita spp., Hedya nubiferana, Heliothis spp., Hellula undalis, Herpetogramma spp., Hyphantria cunea, Keiferia lycopersicella, Lasmopalpus lignosellus, Leucoptera scitella, Lithocollethis spp., Lobesia botrana, Loxostege bifidalis, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma spp., Mamestra brassicae, Manduca sexta, Mythimna spp., Noctua spp., Operophtera spp., Ornithodes indica, Ostrinia nubilalis, Pammene spp., Pandemis spp., Panolis flammea, Papaipema nebris, Pectinophora gossypiella, Perileucoptera coffeella, Pseudaletia unipuncta, Phthorimaea operculella, Pieris rapae, Pieris spp., Plutella xylostella, Prays spp., Pseudoplusia spp., Rachiplusia nu, Richia albicosta, Scirpophaga spp., Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Sylepta derogate, Synanthedon spp., Thaumetopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni, Tuta absoluta, y Yponomeuta spp.;

del orden *Mallophaga*, por ejemplo,

Damalinea spp. y Trichodectes spp.;

25 del orden *Orthoptera*, por ejemplo,

Blatta spp., Blattella spp., Gryllotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Neocurtilla hexadactyla, Periplaneta spp., Scaapteriscus spp. y Schistocerca spp.;

del orden *Psocoptera*, por ejemplo,

Liposcelis spp.;

30 del orden *Siphonaptera*, por ejemplo,

Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp. y Xenopsylla cheopis;

del orden *Thysanoptera*, por ejemplo,

Calliothrips phaseoli, Frankliniella spp., Heliothrips spp., Hercinothrips spp., Parthenothrips spp., Scirtothrips aurantii, Sericothrips variabilis, Taeniothrips spp., Thrips spp.;

35 del orden de los tisanuros, por ejemplo, Lepisma saccharina.

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

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

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

60 En un aspecto adicional, la invención también se puede referir a un método de control del daño a las plantas y partes de estas por nematodos parasitarios de plantas (nematodos endoparasitarios, semiendoparasitarios y ectoparasitarios), especialmente nematodos parasitarios de plantas tales como nematodos de los nudos de raíz, Meloidogyne hapla, Meloidogyne incognita, Meloidogyne javanica, Meloidogyne arenaria y otras especies de Meloidogyne; nematodos formadores de quistes, Globodera rostochiensis y otras especies de Globodera; Heterodera avenae, Heterodera glycines, Heterodera schachtii, Heterodera trifolii y otras especies de Heterodera; nematodos de

agallas de semillas, especies de Anguina; nematodos del tallo y foliares, especies de Aphelenchoides; nematodos de picadura, *Belonolaimus longicaudatus* y otras especies de *Belonolaimus*; nematodos del pino, *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies de *Bursaphelenchus*; nematodos de anillo, especies de *Criconema*, especies de *Criconemella*, especies de *Criconemoides*, especies de *Mesocriconema*; nematodos de tallo y bulbo, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* y otras especies de *Ditylenchus*; nematodos de punzón, especies de *Dolichodorus*; nematodos de espiral, *Heliocotylenchus multicinctus* y otras especies de *Helicotylenchus*; nematodos de vaina y envoltentes, especies de *Hemicycliophora* y especies de *Hemicriconemoides*; especies de *Hirshmanniella*; nematodos lanza, especies de *Hoploaimus*; nematodos falsos de los nudos de raíz, especies de *Nacobbus*; nematodos aguja, *Longidorus elongatus* y otras especies de *Longidorus*; nematodos alfiler, especies de *Pratylenchus*; nematodos de lesiones, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* y otras especies de *Pratylenchus*; nematodos excavadores, *Radopholus similis* y otras especies de *Radopholus*; nematodos reniformes, *Rotylenchus robustus*, *Rotylenchus reniformis* y otras especies de *Rotylenchus*; especies de *Scutellonema*; nematodos de raíz corta y gruesa, *Trichodorus primitivus* y otras especies de *Trichodorus*, especies de *Paratrichodorus*; nematodos que causan atrofia, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* y otras especies de *Tylenchorhynchus*; nematodos de cítricos, especies de *Tylenchulus*; nematodos daga, especies de *Xiphinema*; y otras especies de nematodos parásitos de plantas, tales como *Subanguina* spp., *Hypsoperine* spp., *Macroposthonia* spp., *Melinius* spp., *Punctodera* spp. y *Quinisulcius* spp.

Los compuestos según cualquiera de las realizaciones 1 a 25 también pueden tener actividad contra moluscos. Algunos ejemplos de los cuales incluyen, por ejemplo, *Ampullariidae*; *Arion* (*A. ater*, *A. circumscriptus*, *A. hortensis*, *A. rufus*); *Bradybaenidae* (*Bradybaena fruticum*); *Cepaea* (*C. hortensis*, *C. Nemoralis*); *ochlodina*; *Deroceras* (*D. agrestis*, *D. empiricorum*, *D. laeve*, *D. reticulatum*); *Discus* (*D. rotundatus*); *Euomphalia*; *Galba* (*G. trunculata*); *Helicella* (*H. itala*, *H. obvia*); *Helicidae* *Helicigona arbustorum*; *Helicodiscus*; *Helix* (*H. aperta*); *Limax* (*L. cinereoniger*, *L. flavus*, *L. marginatus*, *L. maximus*, *L. tenellus*); *Lymnaea*; *Milax* (*M. gagates*, *M. marginatus*, *M. sowerbyi*); *Opeas*; *Pomacea* (*P. canaliculata*); *Vallonia* y *Zanitoides*.

Debe entenderse que el término "cultivos" también incluye las plantas de cultivo que han sido transformadas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante de tal forma que son capaces de sintetizar una o más toxinas que actúan selectivamente, tales como, por ejemplo, las conocidas que proceden de bacterias que producen toxinas, especialmente las del género *Bacillus*.

Las toxinas que pueden ser expresadas por estas plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, proteínas insecticidas, por ejemplo, proteínas insecticidas de *Bacillus cereus* o *Bacillus popilliae*; o proteínas insecticidas de *Bacillus thuringiensis* tales como δ -endotoxinas, por ejemplo, *Cry1Ab*, *Cry1Ac*, *Cry1F*, *Cry1Fa2*, *Cry2Ab*, *Cry3A*, *Cry3Bb1* o *Cry9C*, o proteínas insecticidas vegetativas (*Vip*), por ejemplo, *Vip1*, *Vip2*, *Vip3* o *Vip3A*; o proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nematodos, por ejemplo, *Photorhabdus* spp. o *Xenorhabdus* spp., tales como *Photorhabdus luminescens*, *Xenorhabdus nematophilus*; toxinas producidas por animales tales como toxinas de escorpiones, toxinas de arácnidos, toxinas de avispas y otras neurotoxinas específicas de insectos; toxinas producidas por hongos tales como toxinas de estreptomicetos, lectinas vegetales tales como lectinas de arvejas, lectinas de cebada o lectinas de la campanilla de invierno; aglutininas; inhibidores de proteinasas tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serinproteasa, inhibidores de patatina, cistatina, papaína; proteínas que inactivan 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, ecdiesteroido-UDP-glucosiltransferasa, colesterol-oxidasas, inhibidores de la ecdisona, *HMG-CoA-reductasa*, bloqueadores de los canales iónicos tales como bloqueadores de los canales de sodio o calcio, esterasa de la hormona juvenil, receptores de hormonas diuréticas, estilbino-sintasa, bibencilo-sintasa, quitinasas y glucanasas.

En el contexto de la presente invención, se debe entender por δ -endotoxinas, por ejemplo, *Cry1Ab*, *Cry1Ac*, *Cry1F*, *Cry1Fa2*, *Cry2Ab*, *Cry3A*, *Cry3Bb1* o *Cry9C*, o proteínas insecticidas vegetativas (*Vip*), por ejemplo, *Vip1*, *Vip2*, *Vip3* o *Vip3A*, explícitamente también toxinas híbridas, toxinas truncadas y toxinas modificadas. Las toxinas híbridas se producen de manera recombinante mediante una nueva combinación de diferentes dominios de estas proteínas (véase, por ejemplo, el documento WO 02/15701). Existe constancia de toxinas truncadas, por ejemplo, una toxina *Cry1Ab* truncada. En el caso de las toxinas modificadas, se reemplazan uno o más aminoácidos de la toxina de origen natural. En tales reemplazos de aminoácidos, preferiblemente se insertan secuencias de reconocimiento de proteasas que no están presentes de forma natural en la toxina, como, por ejemplo, en el caso de *Cry3A055*, se inserta una secuencia de reconocimiento de cathepsina-G en una toxina *Cry3A* (véase el documento WO 03/018810).

Se describen ejemplos de estas toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar estas toxinas, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 374 753, WO93/07278, WO95/34656, EP-A-0 427 529, EP-A-451 878 y WO 03/052073.

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 los documentos WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 y WO 90/13651.

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

Se conocen plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican para una resistencia a insecticida y expresan una o más toxinas, y algunas de ellas están disponibles comercialmente. Algunos ejemplos de estas plantas

son: YieldGard® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry1Ab); YieldGard Rootworm® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry3Bb1); YieldGard Plus® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry1Ab y una toxina Cry3Bb1); Starlink® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry9C); Herculex I® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry1Fa2 y la enzima fosfinotricina *N*-acetiltransferasa (PAT) para lograr la tolerancia al herbicida glufosinato de amonio); NuCOTN 33B® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard I® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac); Bollgard II® (variedad de algodón que expresa una toxina Cry1Ac y una toxina Cry2Ab); VipCot® (variedad de algodón que expresa una toxina Vip3A y una toxina Cry1Ab); NewLeaf® (variedad de papa que expresa una toxina Cry3A); NatureGard®, Agrisure® GT Advantage (rasgo tolerante a glifosato GA21), Agrisure® CB Advantage (rasgo del barrenador de maíz (CB) Bt11) y Protecta®.

Ejemplos adicionales de tales cultivos transgénicos son:

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

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

3. **Maíz MIR604** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. 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 catépsina 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 determinados insectos coleópteros.

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

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 determinados insectos lepidópteros, y para que exprese la proteína PAT, con el fin de lograr 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 determinados lepidópteros, incluido el gusano barrenador del maíz europeo.

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

Debe comprenderse que el término "cultivos" también incluye plantas cultivadas que han sido transformadas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante de tal forma que son capaces de sintetizar sustancias antipatógenas que tienen una acción selectiva, tales como, por ejemplo, las denominadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (PRP, véase, por ejemplo, el documento EP-A-0 392 225). Ejemplos de tales sustancias antipatógenas y de plantas transgénicas que pueden sintetizar estas sustancias antipatógenas se conocen, por ejemplo, a partir de los documentos EP-A-0 392 225, WO95/33818 y EP-A-0 353 191. Los expertos en la técnica generalmente conocen los métodos para producir tales plantas transgénicas y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente.

También pueden modificarse cultivos para obtener una resistencia mejorada a patógenos fúngicos (por ejemplo, *Fusarium*, *Anthracoze* o *Phytophthora*), bacterianos (por ejemplo, *Pseudomonas*) o víricos (por ejemplo, virus del enrollamiento foliar de la papa, virus del marchitamiento moteado del tomate, virus del mosaico del pepino).

Los cultivos también incluyen aquellos que presentan una resistencia mejorada frente a nematodos tales como el nematodo que induce quistes en la soja.

Los cultivos que son tolerantes al estrés abiótico incluyen aquellos que presentan tolerancia mejorada a sequías, altos niveles de sal, altas temperaturas, frío, heladas o radiación de luz, por ejemplo, a través de la expresión de NF-YB u otras proteínas conocidas en la técnica.

Las sustancias antipatógenas que pueden expresarse por tales plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, bloqueadores de canales iónicos, tales como bloqueadores de canales de sodio y calcio, por ejemplo, las toxinas víricas KP1, KP4 o KP6; estilbeno sintasas; bibencil sintasas; quitinasas; glucanasas; las denominadas "proteínas

relacionadas con la patogénesis" (PRP; véase, por ejemplo, el documento EP-A-0 392 225); sustancias antipatógenas producidas por microorganismos, por ejemplo, antibióticos peptídicos o antibióticos heterocíclicos (véase, por ejemplo, el documento WO 95/33818) o factores proteicos o polipeptídicos que participan en la defensa de la planta contra patógenos (denominados "genes de resistencia a enfermedades de plantas", tal como se describe en el documento WO 03/000906).

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

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

En otra realización, el método para controlar dichas plagas comprende aplicar una cantidad eficaz como plaguicida de las composiciones de la invención a las plagas diana, a su emplazamiento o a una superficie o sustrato, con el fin de proporcionar una actividad plaguicida residual eficaz a la superficie o sustrato. Una aplicación del mismo tipo se puede realizar aplicando la composición plaguicida de la invención con brocha, rodillo, mediante pulverización, difusión o inmersión. A modo de ejemplo, una aplicación de tipo IRS de una superficie, tal como la superficie de una pared, un techo o un suelo, queda contemplada por el método de la invención para proporcionar actividad plaguicida residual eficaz a la superficie. En otra realización, se contempla la aplicación de dichas composiciones para el control residual de plagas en un sustrato tal como un material de tipo tela en forma de (o que puede emplearse para elaborar) redes, ropa, ropa de cama, cortinas y tiendas de campaña.

Los sustratos, incluidos los materiales de tipo tela, no tejidos o redes, que se van a tratar pueden estar hechos de fibras naturales tales como algodón, rafia, yute, lino, sisal, arpillera o lana, o fibras sintéticas tales como poliamida, poliéster, polipropileno, poliacrilonitrilo o similares. Los poliésteres son particularmente adecuados. Los métodos de tratamiento textil se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2008/151984, WO 2003/034823, US 5631072, WO 2005/64072, WO2006/128870, EP 1724392, WO2005113886 o WO 2007/090739.

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

En el campo del tratamiento de árboles mediante inyecciones al tronco, los compuestos según la presente invención son especialmente adecuados para combatir los insectos barrenadores de madera del orden de los lepidópteros, tal como se menciona anteriormente, y del orden de los coleópteros, especialmente para combatir los barrenadores de madera que figuran en las siguientes tablas A y B:

Tabla A. Ejemplos de barrenadores de madera exóticos de importancia económica.

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

Tabla B. Ejemplos de barrenadores de madera naturales de importancia económica.

Familia	Especie	Hospedador o cultivo infestado
	<i>Agrilus anxius</i>	Abedul
	<i>Agrilus politus</i>	Sauce, Arce
Buprestidae	<i>Agrilus sayi</i>	Bayas, <i>Comptonia</i>
	<i>Agrilus vittaticollis</i>	Manzana, Pera, Arándano, <i>Amelanchier</i> , Espino blanco
	<i>Chrysobothris femorata</i>	Manzana, Damasco, Haya, Arce negundo, Cereza, Castaña, Grosella, Olmo, Espino blanco, Almez, Nogal americano, Castaño de indias, Tilo, Arce, Fresno de Montaña, Roble, Pecán, Pera, Durazno, Caqui, Ciruela, Álamo,

Familia	Especie	Hospedador o cultivo infestado
		Membrillo, Ciclamor, <i>Amelanchier</i> , Sicomoro, Nuez, Sauce
	<i>Texania campestris</i>	Tilo Americano, Haya, Arce, Roble, Sicamoro, Sauce, Álamo amarillo
	<i>Goes pulverulentus</i>	Haya, Olmo, Roble de Nuttall, Sauce, Roble negro, Roble de corteza de cerezo, Roble de agua, Sicamoro
	<i>Goes tigrinus</i>	Roble
	<i>Neoclytus acuminatus</i>	Fresno, Nogal americano, Roble, Nuez, Abedul, Haya, Arce, Carpe lupulino del este, Cornejo, Caqui, Ciclamor, Acebo, Almez, Falsa Acacia, Acacia de tres espinas, Álamo amarillo, Castaño, Naranja de Luisiana, Sassafras, Lila, Caoba de la montaña, Pera, Cereza, Ciruela, Durazno, Manzana, Olmo, Tilo americano, Liquidámbar
Cerambycidae	<i>Neoptychodes trilineatus</i>	Higo, Aliso, Mora, Sauce, Almez occidental
	<i>Oberea ocellata</i>	Zumaque, Manzana, Durazno, Ciruela, Pera, Grosella, Mora
	<i>Oberea tripunctata</i>	Cornejo, <i>Viburnum</i> , Olmo, Oxidendro, Arándano, Rododendro, Azaleas, Laurel, Álamo, Sauce, Mora
	<i>Oncideres cingulata</i>	Nogal americano, Pecán, Caqui, Olmo, Oxidendro, Tilo americano, Acacia de tres espinas, Cornejo, Eucalipto, Roble, Almez, Arce, Árboles frutales
	<i>Saperda calcarata</i>	Álamo
	<i>Strophiona nitens</i>	Castaño, Roble, Nogal americano, Nuez, Haya, Arce
	<i>Corthylus columbianus</i>	Arce, Roble, Álamo amarillo, Haya, Arce negundo, Sicamoro, Abedul, Tilo Americano, Castaño, Olmo
	<i>Dendroctonus frontalis</i>	Pino
	<i>Dryocoetes betulae</i>	Abedul, Liquidámbar, Cereza silvestre, Haya, Pera
	<i>Monarthrum fasciatum</i>	Roble, Arce, Abedul, Castaño, Liquidámbar, Tupelo, Álamo, Nogal americano, Mimosa, Manzano, Durazno, Pino
Scolytidae	<i>Phloeotribus liminaris</i>	Durazno, Cereza, Ciruela, Cereza Negra, Olmo, Mora, Fresno de montaña
	<i>Pseudopityophthorus pruinus</i>	Roble, Haya Americana, Cereza negra, Ciruela Chickasaw, Castaño, Arce, Nogal americano, Carpes, Carpe lupulino
	<i>Paranthrene simulans</i>	Roble, Castaña americana
	<i>Sannina uroceriformis</i>	Caqui
	<i>Synanthedon exitiosa</i>	Durazno, Ciruela, Nectarina, Cereza, Damasco, Almendra, Cereza negra
Sesiidae	<i>Synanthedon pictipes</i>	Durazno, Ciruela, Cereza, Haya, Cereza negra
	<i>Synanthedon rubrofascia</i>	Nyssa
	<i>Synanthedon scitula</i>	Cornejo, Pecán, Nogal americano, Roble, Castaño, Haya, Abedul, Cereza negra, Olmo, Fresno de la montaña, Viburno, Sauce, Manzana, Níspero, <i>Physocarpus</i> , Baya
		Uva
	<i>Vitacea polistiformis</i>	

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

5 Algunos ejemplos de dichos parásitos son:

Del orden de los anopluros: Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp. y Phtirus spp., Solenopotes spp..

Del orden de los malófagos: Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp. y Felicola spp..

- Del orden de los dípteros y los subórdenes de los nematóceros y braquíceos, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp. y *Melophagus* spp..
- Del orden Siphonaptera, por ejemplo, *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..
- Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..
- Del orden Blattaria, por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica* y *Supella* spp..
- De la subclase de los ácaros (acáridos) y de los órdenes Meta- y Mesostigmata, por ejemplo, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp. y *Varroa* spp..
- De los órdenes de los actinédidos (Prostigmata) y los acarídidos (Astigmata), por ejemplo, *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletiella* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp. y *Laminosiotopes* spp..
- Las composiciones según la invención también son adecuadas para la protección contra la infestación de insectos en el caso de materiales tales como madera, textiles, plásticos, adhesivos, pegamentos, pinturas, papel y cartulina, cuero, revestimientos de suelos y edificios.
- Las composiciones según la invención pueden utilizarse, por ejemplo, contra las siguientes plagas: escarabajos tales como *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinuspecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthesrugicollis*, *Xyleborus* spec., *Tryptodendron* spec., *Apato monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon* spec. y *Dinoderus minutus*, y también himenópteros tales como *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus* y *Urocerus augur*, y termitas tales como *Kaloterms flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis* y *Coptotermes formosanus*, y tisanuros tales como *Lepisma saccharina*.
- En un aspecto, la invención también se refiere por tanto a composiciones pesticidas tales como concentrados emulsionables, concentrados en suspensión, microemulsiones, productos dispersables en aceite, soluciones que se pueden diluir o pulverizar directamente, pastas untables, emulsiones diluidas, polvos solubles, polvos dispersables, polvos humectables, polvos finos, gránulos o encapsulaciones en sustancias poliméricas que comprenden, al menos, uno de los componentes activos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 y que deben seleccionarse para adaptarse a los objetivos previstos y las circunstancias predominantes. En estas composiciones, el componente activo se emplea en forma pura, un componente activo sólido, por ejemplo, en un tamaño de partícula específico o, preferiblemente, junto con, al menos, uno de los auxiliares usados de manera convencional en la técnica de la formulación, tales como diluyentes, por ejemplo, disolventes o portadores sólidos, o tales como compuestos tensioactivos (surfactantes).
- Algunos ejemplos de disolventes adecuados son: hidrocarburos aromáticos no hidrogenados o parcialmente hidrogenados, preferiblemente las fracciones de Cs a C₁₂ de alquilbencenos, tales como mezclas de xileno, naftalenos alquilados o tetrahidronaftaleno, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como parafinas o ciclohexano, alcoholes tales como etanol, propanol o butanol, glicoles y sus éteres y ésteres tales como propilenglicol, éter dipropilenglicólico, etilenglicol o éter etilenglicol monometílico o éter etilenglicol monoetílico, cetonas, tales como ciclohexanona, isoforona o alcohol diacetónico, disolventes polares fuertes, tales como N-metilpirrolid-2-ona, sulfóxido de dimetilo o N,N-dimetilformamida, agua, aceites vegetales no epoxidados o epoxidados, tales como aceites de colza, ricino, coco o soja y silicona no epoxidados o epoxidados.
- Los portadores sólidos que se usan, por ejemplo, para polvos finos o polvos dispersables son, por regla general, minerales naturales molidos tales como calcita, talco, caolín, montmorillonita o atapulgita. Con el fin de mejorar las propiedades físicas, también es posible añadir sílices altamente dispersadas o polímeros absorbentes altamente dispersados. Los portadores adsorbentes adecuados para gránulos son de tipo poroso, tal como pumita, ladrillo roto, sepiolita o bentonita, y los materiales portadores no absorbentes adecuados son calcita o arena. Además, pueden utilizarse un gran número de materiales granulados de naturaleza orgánica o inorgánica, en particular dolomita o residuos vegetales pulverizados.
- Los compuestos tensioactivos adecuados son, dependiendo del tipo de componente activo que se desee formular, surfactantes o mezclas de surfactantes no iónicos, catiónicos y/o aniónicos que tienen buenas propiedades

emulsionantes, dispersantes y humectantes. Los surfactantes que se mencionan a continuación deben considerarse solamente como ejemplos; en la bibliografía relevante se describe un gran número de surfactantes adicionales que se usan convencionalmente en la técnica de la formulación y que son adecuados según la invención.

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

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

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

Por regla general, las composiciones comprenden del 0.1 al 99 %, especialmente del 0.1 al 95 % del componente activo y del 1 al 99.9 %, especialmente del 5 al 99.9 %, de al menos un adyuvante sólido o líquido, siendo posible por regla general que del 0 al 25 %, especialmente del 0.1 al 20 % de la composición corresponda a surfactantes (el % en cada caso significa porcentaje en peso). Si bien tienden a preferirse las composiciones concentradas para artículos comerciales, el usuario final, por regla general, emplea composiciones diluidas que tienen concentraciones sustancialmente más bajas del componente activo.

Una formulación típica de premezcla para la aplicación foliar comprende de un 0.1 a un 99.9%, especialmente de un 1 a un 95% de los ingredientes deseados y de un 99.9 a un 0.1%, especialmente de un 99 a un 5% de un adyuvante sólido o líquido (que incluye, por ejemplo, un disolvente tal como agua), donde los auxiliares pueden ser un surfactante en una cantidad de un 0 a un 50%, especialmente de un 0.5 a un 40%, en función de la formulación de premezcla.

Normalmente, una formulación de mezcla en tanque para una aplicación para el tratamiento de semillas comprende de un 0.25 a un 80%, especialmente de un 1 a un 75% de los ingredientes deseados y de un 99.75 a un 20%, especialmente de un 99 a un 25% de auxiliares sólidos o líquidos (que incluye, por ejemplo, un disolvente tal como agua), donde los auxiliares pueden ser un surfactante en una cantidad de un 0 a un 40%, especialmente de un 0.5 a un 30%, en función de la formulación de mezcla en tanque.

Normalmente, una formulación de premezcla para una aplicación para el tratamiento de semillas comprende de un 0.5 a un 99.9%, especialmente de un 1 a un 95% de los ingredientes deseados y de un 99.5 a un 0.1%, especialmente de un 99 a un 5% de un adyuvante sólido o líquido (que incluye, por ejemplo, un disolvente tal como agua), donde los auxiliares pueden ser un surfactante en una cantidad de un 0 a un 50%, especialmente de un 0.5 a un 40%, en función de la formulación de premezcla.

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

Las formulaciones de premezcla para el tratamiento de semillas preferidas son los concentrados en suspensión acuosa. La formulación se puede aplicar a las semillas utilizando técnicas y máquinas de tratamiento convencionales, tales como técnicas en lecho fluidizado, el método de trituración con rodillo, dispositivos para el tratamiento rotoestático de

semillas y dispositivos para el recubrimiento en tambor. También pueden ser útiles otros métodos, tales como lechos con surtidores. El tamaño de las semillas se puede medir previamente antes del recubrimiento. Después del recubrimiento, las semillas generalmente se secan y luego se transfieren a una máquina de medición del tamaño para seleccionar su tamaño. Este tipo de procedimientos se conocen en la técnica.

5 En general, las composiciones de premezcla de la invención contienen del 0.5 al 99.9, especialmente del 1 al 95, convenientemente del 1 al 50 % en masa de los componentes deseados y del 99.5 al 0.1, especialmente del 99 al 5 % en masa de un adyuvante sólido o líquido (incluyendo, por ejemplo, un disolvente tal como agua) donde los auxiliares (o adyuvantes) pueden ser un surfactante en una cantidad del 0 al 50, especialmente del 0.5 al 40 % en masa, en función de la masa de la formulación de premezcla.

10 Algunos ejemplos de los tipos de formulación foliar para las composiciones de premezcla son los siguientes:

GR: Gránulos

PH: polvos humectables

GD: gránulos dispersables en agua (polvos)

GS: gránulos solubles en agua

15 SL: concentrados solubles

CE: concentrados emulsionables

EAg: emulsiones de aceite en agua

ME: microemulsión

CS: concentrado en suspensión acuosa

20 SC: suspensión acuosa de cápsulas

DO: concentrado en suspensión a base de aceite, y

ES: suspoemulsión acuosa.

En cambio, los ejemplos de tipos de formulación para el tratamiento de semillas para las composiciones de premezcla son:

25 HS: polvos humectables para el tratamiento de semillas en suspensión

SS: solución para el tratamiento de semillas

ES: emulsiones para el tratamiento de semillas

FS: concentrado en suspensión para el tratamiento de semillas

GD: gránulos dispersables en agua y

30 SC: suspensión acuosa de cápsulas.

Los ejemplos de los tipos de formulación adecuados para las composiciones de mezcla en tanque incluyen soluciones, emulsiones diluidas, suspensiones o una mezcla de las mismas, y polvos.

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

Concentrados emulsionables:

componente activo: del 1 al 95 %, preferiblemente del 5 al 20 %

surfactante: del 1 al 30 %, preferiblemente del 10 al 20 %

disolvente: del 5 al 98 %, preferiblemente del 70 al 85 %

40 Polvos:

componente activo: del 0.1 al 10 %, preferiblemente del 0.1 al 1 %

portador sólido: del 99.9 al 90 %, preferiblemente del 99.9 al 99 %

Concentrados en suspensión:

componente activo: del 5 al 75 %, preferiblemente del 10 al 50 %

agua: del 94 al 24 %, preferiblemente del 88 al 30 %

45 surfactante: del 1 al 40 %, preferiblemente del 2 al 30 %

Polvos humectables:

componente activo: del 0.5 al 90 %, preferiblemente del 1 al 80 %

surfactante: del 0.5 al 20 %, preferiblemente del 1 al 15 %

portador sólido: del 5 al 99 %, preferiblemente del 15 al 98 %

Granulados:

50 componente activo: del 0.5 al 30 %, preferiblemente del 3 al 15 %

portador sólido: del 99.5 al 70 %, preferiblemente del 97 al 85 %

Ejemplos:

Pueden prepararse los siguientes compuestos según la realización 1, según los métodos descritos en la presente o según métodos conocidos.

Parte experimental

- 5 Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren la invención y no debe interpretarse como que son limitaciones de los mismos.

10 "Pf" significa punto de fusión en °C. Las medidas de ¹H RMN se registraron en un espectrómetro Bruker de 400 MHz, los desplazamientos químicos se proporcionan en ppm con respecto a un patrón de TMS. Los espectros se midieron en disolventes deuterados tal como se indica.

Método A de CL-EM: Patrón:

- 15 Se registraron los espectros en un espectrómetro de masas de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo único SQD 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; rango 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): de 210 a 500, gradiente de disolventes: A = agua + MeOH al 5 % + HCOOH al 0.05 %; B = acetonitrilo + HCOOH al 0.05 %; gradiente: 0 min, B al 0 %, A al 100 %; 1.2-1.5 min, B al 100 %; Flujo (ml/min) 0.85.

Método B de CL-EM: Patrón, largo:

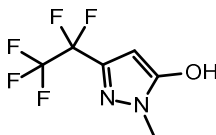
- 25 Se registraron los espectros en un espectrómetro de masas de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo único SQD o ZQ) dotado de una fuente de electronebulización (polaridad: iones positivos o negativos, capilaridad: 3.00 kV, Intervalo del cono: 30-60 V, extractor: 2.00 V, Temperatura de la fuente: 150 °C, temperatura de desolvatación: 350 °C; flujo de gas del cono: 0 l/h, flujo del gas de desolvatación: 650 l/h; rango 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): de 210 a 500, gradiente de disolventes: A = agua + MeOH al 5 % + HCOOH al 0.05 %; B = acetonitrilo + HCOOH al 0.05%; gradiente: 0 min, B al 0 %, A al 100 %; 2.7-3.0 min, B al 100 %; Flujo (mL/min):

Método C de CL-EM: No polar:

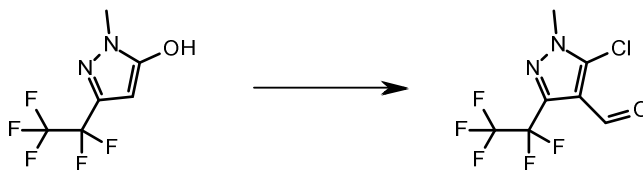
- 35 Se registraron los espectros en un espectrómetro de masas de Waters (espectrómetro de masas de cuadrupolo único SQD o ZQ) dotado de una fuente de electronebulización (polaridad: iones positivos o negativos, capilaridad: 3.00 kV, Intervalo del cono: 30-60 V, extractor: 2.00 V, Temperatura de la fuente: 150 °C, temperatura de desolvatación: 350 °C; flujo de gas del cono: 0 l/h, flujo del gas de desolvatación: 650 l/h; rango 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): de 210 a 500, gradiente de disolventes: A = agua + 5% de MeOH + 0.05% de HCOOH; B= acetonitrilo + 0.05 % de HCOOH; gradiente: 0 min 40% de B, 60% de A; 1.2-1.5 min 100% de B; Flujo (mL/min): 0.85.

- 45 Ejemplo 1: 2-cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida.

- a) Preparación de 2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-ol



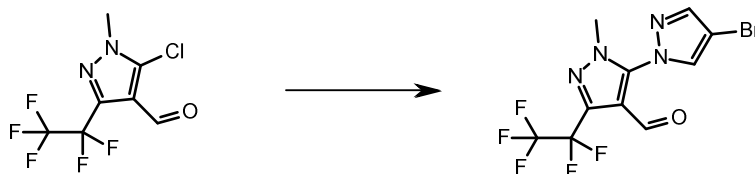
- 50 Se agitó una disolución de 4,4,5,5,5-pentafluoro-3-oxo-pentanoato de etilo (30 g, 128 mmol) y metilhidrazina (6.2 g, 135 mmol) en 120 ml de etanol a TA durante la noche bajo argón, entonces se calentó la mezcla de reacción hasta 60°C durante 24 h para tener una conversión completa. Se evaporó el disolvente a vacío y se purificó el residuo mediante cromatografía ultrarrápida para dar 2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-ol como un sólido beis.
- 55 ¹H RMN (400 Mhz, DMSO-*d*₆) δ ppm 3.60 (s, 3 H) 5.71 (s, 1 H) 11.70 (s, 1 H).
LC-MS (Método B): t_R = 1.03 min, m/z = 215 [M-1], 217 [M+1].

b) Preparación de 5-cloro-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldehído

Bajo argón y a 0°C, se añadió POCl₃ (16.3 ml, 175 mmol) cuidadosamente gota a gota a 2.5 ml de N,N-dimetilformamida. A esta mezcla de reacción se le añadió 2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-ol (5 g, 23.1 mmol), después, la mezcla se calentó a 100 °C durante 18 h. Después, la mezcla de reacción se enfrió a TA y se vertió lentamente en una solución acuosa de hidrogenocarbonato sódico, la solución se extrajo tres veces con acetato de etilo, se secó sobre sulfato de magnesio y se evaporó al vacío. Se purificó el residuo mediante cromatografía ultrarrápida para dar 5-cloro-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldehído como un aceite amarillo.

¹H RMN (400 Mhz, CDCl₃) δ ppm 4.00 (s, 3 H) 10.00 (s, 1 H)

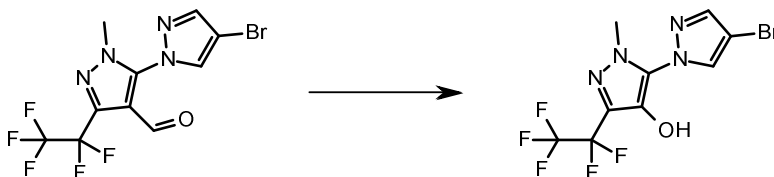
LC-MS (Método B): t_R = 1.37 min, m/z = 263 [M+1].

c) Preparación de 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldehído

Bajo argón, se disolvió 5-cloro-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldehído (12.85 g, 48.9 mmol) en acetonitrilo (500 ml), entonces se añadió carbonato de cesio (31.89 g, 97.8 mmol). A esta mezcla se le añadió 4-bromo-1H-pirazol (7.9 g, 53.8 mmol) y la mezcla se agitó a TA durante 18 h. La mezcla se diluyó con acetato de etilo, se lavó con agua y salmuera, las capas orgánicas se secaron sobre sulfato de magnesio y se evaporaron al vacío. Se purificó el residuo mediante cromatografía ultrarrápida para dar 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldehído como un sólido blanco.

¹H RMN (400 Mhz, CDCl₃) δ ppm 3.98 (s, 3 H) 7.83 (s, 1 H) 8.09 (s, 1 H) 9.97 (s, 1 H).

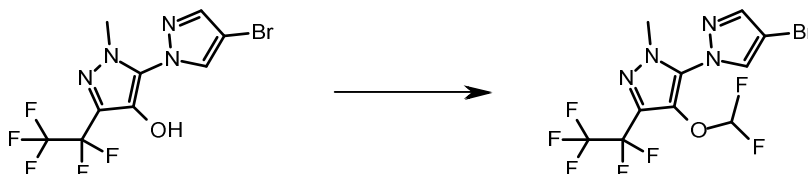
LC-MS (Método B): t_R = 1.63 min, m/z = 371 [M-1], 373 [M+1].

d) Preparación de 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-ol

A una disolución de 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldehído (500 mg, 1.34 mmol) en diclorometano (5 ml) se le añadió ácido meta-cloroperbenzoico (642 mg, 2.68 mmol). Se agitó la mezcla a TA durante 5 días. Se diluyó la mezcla con acetato de etilo, y se lavó con agua, y disoluciones acuosas de hidrogenocarbonato de sodio y tiosulfato de sodio. Se secaron las fases orgánicas sobre sulfato de magnesio y se redujeron a vacío. Se purificó el residuo mediante cromatografía ultrarrápida para dar 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-ol como un sólido blanco.

¹H RMN (400 Mhz, CDCl₃) δ ppm 3.79 (s, 3 H) 6.35 (s, 1 H) 7.66 (s, 1 H) 7.75 (s, 1 H)

LC-MS (Método B): t_R = 1.39 min, m/z = 361 [M-1], 363 [M+1].

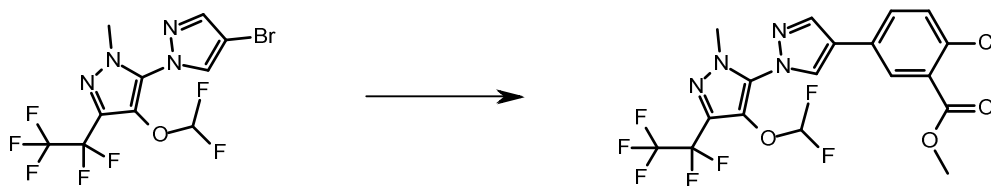
e) Preparación de 5-(4-bromopirazol-1-il)-4-(difluorometoxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol

A una disolución de 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-ol (466 mg, 1.29 mmol) e hidróxido de potasio (1.44 g, 25.81 mmol) en una mezcla de 4 ml de acetonitrilo/agua (1:1) se le añadió a -78°C 1-[[bromo(difluoro)metil]-etoxi-fosforil]oxietano (689 mg, 2.58 mmol). La mezcla se dejó calentar a TA y se agitó en un recipiente cerrado durante 3 h. Para completar la reacción, se añadió 1-[[bromo(difluoro)metil]-etoxi-fosforil]oxietano (172 mg, 0.645 mmol) a -78 °C y la reacción se agitó a TA durante 1 hora más. La mezcla de reacción se diluyó con éter, se lavó con salmuera y agua. Se secaron las fases orgánicas sobre sulfato de magnesio y se redujeron a vacío. Se purificó el residuo mediante cromatografía ultrarrápida para dar 5-(4-bromopirazol-1-il)-4-(difluorometoxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol como un aceite incoloro.

^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 3.87 (s, 3 H) 6.08 - 6.52 (m, 1 H) 7.78 (s, 1 H) 7.81 (s, 1 H).

LC-MS (Método B): t_R = 1.79 min, m/z = 409 [M-1], 411 [M+1].

f) Preparación de 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoato de metilo

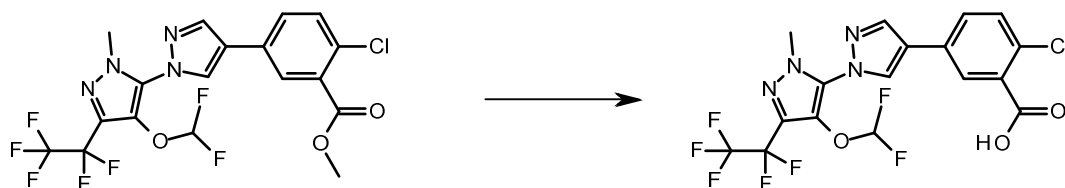


En un tubo para microondas, se disolvieron 5-(4-bromopirazol-1-il)-4-(difluorometoxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol (50 mg, 0.121 mmol), 5-(4-bromopirazol-1-il)-4-(difluorometoxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol (56 mg, 0.182 mmol) y fluoruro de cesio (37 mg, 0.243 mmol) en 4 ml dioxano/agua (3/1). La mezcla se purgó con argón durante 5 min. Se añadió Pd(dppf)Cl_2 (4.8 mg, 0.006 mmol) y la mezcla se irradió en el horno de microondas a 160 °C durante 30 minutos. La mezcla se evaporó, se diluyó con acetato de etilo, se inactivó con 25 ml de agua, se extrajo tres veces con acetato de etilo; las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se evaporaron. Se purificó la resina negra-marrón sobre gel de sílice para dar 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoato de metilo como un aceite incoloro.

^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 3.93 (s, 3 H) 3.98 (s, 3 H) 6.11 - 6.51 (m, 1 H) 7.49 - 7.54 (m, 1 H) 7.49 - 7.54 (m, 1 H) 7.55 - 7.60 (m, 1 H) 7.97 - 8.04 (m, 2 H) 8.13 (s, 1 H)

LC-MS (Método B): t_R = 1.98 min, m/z = 499 [M-1], 501 [M+1].

g) Preparación de ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoico

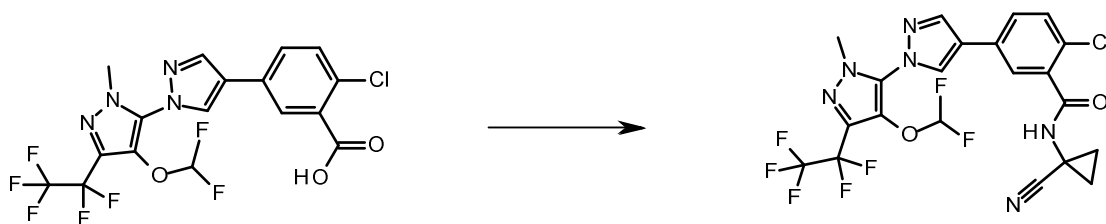


Se disolvió 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoato de metilo (192 mg, 0.38 mmol) en 5 ml de tetrahidrofurano/agua (4:1). Se añadió monohidrato de LiOH (46 mg, 1.9 mmol) en una porción y se calentó la mezcla de reacción a 50°C durante 3 h. Se evaporó la mezcla, se diluyó con acetato de etilo y 25 ml de agua. Se acidificó la fase acuosa hasta pH 4, se extrajo con 3 x 30ml de acetato de etilo; se lavó la fase orgánica con salmuera, se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se evaporó. Se purificó el residuo mediante cromatografía ultrarrápida para dar ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoico como un aceite incoloro.

^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 3.94 (s, 3 H) 6.13 - 6.51 (m, 1 H) 7.54 - 7.58 (m, 1 H) 7.61 - 7.66 (m, 1 H) 8.04 (s, 1 H) 8.13 - 8.18 (m, 2 H).

LC-MS (Método B): t_R = 1.73 min, m/z = 485 [M-1], 487 [M+1].

h) Preparación de 2-cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida



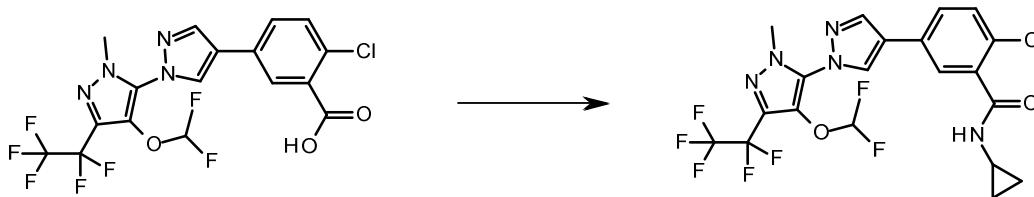
Se agitó una mezcla de ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoico (45 mg, 0.092 mmol), clorhidrato de 1-amino-1-ciano-ciclopropano (33.5 mg, 0.277 mmol), EDCI (22.61 mg, 0.115 mmol), HOAT (16.39 mg, 0.115 mmol) y trietilamina (42.1 mg, 0.416 mmol) en 3 ml de DMF a TA durante 2 horas. Se diluyó la mezcla con acetato de etilo, se extinguió con agua; se lavó la fase orgánica sucesivamente con agua y una vez con salmuera. Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio, se filtró y se evaporó. Se purificó el producto en bruto mediante cromatografía ultrarrápida para dar 2-cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida como un sólido blanco.

¹H RMN (400 Mhz, CDCl₃) δ ppm 1.41 - 1.46 (m, 2 H) 1.67 - 1.72 (m, 2 H) 3.93 (s, 3 H) 6.12 - 6.51 (m, 1 H) 7.46 (d, J=8.07 Hz, 1 H) 7.57 (dd, J=8.25, 2.38 Hz, 1 H) 7.96 (d, J=2.20 Hz, 1 H) 8.03 (s, 1 H) 8.12 (s, 1 H).

LC-MS (Método B): t_R = 1.74 min, m/z = 549 [M-1], 551 [M+1].

Mp: 138°-139°C

Ejemplo 2: 2-cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida



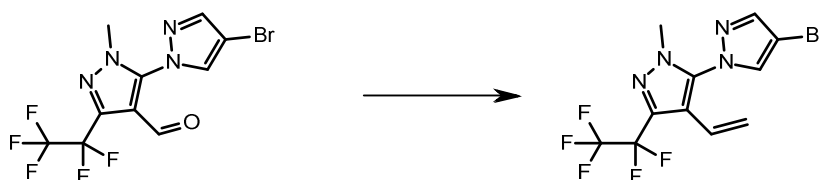
Se agitó una mezcla de ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoico (45 mg, 0.092 mmol), ciclopropilamina (15.84 mg, 0.28 mmol), EDCI (22.61 mg, 0.115 mmol), HOAT (16.39 mg, 0.115 mmol) y trietilamina (32.75 mg, 0.323 mmol) en 3 ml de DMF a TA durante 2 horas. Se diluyó la mezcla con acetato de etilo y agua; se lavó la fase orgánica sucesivamente con agua y una vez con salmuera. Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio, se filtró y se evaporó. Se purificó el producto en bruto mediante cromatografía ultrarrápida para dar 2-cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida como un sólido blanco.

¹H RMN (400 Mhz, CDCl₃) δ ppm 0.56 - 0.63 (m, 2 H) 0.81 - 0.87 (m, 2 H) 2.88 (tq, J=7.08, 3.71 Hz, 1 H) 3.85 (s, 3 H) 6.02 - 6.46 (m, 2 H) 7.33 - 7.48 (m, 2 H) 7.75 - 7.96 (m, 2 H) 7.98 - 8.07 (m, 1 H).

LC-MS (Método B): t_R = 1.77 min, m/z = 524 [M-1], 526 [M+1].

Ejemplo 15: 2-cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida

a) Preparación de 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol

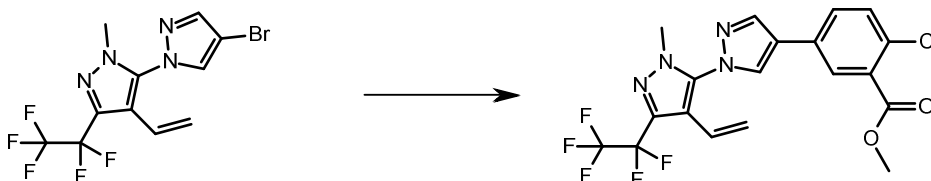


A una mezcla agitada de bromuro de metil(trifenil)fosfonio (7.3 g, 20 mmol) en THF seco (100 ml) en una atmósfera de argón a -78 °C se le añadió gota a gota n-BuLi (1.6 mol/l) en hexano (13 ml, 20 mmol)). La mezcla resultante se agitó a -78 °C durante 30 min. A esta mezcla de color amarillo se le añadió una solución de 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldehído (5.0 g, 13 mmol) en THF. Se permitió que la mezcla se calentara hasta TA. Se extinguió la mezcla de reacción con cloruro de amonio acuoso y entonces se diluyó con acetato de etilo; se lavó la fase orgánica con agua y salmuera, se secó sobre magnesio y se evaporó a vacío. Se purificó el producto en bruto mediante cromatografía ultrarrápida para dar 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol como un sólido blanco.

^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 3.73 - 3.76 (m, 3 H) 4.91 (d, $J=17.97$ Hz, 1 H) 5.20 - 5.28 (m, 1 H) 6.44 - 6.53 (m, 1 H) 7.66 (s, 1 H) 7.85 (s, 1 H).

LC-MS (Método B): $t_R = 1.89$ min, $m/z = 369$ [M-1].

5 b) Preparación de 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoato de metilo

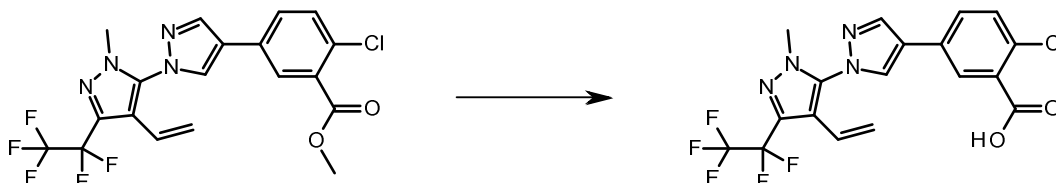


10 Se disolvieron 5-(4-bromopirazol-1-il)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol (1.2 g, 3.2 mmol), 2-cloro-5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoato de metilo (1.2 g, 3.9 mmol) y carbonato de sodio (1.7 g, 16 mmol) en 10 ml 1,2-dimetoxietano y 2 ml de agua. La mezcla se purgó con argón durante 5 min. Después, se añadió $\text{Pd}(\text{P}(\text{Ph}_3)_4)$ (560 mg, 0.49 mmol) y la mezcla se irradió en el horno de microondas a 100°C durante 40 min. La reacción no fue completa y se añadieron 0.05 equiv. de $\text{Pd}(\text{P}(\text{Ph}_3)_4)$ y la mezcla se irradió adicionalmente en el horno de microondas a 120°C durante 20 min. La mezcla se filtró sobre celite y se evaporó a sequedad; la mezcla en bruto se separó sobre gel de sílice para dar benzoato de 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il] en forma de un aceite de color amarillo.

15 ^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 3.81 (s, 3 H) 3.99 (s, 3 H) 4.95 (d, $J=17.97$ Hz, 1 H) 5.20 - 5.25 (m, 1 H) 6.52 (dd, $J=17.97, 11.74$ Hz, 1 H) 7.52 - 7.55 (m, 1 H) 7.58 - 7.62 (m, 1 H) 7.91 (d, $J=0.73$ Hz, 1 H) 8.01 (d, $J=2.20$ Hz, 1 H) 8.17 (d, $J=0.73$ Hz, 1 H).

20 LC-MS (Método B): $t_R = 2.09$ min, $m/z = 459$ [M-1], 461 [M+1].

c) Preparación de ácido 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoico

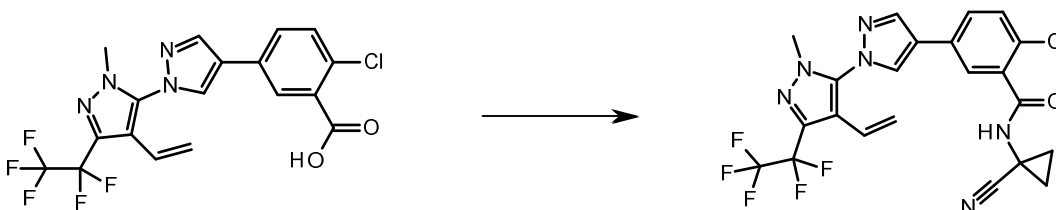


25 Se disolvió 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoato de metilo (450 mg, 0.976 mmol) en una mezcla de THF y agua (5 ml, 4:1). Se añadió monohidrato de LiOH (233 mg, 9.76 mmol) en una porción y se agitó la mezcla de reacción a TA durante la noche. Se evaporó la mezcla, se diluyó con acetato de etilo, se extinguió con 25 ml de agua y se acidificó hasta pH 4. Se extrajo la fase acuosa 3 veces con acetato de etilo; se lavaron las fases orgánicas combinadas con salmuera, se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y evaporaron. Se purificó el producto en bruto sobre gel de sílice para dar ácido 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoico como un sólido blanco.

30 ^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 3.82 (s, 3 H) 4.96 (d, $J=17.97$ Hz, 1 H) 5.23 (dd, $J=11.74, 1.10$ Hz, 1 H) 6.52 (dd, $J=17.97, 11.74$ Hz, 1 H) 7.56 - 7.59 (m, 1 H) 7.64 - 7.68 (m, 1 H) 7.93 (d, $J=0.73$ Hz, 1 H) 8.19 (dd, $J=3.30, 1.47$ Hz, 2 H).

35 LC-MS (Método B): $t_R = 1.8$ min, $m/z = 445$ [M-1], 447 [M+1].

40 d) Preparación de 2-cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida



45 Se agitó una mezcla de ácido 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoico (158 mg, 0.353 mmol), clorhidrato de 1-amino-1-ciano-ciclopropano (128 mg, 1.06 mmol), EDCI (86.47 mg, 0.44 mmol),

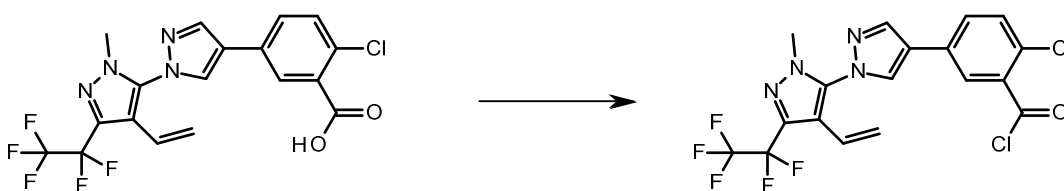
HOAT (62 mg, 0.44 mmol) y trietilamina (161 mg, 1.6 mmol) en 5 ml de DMF a TA durante 16 horas. Se diluyó la mezcla con acetato de etilo y agua. Se lavó la fase orgánica sucesivamente con agua y una vez con salmuera y una disolución de ácido clorhídrico (1N). Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio, se filtró y se evaporó. Se purificó el producto en bruto mediante cromatografía para dar 2-cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida como un sólido blanco.

^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 1.41 - 1.44 (m, 2 H) 1.68 - 1.72 (m, 2 H) 3.79 (s, 3 H) 4.92 (d, $J=17.97$ Hz, 1 H) 5.17 - 5.23 (m, 1 H) 6.49 (dd, $J=17.79$, 11.55 Hz, 1 H) 6.90 (s, 1 H) 7.45 (d, $J=8.07$ Hz, 1 H) 7.57 (dd, $J=8.44$, 2.20 Hz, 1 H) 7.90 (s, 1 H) 7.96 (d, $J=2.20$ Hz, 1 H) 8.14 (d, $J=0.73$ Hz, 1 H).

LC-MS (Método B): t_R = 1.77 min, m/z = 509 [M-1], 511 [M+1].

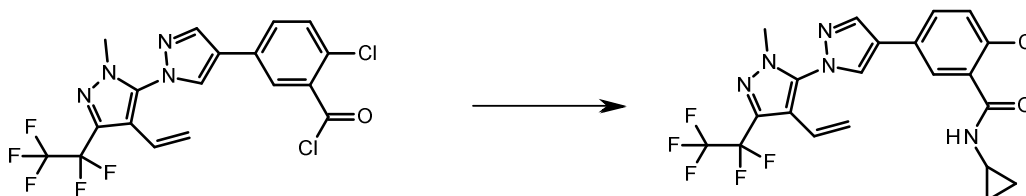
Ejemplo 16: Preparación de 2-cloro-N-ciclopropil-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida (no según la invención).

a) Preparación de cloruro de 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoilo



A una suspensión de ácido 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoico (ejemplo 3, etapa c; 50 mg, 0.111 mmol) en 5 ml de diclorometano anhidro se le añadió secuencialmente dicloruro de oxalilo (2 ml) y una gota de DMF en atmósfera de argón. Se agitó la mezcla de reacción hasta que paró la evolución de gas. Se eliminó el disolvente a presión reducida hasta sequedad y se usó el producto en bruto directamente para la siguiente etapa.

b) Preparación de 2-cloro-N-ciclopropil-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzamida



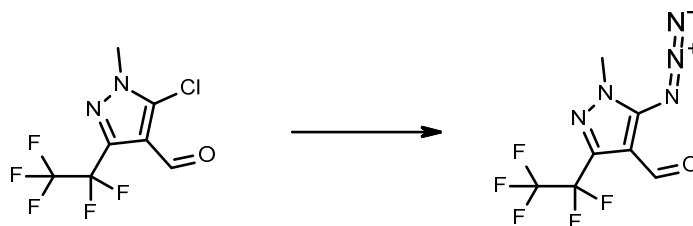
A una disolución de ciclopropanamina (19 mg, 0.335 mmol) y cloruro de 2-cloro-5-[1-[2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-4-vinil-pirazol-3-il]pirazol-4-il]benzoilo (52 mg, 0.111 mmol) en 3 ml de THF se le añadió piridina (44 mg, 0.0559 mmol) a TA. Se calentó la mezcla de reacción hasta 60°C durante 16 horas. Se diluyó la mezcla con agua y acetato de etilo, se lavó con agua/salmuera y con ácido clorhídrico diluido (1N). Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio y se evaporó a vacío. Se purificó el producto en bruto mediante cromatografía ultrarrápida para dar un sólido blanco.

^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 0.66 - 0.70 (m, 2 H) 0.89 - 0.94 (m, 2 H) 2.91 - 2.97 (m, 1 H) 3.78 (s, 3 H) 4.88 - 4.95 (m, 1 H) 5.19 (dd, $J=11.55$, 0.92 Hz, 1 H) 6.40 (s, 1 H) 6.49 (dd, $J=17.97$, 11.37 Hz, 1 H) 7.41 - 7.45 (m, 1 H) 7.49 - 7.53 (m, 1 H) 7.87 (d, $J=0.73$ Hz, 2 H) 8.13 (d, $J=0.73$ Hz, 1 H).

LC-MS (Método B): t_R = 1.86 min, m/z = 484 [M-1], 486 [M+1].

Ejemplo 64: Preparación de 2-cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzamida

a) Preparación de 5-Azido-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldehído

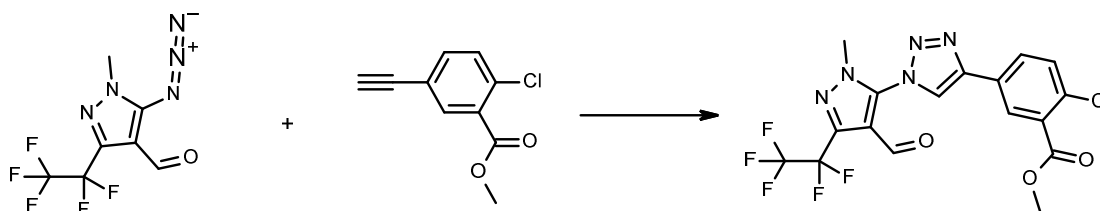


Se disolvió 5-cloro-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldehído (1.0 g, 3.8 mmol) en sulfóxido de dimetilo (5.0 ml), y después se añadió azida sódica (0.28 g, 4.2 mmol). La mezcla se agitó a TA durante una noche (18 h). La mezcla se diluyó con éter dietílico, se lavó con agua y salmuera, las capas orgánicas se secaron sobre sulfato de magnesio y se evaporaron al vacío para obtener el producto en bruto que se usó en la siguiente etapa.

^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 3.78 (s, 3 H), 9.92 (s, 1 H).

LC-MS (Método A): t_R = 1.00 min.

- b) Preparación de 2-cloro-5-[1-[4-formil-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzoato de metilo

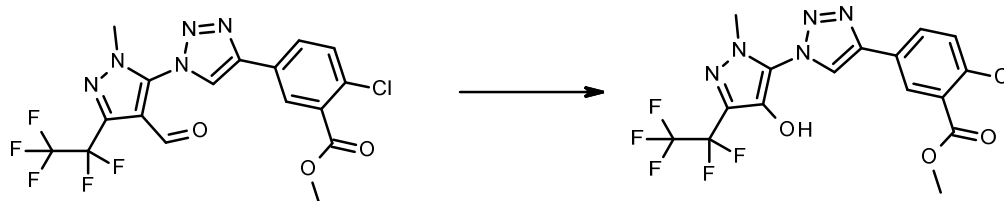


- A una solución de 5-azido-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-4-carbaldehído (1.0 g, 3.7 mmol) en una mezcla de terc-butanol (4 ml) y agua (2 ml) se le añadieron 2-cloro-5-etinil-benzoato de metilo (0.60 g, 3.1 mmol), sal sódica de ácido L-ascórbico (0.062 g, 0.31 mmol) y sulfato de cobre (II) pentahidrato (0.0049 g, 0.031 mmol). La mezcla se agitó a TA durante una noche (18 h). La mezcla se diluyó con acetato de etilo, se lavó con agua y salmuera, las capas orgánicas se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se evaporaron al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía ultrarrápida (sílice, ciclohexano/gradiante de acetato de etilo del 0 al 25%) para proporcionar un sólido de color amarillo.

^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 3.99 (s, 3 H), 4.08 (s, 3 H), 7.61 (d, J =8.4 Hz, 1 H), 8.02 (dd, J =8.4, 2.2 Hz, 1 H), 8.38 (d, J =2.2 Hz, 1H), 8.50 (s, 1H), 10.03 (s, 1 H).

LC-MS (Método A): t_R = 1.12 min, m/z = 464 $[\text{M}+1]$.

- c) Preparación de 2-cloro-5-[1-[4-hidroxi-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzoato de metilo

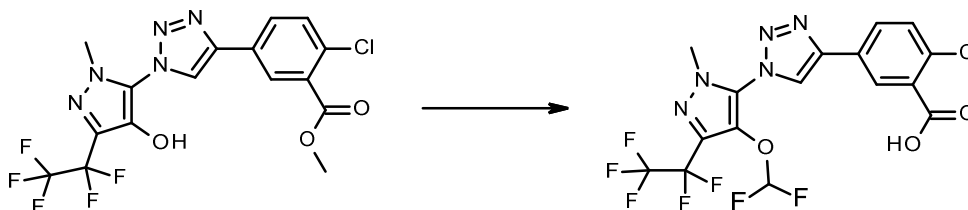


A una solución agitada de 2-cloro-5-[1-[4-formil-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzoato de metilo (1.5 g, 3.2 mmol) en ácido trifluoroacético (4.2 ml) se le añadió hidrogenoperóxido de urea (0.63 g, 6.5 mmol) en 5 porciones durante un periodo de 25 minutos a TA en una atmósfera de argón. La mezcla de reacción se agitó a TA durante 2 h y después a 40 °C durante 1 h. La mezcla se diluyó con acetato de etilo, y se lavó consecutivamente con agua, soluciones acuosas de hidrogenocarbonato sódico y soluciones de metabisulfito sódico saturadas. Las capas orgánicas se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se evaporaron al vacío. El residuo se purificó por cromatografía ultrarrápida para dar el compuesto del título en forma de un sólido de color amarillo.

^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 3.99 (2x solapado s, 6 H), 5.35 (s a, 1H), 7.59 (d, J =8.4 Hz, 1 H), 7.97 (dd, J =8.4, 2.2 Hz, 1 H), 8.22 (s, 1H), 8.31 (d, J =2.2 Hz, 1H).

LC-MS (Método A): t_R = 1.04 min, m/z = 450 $[\text{M}-1]$, 452 $[\text{M}+1]$.

d) Preparación de ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzoico

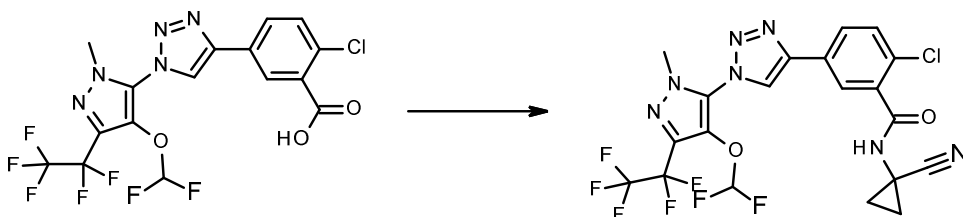


A una solución agitada de 2-cloro-5-[1-[4-hidroxi-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzoato (0.24 g, 0.53 mmol) e hidróxido potásico (0.6 g, 11 mmol) en una mezcla de acetonitrilo/agua = 1:1 (10.6 ml) enfriada a -78 °C se le añadió (bromodifluorometil)fosfonato de dietilo (0.29 g, 1.1 mmol). La mezcla de reacción se dejó calentar a TA y después se agitó a esta temperatura durante un fin de semana. La conversión se controló por GCMS y UPLC. La mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo y después se lavó consecutivamente con HCl 1N, agua y salmuera. La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se evaporó al vacío para proporcionar el compuesto del título que se usó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

¹H RMN (400 Mhz, CDCl₃) δ ppm 3.98 (s, 3 H), 6.37 (t, J=72.6 Hz, 1H), 7.64 (d, J=8.4 Hz, 1 H), 8.08 (dd, J=8.4, 2.2 Hz, 1 H), 8.22 (s, 1H), 8.47 (d, J=2.2 Hz, 1H).

LC-MS (Método A): t_R = 1.04 min, m/z = 486 [M-1], 488 [M+1].

e) Preparación de 2-cloro-N-(1-cianociclopropil)-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzamida



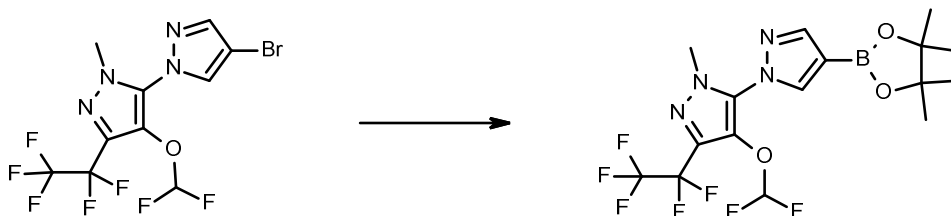
Se disolvió cloruro de oxalilo (0.07 g, 0.53 mmol) en diclorometano seco (2.7 ml) seguido de la adición de 1 gota de dimetilformamida y ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]triazol-4-il]benzoico (0.13 g, 0.27 mmol). La mezcla de reacción se agitó a TA durante 30 minutos y después a 35 °C durante 10 minutos. Posteriormente, la mezcla se evaporó a sequedad. El cloruro de ácido restante se disolvió en piridina seca (1.3 ml) y se añadió clorhidrato de 1-amino-1-ciano-ciclopropano (0.047 g, 0.40 mmol) a 0 °C. La mezcla de reacción se agitó a TA durante 1 h. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida.

¹H RMN (400 Mhz, CDCl₃) δ ppm 1.44 (m, 2 H), 1.72 (m, 2H), 3.99 (s, 3 H), 6.37 (t, J=72.4 Hz, 1H), 6.90 (s, 1H), 7.56 (d, J=8.4 Hz, 1 H), 8.08 (dd, J=8.4, 2.2 Hz, 1 H), 8.21 (d, J=2.2 Hz, 1H), 8.22 (s, 1H), 8.47 (d, J=2.2 Hz, 1H).

LC-MS (Método A): t_R = 1.05 min, m/z = 550 [M-1], 552 [M+1].

Ejemplo 54: Preparación de 2-cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]-N-metil-piridin-3-carboxamida

a) Preparación de 4-(Difluorometoxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-5-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)pirazol-1-il]pirazol



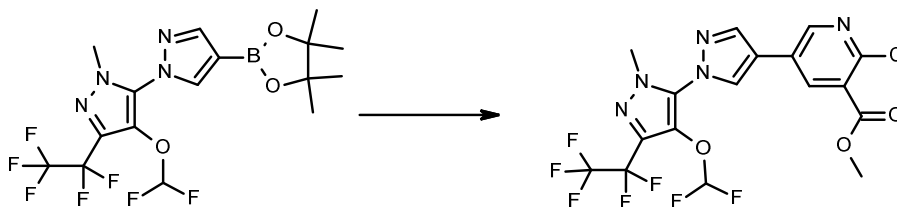
Un tubo para microondas se cargó con 5-(4-bromopirazol-1-il)-4-(difluorometoxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol (8.0 g, 18 mmol), 4,4,5,5-tetrametil-2-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (5.6 g, 22 mmol), acetato potásico (5.4 g, 55 mmol) y dioxano (37 ml). Después de la purga con argón, se añadió Pd(PPh₃)₄ (1.1 g, 0.91 mmol). El tubo se selló y se calentó en el reactor para microondas a 140 °C durante 45 min. La mezcla de reacción se recogió en acetato de etilo, se lavó con agua y salmuera. Las capas orgánicas se

secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se evaporaron al vacío para obtener el producto en bruto que se usó directamente en la siguiente etapa.

^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 1.36 (s, 12 H), 3.85 (s, 3 H), 6.28 (t, $J=72.8$ Hz, 1H), 8.01 (s, 1H), 8.07 (s, 1H).

LC-MS (Método A): $t_R = 1.18$ min, $m/z = 457$ [M-1], 459 [M+1].

b) Preparación de 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridin-3-carboxilato de metilo

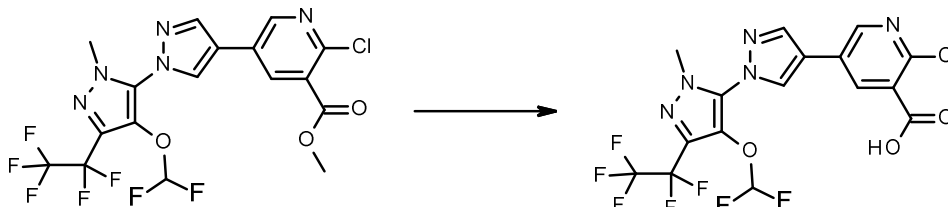


Un tubo para microondas se cargó con 4-(difluorometoxi)-1-metil-3-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)-5-[4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)pirazol-1-il]pirazol (3.1 g, 4.4 mmol), 5-bromo-2-cloro-piridin-3-carboxilato de metilo (1.0 g, 4.0 mmol), tetrahidrofurano (53 ml), agua (5.9 ml) e hidrocabonato potásico (1.2 g, 12 mmol). Después de la purga con argón, se añadió $\text{Pd}(\text{dppf})_2\text{Cl}_2$ (0.17 g, 0.20 mmol, 0.050). El tubo se selló y se calentó en el reactor para microondas a 120°C durante 45 min. La mezcla de reacción se recogió en acetato de etilo y se filtró sobre un lecho de celite. El filtrado se lavó con agua y salmuera. La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se evaporó al vacío. El producto en bruto se purificó por cromatografía ultrarrápida (sílice, ciclohexano/gradiente de acetato de etilo del 0 al 30%).

^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 3.95 (s, 3 H), 4.02 (s, 3 H), 6.33 (t, $J=73.0$ Hz, 1H), 8.11 (s, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.30 (d, $J=2.6$ Hz, 1H), 8.71 (d, $J=2.6$ Hz, 1H).

LC-MS (Método A): $t_R = 1.12$ min, $m/z = 502$ [M+1].

c) Preparación de ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridin-3-carboxílico

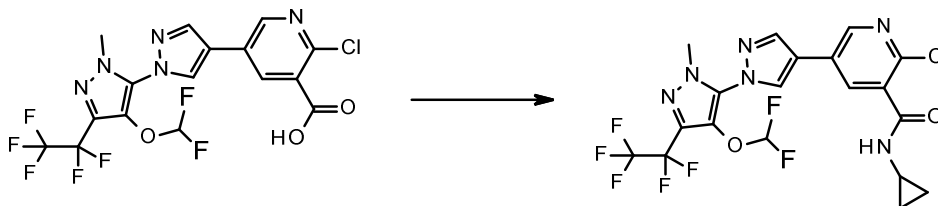


Se disolvió 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridin-3-carboxilato de metilo (1.4 g, 2.8 mmol) en tetrahidrofurano (14 ml). Se añadieron posteriormente agua (3 ml) e hidróxido de litio monohidrato (0.29 g, 7.0 mmol, 2.5) y la mezcla se agitó a TA durante 1 h. La mayor parte del tetrahidrofurano se eliminó por evaporación rotatoria. El residuo acuoso se acidificó a 0°C con HCl al 32 % y el producto se extrajo con acetato de etilo. El extracto se lavó con agua y salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se evaporó para dar como resultado un sólido de color amarillo que se usó tal cual en la siguiente etapa.

^1H RMN (400 Mhz, CDCl_3) δ ppm 3.96 (s, 3 H), 6.34 (t, $J=73.0$ Hz, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 8.44 (d, $J=2.6$ Hz, 1H), 8.77 (d, $J=2.6$ Hz, 1H).

LC-MS (Método A): $t_R = 1.00$ min, $m/z = 486$ [M-1], 488 [M+1].

d) Preparación de 2-cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridin-3-carboxamida



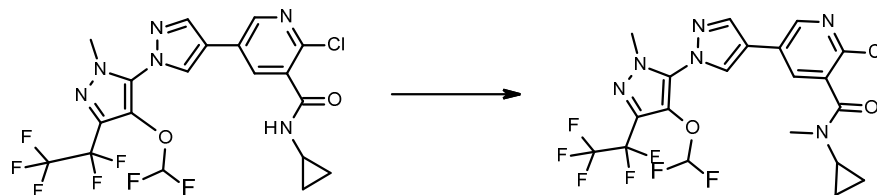
Se disolvió cloruro de oxalilo (0.30 g, 2.3 mmol) en diclorometano seco (11 ml) seguido de la adición de 1 gota de dimetilformamida y ácido 2-cloro-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridin-3-carboxamida.

il]piridin-3-carboxílico (0.55 g, 1.1 mmol). La mezcla de reacción se agitó a TA durante 30 minutos y después a 35 °C durante 10 minutos. Posteriormente, la mezcla se evaporó a sequedad. El cloruro de ácido restante se disolvió en piridina seca (6 ml) y se añadió ciclopropilamina (0.13 g, 2.3 mmol) a 0 °C. La mezcla de reacción se agitó a TA durante 1 h. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida.

¹H RMN (400 Mhz, CDCl₃) δ ppm 0.71 (m, 2H), 0.95 (m, 2H), 2.98 (m, 1H), 3.95 (s, 3 H), 6.33 (t, J=72.8 Hz, 1H), 6.69 (s a, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.29 (d, J=2.6 Hz, 1H), 8.64 (d, J=2.6 Hz, 1H).

LC-MS (Método A): t_R = 1.02 min, m/z =525 [M-1], 527 [M+1].

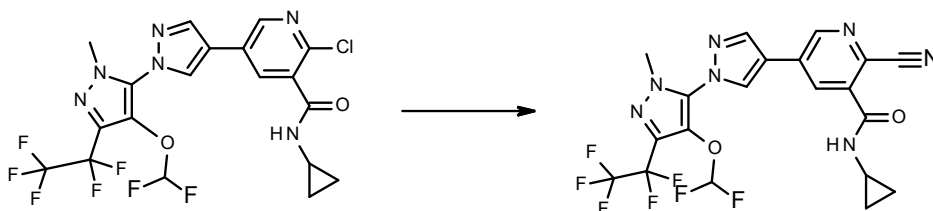
e) Preparación de 2-cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridin-3-carboxamida



A una solución de 2-cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridin-3-carboxamida (0.15 g, 0.28 mmol) en N,N-dimetilformamida se le añadió hidruro sódico (0.014 g, 0.36 mmol, dispersión al 60% en aceite mineral) a TA. La mezcla de reacción se agitó a TA durante 30 minutos seguido de la adición de yodometano (0.081 g, 0.57 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante una noche a TA. El producto se aisló por cromatografía ultrarrápida.

LC-MS (Método A): t_R = 1.08 min, m/z =541 [M+1].

Ejemplo 49: Preparación de 2-Ciano-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridin-3-carboxamida



Un tubo para microondas se cargó con 2-cloro-N-ciclopropil-5-[1-[4-(difluorometoxi)-2-metil-5-(1,1,2,2,2-pentafluoroetil)pirazol-3-il]pirazol-4-il]piridin-3-carboxamida (0.05, 0.095 mmol), cianuro de cinc (0.011 g, 0.095 mmol), polvo de cinc (1 mg, 0.011 mmol), 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno (2.1 mg, 0.0038 mmol), tris(dibencilidenoacetona)dipaladio(0) (1.8 mg, 0.0019 mmol) y N,N-dimetilacetamida seca (2.0 ml). La mezcla se purgó con argón, el tubo se selló y se calentó en el reactor para microondas a 140 °C durante 1 h. La mezcla de reacción en bruto se sometió a cromatografía ultrarrápida sobre sílice. El producto se descompuso sobre sílice dando como resultado un producto con la misma masa molecular.

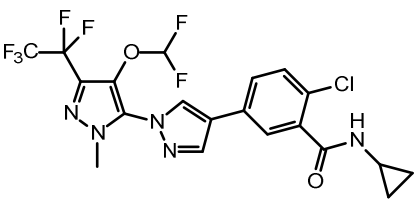
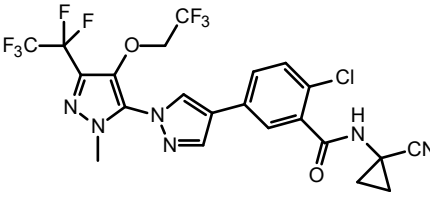
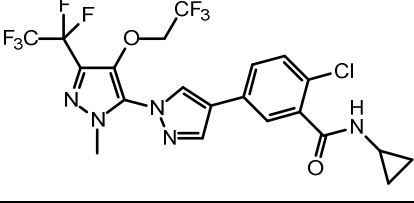
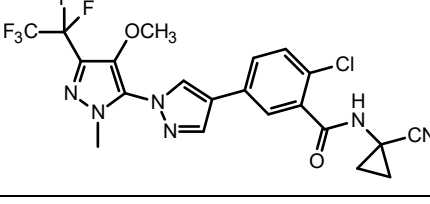
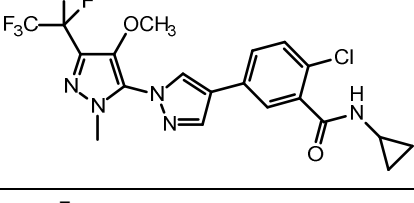
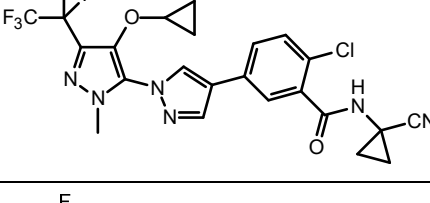
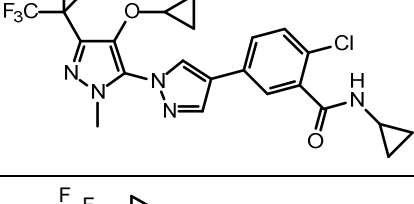
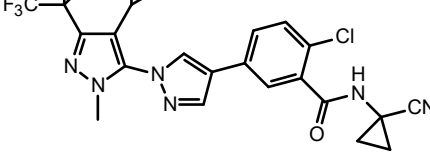
¹H RMN (400 Mhz, CDCl₃) δ ppm 1.05 – 1.15 (m, 4H), 2.82 (m, 1H), 3.97 (s, 3 H), 6.35 (t, J=72.8 Hz, 1H), 8.21 (s, 1H), 8.25 (d, J=1.8 Hz, 1H), 8.26 (s, 1H), 9.14 (d, J=2.2 Hz, 1H).

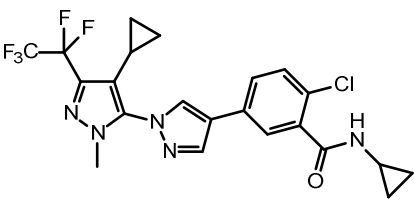
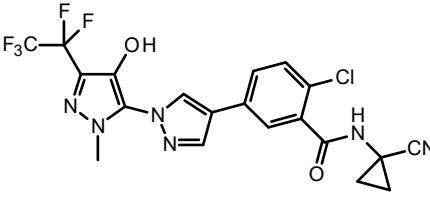
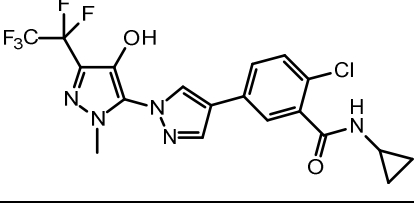
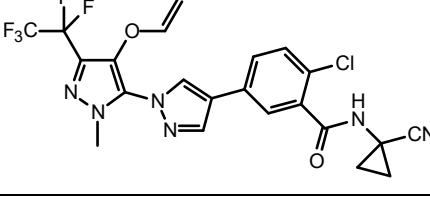
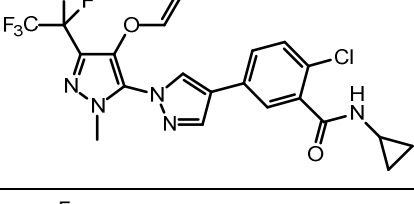
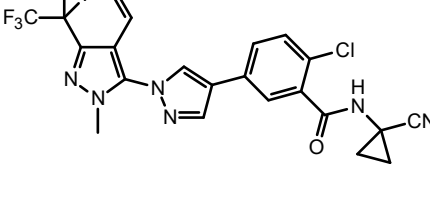
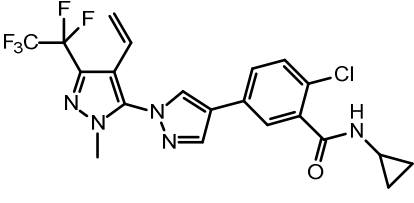
LC-MS (Método A): t_R = 1.02 min, m/z =516 [M-1], 518 [M+1].

Los siguientes compuestos que se habían caracterizado se prepararon de forma análoga a los Ejemplos 1, 2, 15, 16, 49, 54 y 64.

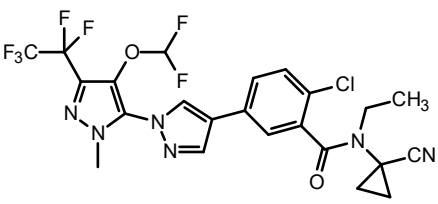
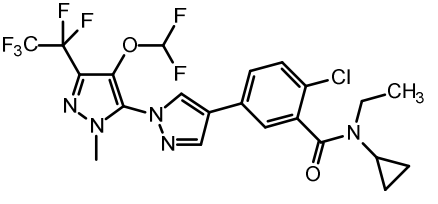
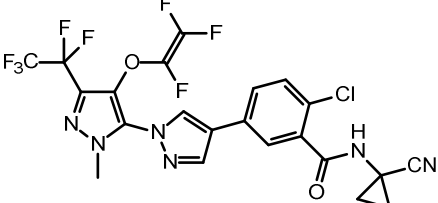
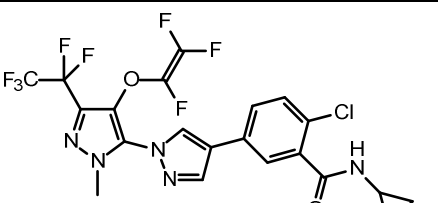
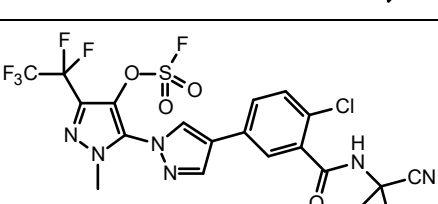
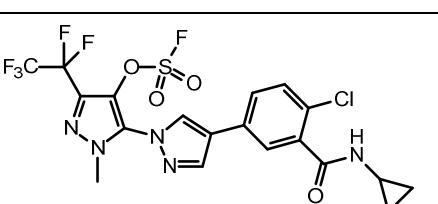
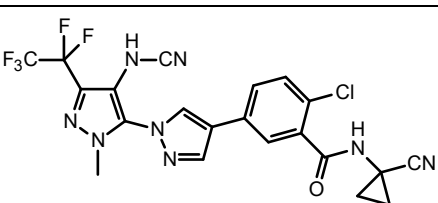
Tabla 1: Ejemplos de compuestos de fórmula (I):

	Estructura	¹ H-RMN (400 Mhz) LC MS (método)	Mp [°C]
1		(CDCl ₃) δ ppm: 1.41 - 1.46 (m, 2 H) 1.67 - 1.72 (m, 2 H) 3.93 (s, 3 H) 6.12 - 6.51 (m, 1 H) 7.46 (d, J=8.07 Hz, 1 H) 7.57 (dd, J=8.25, 2.38 Hz, 1 H) 7.96 (d, J=2.20 Hz, 1 H) 8.03 (s, 1 H) 8.12 (s, 1 H)	138-139

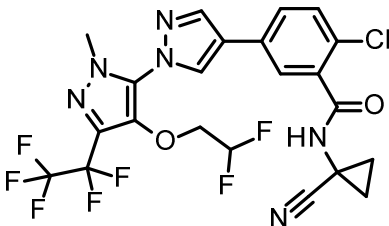
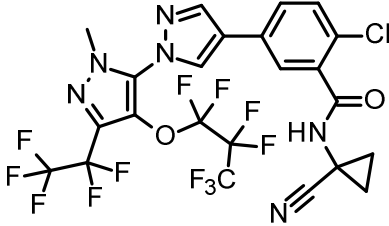
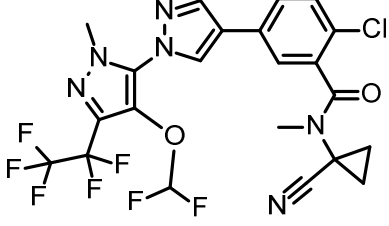
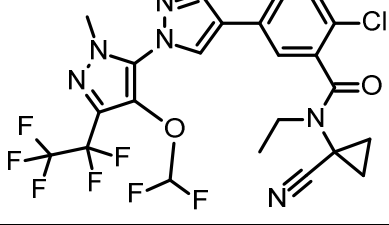
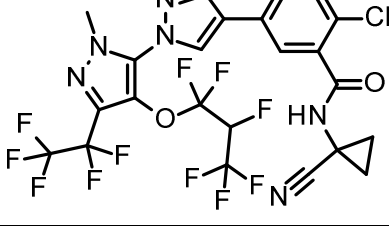
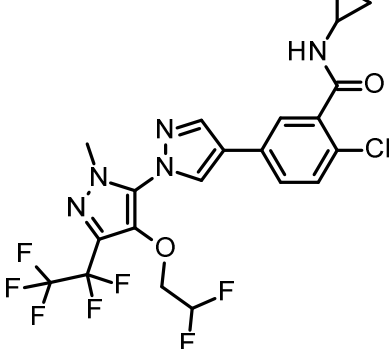
	Estructura	1H-RMN (400 Mhz) LC MS (método)	Mp [°C]
2		(CDCl ₃) δ ppm 0.56 - 0.63 (m, 2 H) 0.81 - 0.87 (m, 2 H) 2.88 (tq, J=7.08, 3.71 Hz, 1 H) 3.85 (s, 3 H) 6.02 - 6.46 (m, 2 H) 7.33 - 7.48 (m, 2 H) 7.75 - 7.96 (m, 2 H) 7.98 - 8.07 (m, 1 H).	
3 (no según la invención)		LC-MS (A): t _R = 1.09 min, m/z = 583/5 [M+1] ⁺	
4 (no según la invención)			
5 (no según la invención)			
6 (no según la invención)		LC-MS (B): t _R = 1.69 min, m/z = 490/2 [M+1] ⁺	
7 (no según la invención)			
8 (no según la invención)			
9 (no según la invención)		LC-MS (B): t _R = 1.79 min, m/z = 525/7 [M+1] ⁺	

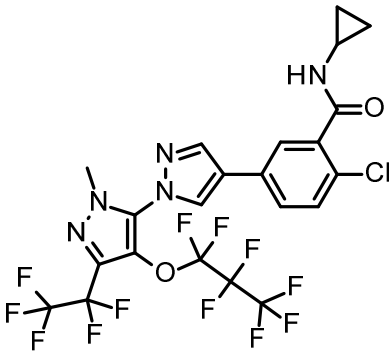
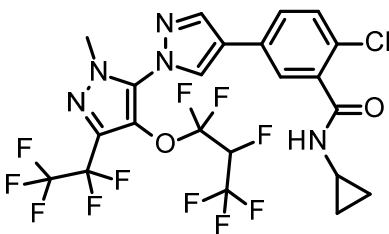
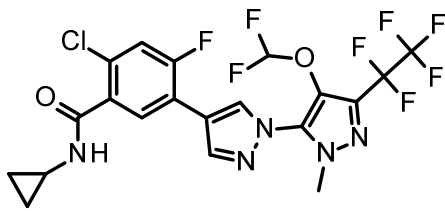
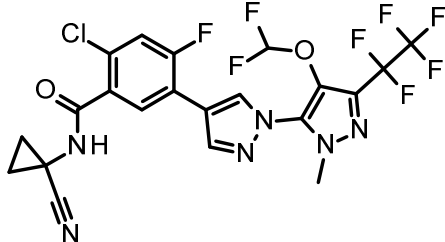
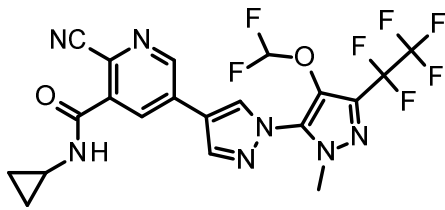
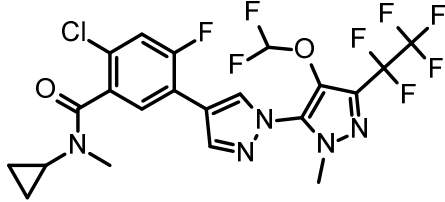
	Estructura	¹ H-RMN (400 Mhz) LC MS (método)	Mp [°C]
10 (no según la invención)			
11 (no según la invención)			
12 (no según la invención)			
13 (no según la invención)			
14 (no según la invención)			
15 (no según la invención)		(CDCl ₃) δ ppm 1.41 - 1.44 (m, 2 H) 1.68 - 1.72 (m, 2 H) 3.79 (s, 3 H) 4.92 (d, J=17.97 Hz, 1 H) 5.17 - 5.23 (m, 1 H) 6.49 (dd, J=17.79, 11.55 Hz, 1 H) 6.90 (s, 1 H) 7.45 (d, J=8.07 Hz, 1 H) 7.57 (dd, J=8.44, 2.20 Hz, 1 H) 7.90 (s, 1 H) 7.96 (d, J=2.20 Hz, 1 H) 8.14 (d, J=0.73 Hz, 1 H).	
16 (no según la invención)		(CDCl ₃) δ ppm 0.66 - 0.70 (m, 2 H) 0.89 - 0.94 (m, 2 H) 2.91 - 2.97 (m, 1 H) 3.78 (s, 3 H) 4.88 - 4.95 (m, 1 H) 5.19 (dd, J=11.55, 0.92 Hz, 1 H) 6.40 (s a, 1 H) 6.49 (dd, J=17.97, 11.37 Hz, 1 H) 7.41 - 7.45 (m, 1 H) 7.49 - 7.53 (m, 1 H) 7.87 (d, J=0.73 Hz, 2 H) 8.13 (d, J=0.73 Hz, 1 H).	

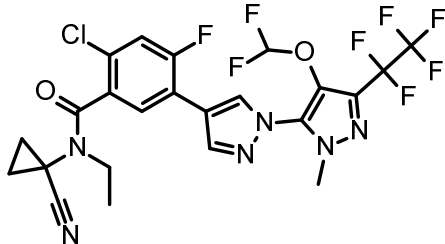
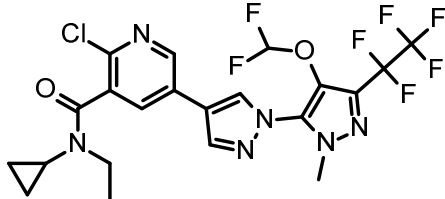
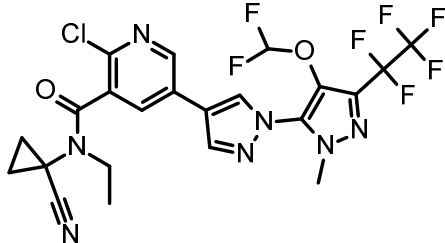
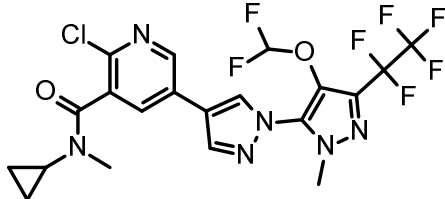
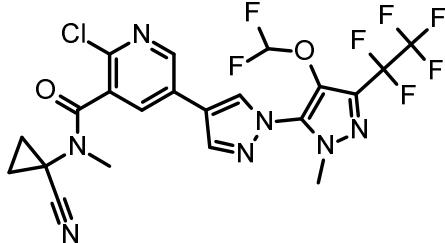
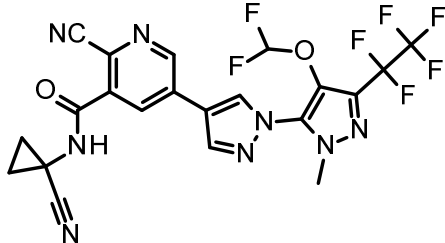
	Estructura	¹ H-RMN (400 Mhz) LC MS (método)	Mp [°C]
17 (no según la invención)		LC-MS (B): t _R = 1.75 min, m/z = 509/11 [M+1] ⁺	
18 (no según la invención)		LC-MS (B): t _R = 1.77 min, m/z = 484/6 [M+1] ⁺	
19 (no según la invención)			72-4
20 (no según la invención)			69-71
21		LC-MS (B): t _R = 1.64 min, m/z = 552/4 [M+1] ⁺	
22		LC-MS (B): t _R = 1.64 min, m/z = 527/9 [M+1] ⁺	
23			
24			

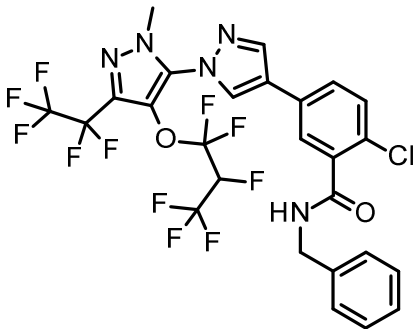
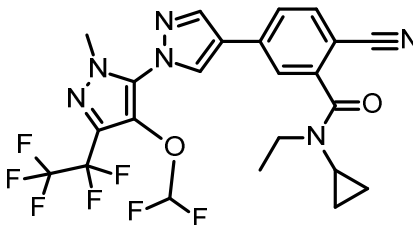
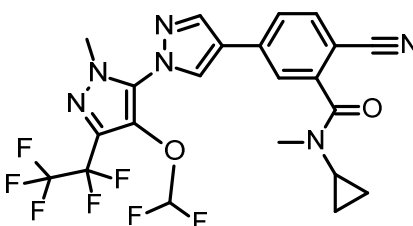
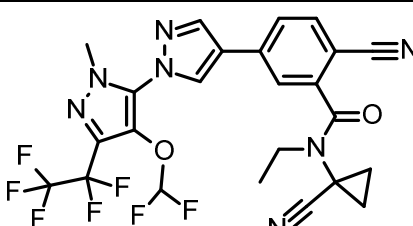
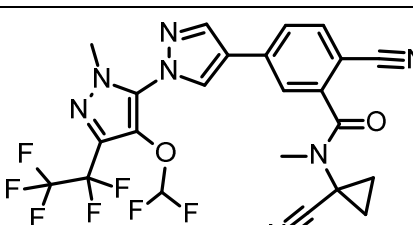
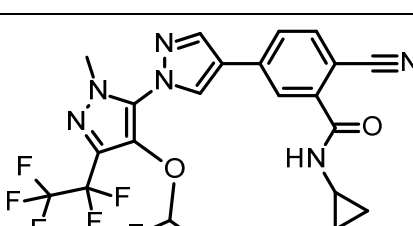
	Estructura	¹ H-RMN (400 Mhz) LC MS (método)	Mp [°C]
25			
26			
27 (no según la invención)			
28 (no según la invención)			
29 (no según la invención)			
30 (no según la invención)			
31 (no según la invención)			

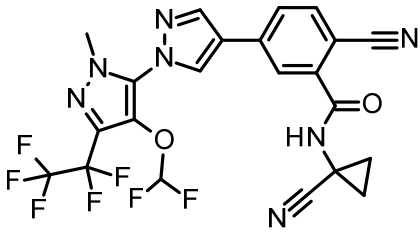
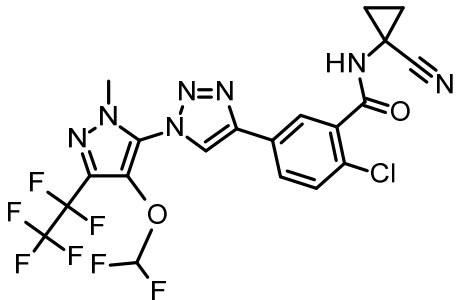
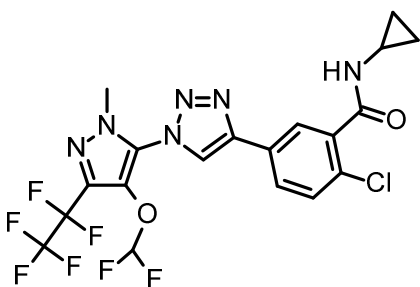
	Estructura	¹ H-RMN (400 Mhz) LC MS (método)	Mp [°C]
32 (no según la invención)			
33 (no según la invención)			95-7
34 (no según la invención)			72-4
35 (no según la invención)			102-4
36 (no según la invención)			104-6
37 (no según la invención)		LC-MS (B): t _R = 1.80 min, m/z = 601/03 [M+1] ⁺	
38 (no según la invención)		LC-MS (B): t _R = 1.77 min, m/z = 529/31 [M+1] ⁺	169-70

	Estructura	1H-RMN (400 Mhz) LC MS (método)	Mp [°C]
39 (no según la invención)		LC-MS (B): $t_R = 1.75$ min, $m/z = 565/7$ $[M+1]^+$	
40 (no según la invención)		LC-MS (B): $t_R = 2.07$ min, $m/z = 669/71$ $[M+1]^+$	
41		LC-MS (B): $t_R = 1.86$ min, $m/z = 565/7$ $[M+1]^+$	
42		LC-MS (B): $t_R = 1.92$ min, $m/z = 579/81$ $[M+1]^+$	
43 (no según la invención)		LC-MS (B): $t_R = 1.92$ min, $m/z = 651/3$ $[M+1]^+$	
44 (no según la invención)		LC-MS (B): $t_R = 1.76$ min, $m/z = 540/2$ $[M+1]^+$	

	Estructura	¹ H-RMN (400 Mhz) LC MS (método)	Mp [°C]
45 (no según la invención)		LC-MS (B): t _R = 2.11 min, m/z = 644/6 [M+1] ⁺	
46 (no según la invención)		LC-MS (B): t _R = 1.94 min, m/z = 626/8 [M+1] ⁺	
47		LC-MS (A): t _R = 1.13 min, m/z = 544 [M+1] ⁺ , 542 [M-1] ⁻	
48		LC-MS (A): t _R = 1.11 min, m/z = 569 [M+1] ⁺ , 567 [M-1] ⁻	
49		LC-MS (A): t _R = 1.01 min, m/z = 518 [M+1] ⁺ , 516 [M-1] ⁻	
50		LC-MS (A): t _R = 1.17 min, m/z = 558 [M+1] ⁺	

	Estructura	¹ H-RMN (400 Mhz) LC MS (método)	Mp [°C]
51		LC-MS (A): t _R = 1.17 min, m/z = 597 [M+1] ⁺	
52		LC-MS (A): t _R = 1.07 min, m/z = 566 [M+1] ⁺	
53		LC-MS (A): t _R = 1.09 min, m/z = 580 [M+1] ⁺	
54		LC-MS (A): t _R = 1.08 min, m/z = 541 [M+1] ⁺	
55		LC-MS (A): t _R = 1.12 min, m/z = 555 [M+1] ⁺ , 553 [M-1] ⁻	
56		LC-MS (A): t _R = 1.03 min, m/z = 543 [M+1] ⁺ , 541 [M-1] ⁻	

	Estructura	¹ H-RMN (400 Mhz) LC MS (método)	Mp [°C]
57 (no según la invención)		LC-MS (B): t _R = 2.09 min, m/z = 676/8 [M+1] ⁺	
58		LC-MS (A): t _R = 1.12 min, m/z = 545 [M+1] ⁺	
59		LC-MS (A): t _R = 1.08 min, m/z = 531 [M+1] ⁺	
60		LC-MS (A): t _R = 1.10 min, m/z = 570 [M+1] ⁺	
61		LC-MS (A): t _R = 1.07 min, m/z = 556 [M+1] ⁺	
62		LC-MS (A): t _R = 1.04 min, m/z = 517 [M+1] ⁺ , 516 [M-1] ⁻	

	Estructura	1H-RMN (400 Mhz) LC MS (método)	Mp [°C]
63		LC-MS (A): t _R = 1.03 min, m/z = 542 [M+1] ⁺ , 540 [M-1] ⁻	
64		LC-MS (A): t _R = 1.05 min, m/z = 552 [M+1] ⁺ , 550 [M-1] ⁻	
65		LC-MS (A): t _R = 1.06 min, m/z = 527 [M+1]	

Ejemplos de formulación (% = por ciento en peso):

Ejemplo F1: Concentrados de emulsión

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

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

Ejemplo F2: Soluciones

	a)	b)	c)	d)
Componente activo	80 %	10 %	5 %	95 %
Étilenglicol monometil éter	20 %	-	-	-
Polietilenglicol PM 400	-	70 %	-	-
N-Metilpirrolid-2-ona	-	20 %	-	-
Aceite de coco epoxidado	-	-	1 %	5 %
Éter de petróleo (intervalo de ebullición: 160-190 °)	-	-	94 %	-

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

Ejemplo F3: Gránulos

	a)	b)	c)	d)
Componente activo	5 %	10 %	8 %	21 %
Caolín	94 %	-	79 %	54 %
Sílice altamente dispersa	1 %	-	13 %	7 %
Atapulgita	-	90 %	-	18 %

Se disuelve el componente activo en diclorometano, se pulveriza la solución sobre el/los portador(es) y posteriormente se evapora el disolvente a vacío.

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

- 5 Se obtienen polvos listos para usar mezclando íntimamente los portadores y el componente activo.

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

- 10 Se mezcla el componente activo con los aditivos y se muele meticulosamente la mezcla en un molino adecuado. Esto proporciona polvos humectables que pueden diluirse con agua para proporcionar suspensiones de cualquier concentración deseada.

Ejemplo F6: Gránulos extrusores

Componente activo	10 %
Lignosulfonato de sodio	2 %
Carboximetilcelulosa	1 %
Caolín	87 %

- 15 Se mezcla el componente activo con los aditivos y se muele la mezcla, se humedece con agua, se extruye, se granula y se seca en una corriente de aire.

Ejemplo F7: Gránulos recubiertos

Componente activo	3 %
Polietilenglicol (PM 200)	3 %
Caolín	94 %

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

Ejemplo F8: Concentrado de suspensión

Componente activo	40 %
Etilenglicol	10 %
Nonilfenoxipolietilenglicol éter (15 mol de EO)	6 %
Lignosulfonato de sodio	10 %
Carboximetilcelulosa	1 %
Disolución acuosa de formaldehído al 37 %	0.2 %
Aceite de silicona (emulsión acuosa al 75 %)	0.8 %
Agua	32 %

- 25 Se mezcla el componente activo finamente molido íntimamente con los aditivos. Se pueden preparar suspensiones de cualquier concentración deseada a partir de este concentrado en suspensión resultante diluyendo con agua.

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

Se mezcla la combinación exhaustivamente con los adyuvantes y se muele la mezcla exhaustivamente en un molino adecuado, proporcionando polvos que pueden usarse directamente para el tratamiento de semillas.

Ejemplo F10: Concentrado emulsionable

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

- 5 Pueden obtenerse emulsiones de cualquier dilución requerida, que pueden usarse en la protección de plantas, a partir de este concentrado mediante dilución con agua.

Ejemplo F11: Concentrado fluido para el tratamiento de semillas

componentes activos	40 %
propilenglicol	5 %
copolímero de butanol PO/EO	2 %
Tristirenefenol con 10-20 moles de EO	2 %
1,2-bencisotiazolin-3-ona (en forma de una disolución 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 %

- 10 Se mezcla íntimamente la combinación finamente molida con los adyuvantes, dando un concentrado de suspensión a partir del cual pueden obtenerse suspensiones de cualquier dilución deseada mediante dilución con agua. Usando tales diluciones, pueden tratarse tanto plantas vivas como material de propagación vegetal y pueden protegerse contra la infestación por parte de microorganismos mediante pulverización, vertido o inmersión.

- 15 La actividad de las composiciones según la invención puede ampliarse considerablemente y adaptarse a las circunstancias predominantes mediante la adición de otros componentes activos como insecticida, acaricida y/o fungicida. Las mezclas de los compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 con otros componentes activos como insecticida, acaricida y/o fungicida también pueden tener ventajas sorprendentes adicionales que también pueden describirse, en un sentido más amplio, como actividad sinérgica. Por ejemplo, una mejor tolerancia por parte de las plantas, una menor fitotoxicidad, la posibilidad de controlar los insectos en las diferentes etapas de su desarrollo, o un mejor comportamiento durante su producción, por ejemplo, durante la molienda o la mezcla, durante su almacenamiento o durante su uso.

- 20 Las adiciones adecuadas a componentes activos de la presente son, por ejemplo, representativos de las siguientes clases de componentes activos: compuestos orgánicos de fósforo, derivados de nitrofenol, tioureas, hormonas juveniles, formamidinas, derivados de benzofenona, ureas, derivados de pirrol, carbamatos, piretroides, hidrocarburos clorados, acilureas, derivados de piridilmetilnamino, macrólidos, neonicotinoides y preparados de *Bacillus thuringiensis*.

- 25 Se prefieren las siguientes mezclas de los compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 con componentes activos (la abreviatura "TX" significa "un compuesto seleccionado de los compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25, preferiblemente un compuesto de la tabla 1):

- 35 un adyuvante seleccionado del grupo de sustancias que consiste en aceites de petróleo (nombre alternativo) (628) + TX,

- un acaricida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 1,1-bis(4-clorofenil)-2-etoxietanol (nombre según la IUPAC) (910) + TX, bencenosulfonato de 2,4-diclorofenilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1059) + TX, 2-fluoro-N-metil-N-1-naftilacetamida (nombre según la IUPAC) (1295) + TX, sulfona 4-clorofenil fenilica (nombre según la IUPAC) (981) + TX, abamectina (1) + TX, acequinocilo (3) + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, amiditió (870) + TX, amidoftumet [CCN] + TX, amidotioato (872) + TX, amitón (875) + TX, hidrogenooxalato de amitón (875) + TX, amitraz (24) + TX, aramita (881) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, AVI 382 (código de compuesto) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX, azinfós-etilo (44) + TX, azinfós-metilo (45) + TX, azobenceno (nombre según la IUPAC) (888) + TX, azociclotina (46) + TX, azotoato (889) + TX, benomilo (62) + TX, benoxafós (nombre alternativo) [CCN] + TX, benzoximato (71) + TX, benzoato de bencilo (nombre según 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, buprofezina (99) + TX, butocarboxim (103) + TX, butoxicarboxim (104) + TX, butilpiridabeno (nombre alternativo) + TX, polisulfuro de calcio (nombre según 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 (n.º de CAS Reg.: 400882-07-7) + TX, cihalotrina (196) + TX, cihexatina (199) + TX, cipermetrina (201) + TX, DCPM (1032) + TX, DDT (219) + TX, demefión (1037) + TX, demefión-O (1037) + TX, demefión-S (1037) + TX, demetón (1038) + TX, demetón-metilo (224) + TX, demetón-O (1038) + TX, demetón-O-metilo (224) + TX, demetón-S (1038) + TX, demetón-S-metilo (224) + TX, demetón-S-metilsulfón (1039) + TX, diafentiurón (226) + TX, dialifós (1042) + TX, diazinona (227) + TX, diclofluanida (230) + TX, diclorvós (236) + TX, diclifós (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, dinobutol (269) + TX, dinocap (270) + TX, dinocap-4 [CCN] + TX, dinocap-6 [CCN] + TX, dinocetón (1090) + TX, dinopentón (1092) + TX, dinosulfón (1097) + TX, dinoterbón (1098) + TX, dioxatión (1102) + TX, difenilsulfona (nombre según 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, etiún (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, fluazurón (1166) + TX, flubencimina (1167) + TX, flucicloxurón (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenitilo (1169) + TX, flufenoxurón (370) + TX, flumetrina (372) + TX, fluorbensida (1174) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + TX, formetanato (405) + TX, clorhidrato de formetanato (405) + TX, formotión (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, gamma-HCH (430) + TX, gliodina (1205) + TX, halfenprox (424) + TX, heptenofós (432) + TX, ciclopropanocarboxilato de hexadecilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1216) + TX, hexitiazox (441) + TX, yodometano (nombre según la IUPAC) (542) + TX, isocarbofós (nombre alternativo) (473) + TX, O-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre según 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 milbemectina (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, fosfamidón (639) + TX, foxim (642) + TX, pirimidifeno (652) + TX, policloroterpenos (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, espiroclorfenol (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 que consiste en betoxazina [CCN] + TX, diocetanoato de cobre (nombre según 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 según la IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestaño (nombre según la IUPAC) (347) + TX, un antihelmíntico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en abamectina (1) + TX, crufomato (1011) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, oxima de milbemectina

- (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 que consiste en cloralosa (127) + TX, endrina (1122) + TX, fentiión (346) + TX, piridin-4-amina (nombre según la IUPAC) (23) y estircnina (745) + TX,
- 5 un bactericida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 1-hidroxi-1*H*-piridin-2-tiona (nombre según la IUPAC) (1222) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)bencenosulfonamida (nombre según la IUPAC) (748) + TX, sulfato de 8-hidroxiquinolina (446) + TX, bronopol (97) + TX, dioctanoato de cobre (nombre según la IUPAC) (170) + TX, hidróxido de cobre (nombre según la IUPAC) (169) + TX, cresol [CCN] + TX, diclorofeno (232) + TX, dipiritiona (1105) + TX, dodicina (1112) + TX, fenaminosulf (1144) + TX, formaldehído (404) + TX, hidrargafeno (nombre
- 10 alternativo) [CCN] + TX, kasugamicina (483) + TX, clorhidrato de kasugamicina hidratada (483) + TX, bis(dimetilditiocarbamato) de níquel (nombre según la IUPAC) (1308) + TX, nitrapirina (580) + TX, octilina (590) + TX, ácido oxolínico (606) + TX, oxitetraciclina (611) + TX, hidroxiquinolinsulfato de potasio (446) + TX, probenazol (658) + TX, estreptomina (744) + TX, sesquisulfato de estreptomina (744) + TX, tecloftalam (766) + TX, y tiomersal (nombre alternativo) [CCN] + TX,
- 15 un agente biológico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en *Adoxophyes orana* GV (nombre alternativo) (12) + TX, *Agrobacterium radiobacter* (nombre alternativo) (13) + TX, *Amblyseius* spp. (nombre alternativo) (19) + TX, *Anagrapta falcifera* NPV (nombre alternativo) (28) + TX, *Anagrus atomus* (nombre alternativo) (29) + TX, *Aphelinus abdominalis* (nombre alternativo) (33) + TX, *Aphidius colemani* (nombre alternativo) (34) + TX, *Afidolates 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
- 20 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,
- 25 *Phytoseiulus persimilis* (nombre alternativo) (644) + TX, virus de la polihedrosis nuclear multicapsidico 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
- 30 alternativo) (844) y *Verticillium lecanii* (nombre alternativo) (848) + TX, un esterilizante de la tierra seleccionado del grupo de sustancias que consiste en yodometano (nombre según la IUPAC) (542) y bromuro de metilo (537) + TX,
- 35 un quimioesterilizante seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 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,
- 40 una feromona de insecto seleccionada del grupo de sustancias que consiste en acetato de (*E*)-dec-5-en-1-ilo con (*E*)-dec-5-en-1-ol (nombre según la IUPAC) (222) + TX, acetato de (*E*)-tridec-4-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (829) + TX, (*E*)-6-metilhept-2-en-4-ol (nombre según la IUPAC) (541) + TX, acetato de (*E,Z*)-tetradeca-4,10-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (779) + TX, acetato de (*Z*)-dodec-7-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (285) + TX, (*Z*)-hexadec-11-enal (nombre según la IUPAC) (436) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-11-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (437) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-13-en-11-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (438) + TX, (*Z*)-icos-13-en-10-ona (nombre según la IUPAC) (448) + TX, (*Z*)-tetradec-7-en-1-ol (nombre según la IUPAC) (782) + TX, (*Z*)-tetradec-9-en-1-ol (nombre según la IUPAC) (783) + TX, acetato de (*Z*)-tetradec-9-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (784) + TX, acetato de (*7E,9Z*)-dodeca-7,9-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (283) + TX, acetato de (*9Z,11E*)-tetradeca-9,11-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (780) + TX, acetato de (*9Z,12E*)-tetradeca-9,12-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (781) + TX, 14-metiloctadec-1-eno (nombre según la IUPAC) (545) + TX, 4-metilnonan-5-ol con 4-metilnonan-5-ona (nombre según la IUPAC) (544) + TX, alfa-multistriatina (nombre alternativo) [CCN] + TX, brevicomina (nombre alternativo) [CCN] + TX, codlelure (nombre alternativo) [CCN] + TX, codlemona (nombre
- 45 alternativo) (167) + TX, cuclure (nombre alternativo) (179) + TX, disparture (277) + TX, acetato de dodec-8-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (286) + TX, acetato de dodec-9-en-1-ilo (nombre según la IUPAC) (287) + TX, dodeca-8 + TX, acetato de 10-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (284) + TX, dominicalure (nombre alternativo) [CCN] + TX, 4-metiloctanoato de etilo (nombre según la IUPAC) (317) + TX, eugenol (nombre alternativo) [CCN] + TX,
- 50
- 55
- 60
- 65

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 según la IUPAC) (588) + TX, acetato de octadeca-3,13-dien-1-ilo (nombre según la IUPAC) (589) + TX, orfralure (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 según 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 que consiste en 2-(octiltio)etanol (nombre según la IUPAC) (591) + TX, butopironoxilo (933) + TX, butoxi(polipropilenglicol) (936) + TX, adipato de dibutilo (nombre según la IUPAC) (1046) + TX, ftalato de dibutilo (1047) + TX, succinato de dibutilo (nombre según la IUPAC) (1048) + TX, dietiltoluamida [CCN] + TX, carbato de dimetilo [CCN] + TX, ftalato de dimetilo [CCN] + TX, etilhexanodiol (1137) + TX, hexamida [CCN] + TX, metoquina-butilo (1276) + TX, metilneodecanamida [CCN] + TX, oxamato [CCN] y picaridina [CCN] + TX,

un insecticida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 1-dicloro-1-nitroetano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1058) + TX, 1,1-dicloro-2,2-bis(4-etilfenil)etano (nombre según la IUPAC) (1056), + TX, 1,2-dicloropropano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (nombre según la IUPAC) (1063) + TX, 1-bromo-2-cloroetano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (916) + TX, acetato de 2,2,2-tricloro-1-(3,4-diclorofenil)etilo (nombre según la IUPAC) (1451) + TX, metilfosfato de 2,2-diclorovinilo y 2-etilsulfinitilo (nombre según la IUPAC) (1066) + TX, dimetilcarbamato de 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenilo (nombre según la IUPAC/ Chemical Abstracts) (1109) + TX, tiocianato de 2-(2-butoxi)etilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (935) + TX, metilcarbamato de 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)fenilo (nombre según la IUPAC/ Chemical Abstracts) (1084) + TX, 2-(4-cloro-3,5-xiloxi)etanol (nombre según la IUPAC) (986) + TX, fosfato dietílico de 2-clorovinilo (nombre según la IUPAC) (984) + TX, 2-imidazolidona (nombre según la IUPAC) (1225) + TX, 2-isovalerilindan-1,3-diona (nombre según la IUPAC) (1246) + TX, metilcarbamato de 2-metil(prop-2-inil)aminofenilo (nombre según la IUPAC) (1284) + TX, laurato de 2-tiocianatoetilo (nombre según la IUPAC) (1433) + TX, 3-bromo-1-cloroprop-1-eno (nombre según la IUPAC) (917) + TX, dimetilcarbamato de 3-metil-1-fenilpirazol-5-ilo (nombre según la IUPAC) (1283) + TX, metilcarbamato de 4-metil(prop-2-inil)amino-3,5-xililo (nombre según la IUPAC) (1285) + TX, dimetilcarbamato de 5,5-dimetil-3-oxociclohex-1-enilo (nombre según la IUPAC) (1085) + TX, abamectina (1) + TX, acefato (2) + TX, acetamidipir (4) + TX, acetión (nombre alternativo) [CCN] + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, acrilonitrilo (nombre según la IUPAC) (861) + TX, alanicarb (15) + TX, aldlicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, aldrina (864) + TX, aletrina (17) + TX, alosamidina (nombre alternativo) [CCN] + TX, alixicarb (866) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, alfa-ecdisona (nombre alternativo) [CCN] + TX, fosfuro de aluminio (640) + TX, amiditió (870) + TX, amidotiato (872) + TX, aminocarb (873) + TX, amitón (875) + TX, hidrogenooxalato de amitón (875) + TX, amitraz (24) + TX, anabasina (877) + TX, atidatió (883) + TX, AVI 382 (código de compuesto) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX, azadiractina (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 según la IUPAC/Chemical Abstracts) (892) + TX, bartrina [CCN] + TX, Bayer 22/190 (código de desarrollo) (893) + TX, Bayer 22408 (código de desarrollo) (894) + TX, bendiocarb (58) + TX, benfuracarb (60) + TX, bensultap (66) + TX, beta-ciiflutrina (194) + TX, beta-cipermetrina (203) + TX, bifentrina (76) + TX, bioaletrina (78) + TX, isómero S-ciclopentenílico de la bioaletrina (nombre alternativo) (79) + TX, bioetanometrina [CCN] + TX, biopermetrina (908) + TX, biorresmetrina (80) + TX, éter bis(2-cloroetilico) (nombre según 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 según la IUPAC) (111) + TX, camfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbarilo (115) + TX, carbofurano (118) + TX, disulfuro de carbono (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (945) + TX, tetracloruro de carbono (nombre según la IUPAC) (946) + TX, carbofenotió (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, cloclitrina (nombre alternativo) + TX, cloetocarb (999) + TX, closantel (nombre alternativo) [CCN] + TX, clotianidina (165) + TX, acetoarsenito 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, *d*-limoneno (nombre alternativo) [CCN] + TX, *d*-tetrametrina (nombre alternativo) (788) + TX, DAEP (1031) + TX, dazomet (216) + TX, DDT (219) + TX, decarbofurano (1034) + TX, 5 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, diclofentión (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 según 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, 15 dioxatión (1102) + TX, disulfotón (278) + TX, diticofós (1108) + TX, DNOC (282) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, DSP (1115) + TX, ecdisterona (nombre alternativo) [CCN] + TX, El 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, 20 etafós (nombre alternativo) [CCN] + TX, etiofencarb (308) + TX, etiión (309) + TX, etiprol (310) + TX, etoato-metilo (1134) + TX, etopofós (312) + TX, formiato de etilo (nombre según 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, fenazaflor (1147) + TX, fenclorfós (1148) + TX, fenetacarb (1149) + TX, fenflutrina (1150) + TX, fenitrotión (335) + TX, fenobucarb (336) + TX, fenoxacrim (1153) + TX, fenoxicarb (340) + TX, fenpiritrina (1155) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fempirad (nombre alternativo) + TX, fensulfotión (1158) + TX, fentión (346) + TX, fentión-etilo [CCN] + TX, fenvalerato (349) + TX, fipronilo (354) + TX, flonicamida (358) + TX, flubendiamida (N.º de Reg. CAS.: 272451-65-7) + TX, flucofurón (1168) + TX, flucicloxurón (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, 30 fluenetilo (1169) + TX, flufenimerim [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, 35 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, imiprotrina (460) + TX, indoxacarb (465) + TX, yodometano (nombre según la IUPAC) (542) + TX, IPSP (1229) + TX, isazofós (1231) + TX, isobenzán (1232) + TX, isocarbofós (nombre alternativo) (473) + TX, isodrina (1235) + TX, isofenós (1236) + TX, isolano (1237) + TX, isoprocab (472) + TX, *O*-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo (nombre según 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, litidatión (1253) + TX, metilcarbamato de *m*-cumenilo (nombre según la IUPAC) (1014) + TX, fosfuro de magnesio (nombre según 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, mesulfenós (1263) + TX, metaflumizona (CCN) + TX, metam (519) + TX, metam-potasio (nombre alternativo) (519) + TX, 50 metam-sodio (519) + TX, metacrifós (1266) + TX, metamidofós (527) + TX, fluoruro de metanosulfonilo (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1268) + TX, metidatión (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, metoxifenoza (535) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, isotiocianato de metilo (543) + TX, metilcloroformo (nombre alternativo) [CCN] + TX, cloruro de metileno [CCN] + TX, 55 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 según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1303) + TX, NC-170 (código de desarrollo) (1306) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, 60 nicotina (578) + TX, sulfato de nicotina (578) + TX, nifluridida (1309) + TX, nitenpiram (579) + TX, nitiazina (1311) + TX, nitrilcarb (1313) + TX, complejo de nitrilcarb 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 según la IUPAC) (1057) + TX, fosforotioato de *O*,*O*-dietilo y *O*-4-metil-2-oxo-2*H*-cromen-7-ilo (nombre según la IUPAC) (1074) + TX, fosforotioato de *O*,*O*-dietilo y *O*-6-metil-2-propilpirimidin-4-ilo (nombre según la IUPAC) (1075) + TX, 65 ditiopirofosfato de *O*,*O*,*O*,*O*-tetrapropilo (nombre según la IUPAC) (1424) + TX, ácido oleico (nombre según 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 según 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, fosadona (637) + TX, fosfolán (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosniclor (1339) + TX, fosfamidón (639) + TX, fosfina (nombre según la IUPAC) (640) + TX, foxim (642) + TX, foxim-metilo (1340) + TX, pirimetafós (1344) + TX, pirimicarb (651) + TX, pirimifós-etilo (1345) + TX, pirimifós-metilo (652) + TX, isómeros de policlorodidiclopentadieno (nombre según la IUPAC) (1346) + TX, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + TX, arsenito de potasio [CCN] + TX, tiocianato de potasio [CCN] + TX, praletrina (655) + TX, precoceno I (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, protrifenbuto [CCN] + TX, pimetrozina (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, piridalilo (700) + TX, piridafentión (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, piriproxifeno (708) + TX, cuasia (nombre alternativo) [CCN] + TX, quinalfós (711) + TX, quinalfós-metilo (1376) + TX, quintonión (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 según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1399) + TX, hexafluorosilicato de sodio (1400) + TX, pentaclorofenóxido de sodio (623) + TX, selenato de sodio (nombre según la IUPAC) (1401) + TX, tiocianato de sodio [CCN] + TX, sofamida (1402) + TX, espinosad (737) + TX, espiromesifeno (739) + TX, espirotetramat (CCN) + TX, sulcofurón (746) + TX, sulcofurón-sodio (746) + TX, 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, hidrogenooxalato 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, xililcarb (854) + TX, YI-5302 (código de compuesto) + TX, zeta-cipermetrina (205) + TX, zetametrina (nombre alternativo) + TX, fosforo de zinc (640) + TX, zolapofós (1469) + TX, 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 (dado a conocer en el documento WO 2012/092115) + TX,
- un molusquicida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en óxido de bis(tributilestaño) (nombre según 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 según la IUPAC) (352) + TX, metaldehído (518) + TX, metiocarb (530) + TX, niclosamida (576) + TX, niclosamida-olamina (576) + TX, pentaclorofenol (623) + TX, pentaclorofenóxido de sodio (623) + TX, tazimcarb (1412) + TX, tiodicarb (799) + TX, óxido de tributilestaño (913) + TX, trifenmorf (1454) + TX, trimetacarb (840) + TX, acetato de trifenilestaño (nombre según la IUPAC) (347) + TX, hidróxido de trifenilestaño (nombre según la IUPAC) (347) + TX, piriprol [394730-71-3] + TX,
- un nematocida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en AKD-3088 (código de compuesto) + TX, 1,2-dibromo-3-cloropropano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1045) + TX, 1,2-dicloropropano (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (nombre según la IUPAC) (1063) + TX, 1,3-dicloropropeno (233) + TX, 1,1-dióxido de 3,4-diclorotetrahidrotiofeno (nombre según la IUPAC/Chemical Abstracts) (1065) + TX, 3-(4-clorofenil)-5-metilrodanina (nombre según la IUPAC) (980) + TX, ácido 5-metil-6-tioxo-1,3,5-tiadiazinan-3-ilacético (nombre según la IUPAC) (1286) + TX, 6-isopentenilaminopurina (nombre alternativo) (210) + TX, abamectina (1) + TX, acetoprol [CCN] + TX, alanicarb (15) + TX, aldnicarb (16) + TX, aldnicarb (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, etoprofós (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 según 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 según 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 que consiste en etilxantato potásico [CCN] y nitrapirina (580) + TX, un activador vegetal seleccionado del grupo de sustancias que consiste en acibenzolar (6) + TX, acibenzolar-S-metilo (6) + TX, probenazol (658) y extracto de *Reynoutria sachalinensis* (nombre alternativo) (720) + TX, un rodenticida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 2-isovalerilindan-1,3-diona (nombre según la IUPAC) (1246) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)benzenosulfonamida (nombre según la IUPAC) (748) + TX, alfa-clorohidrina [CCN] + TX, fosfuro de aluminio (640) + TX, antu (880) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, carbonato de bario (891) + TX, bistiosemi (912) + TX, brodifacoum (89) + TX, bromadiolona (91) + TX, brometalina (92) + TX, cianuro de calcio (444) + TX, cloralosa (127) + TX, clorofacina (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, difacina (273) + TX, ergocalciferol (301) + TX, flocoumafeno (357) + TX, fluoroacetamida (379) + TX, flupropadina (1183) + TX, clorhidrato de flupropadina (1183) + TX, gamma-HCH (430) + TX, HCH (430) + TX, cianuro de hidrógeno (444) + TX, yodometano (nombre según la IUPAC) (542) + TX, lindano (430) + TX, fosfuro de magnesio (nombre según la IUPAC) (640) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, norbormida (1318) + TX, fosacetim (1336) + TX, fosfina (nombre según la IUPAC) (640) + TX, fósforo [CCN] + TX, pindona (1341) + TX, arsenito de potasio [CCN] + TX, pirinurón (1371) + TX, escilirrosida (1390) + TX, arsenito de sodio [CCN] + TX, cianuro de sodio (444) + TX, fluoroacetato de sodio (735) + TX, estricnina (745) + TX, sulfato de talio [CCN] + TX, warfarina (851) y fosfuro de zinc (640) + TX, un compuesto sinérgico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en piperonilato de 2-(2-butoxi)etilo (nombre según la IUPAC) (934) + TX, 5-(1,3-benzodioxol-5-il)-3-hexilciclohex-2-enona (nombre según la IUPAC) (903) + TX, farnesol con nerolidol (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 que consiste en 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 según 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 que consiste en imanina (nombre alternativo) [CCN] y ribavirina (nombre alternativo) [CCN] + TX, un protector de lesiones seleccionado del grupo de sustancias que consiste en óxido de mercurio (512) + TX, octilina (590) y tiofanato-metilo (802) + TX, y compuestos biológicamente activos seleccionados del grupo que consiste en azaconazol (60207-31-0) + TX, bitercanol [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, protioconazol [178928-70-6] + TX, pirifenox [88283-41-4] + TX, procloraz [67747-09-5] + TX, propiconazol [60207-90-1] + TX, simeconazol [149508-90-7] + TX, tebuconazol [107534-96-3] + TX, tetraconazol [112281-77-3] + TX, triadimefón [43121-43-3] + TX, triadimenol [55219-65-3] + TX, triflumizol [99387-89-0] + TX, triticonazol [131983-72-7] + TX, ancimidol [12771-68-5] + TX, fenarimol [60168-88-9] + TX, nuarimol [63284-71-9] + TX, bupirimato [41483-43-6] + TX, dimetirimol [5221-53-4] + TX, etirimol [23947-60-6] + TX, dodemorf [1593-77-7] + TX, fenpropidina [67306-00-7] + TX, fenpropimorf [67564-91-4] + TX, espiroxamina [118134-30-8] + TX, tridemorf [81412-43-3] + TX, ciprodinilo [121552-61-2] + TX, mepanipirim [110235-47-7] + TX, pirimetanilo [53112-28-0] + TX, fenciclonilo [74738-17-3] + TX, fludioxonilo [131341-86-1] + TX, benalaxilo [71626-11-4] + TX, furalaxilo [57646-30-7] + TX, metalaxilo [57837-19-1] + TX, R-metalaxilo [70630-17-0] + TX, ofurace [58810-48-3] + TX, oxadixilo [77732-09-3] + TX, benomilo [17804-35-2] + TX, carbendazim [10605-21-7] + TX, debacarb [62732-91-6] + TX, fuberidazol [3878-19-1] + TX, tiabendazol [148-79-8] + TX, clozolinato [84332-86-5] + TX, diclozolina [24201-58-9] + TX, iprodiona [36734-19-7] + TX, miclozolina [54864-61-8] + TX, procimidona [32809-16-8] + TX,

vinclozolina [50471-44-8] + TX, 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, tifulzamida [130000-40-7] + TX, guazatina [108173-90-6] + TX, dodina [2439-10-3] [112-65-2] (base libre) + TX, iminoctadina [13516-27-3] + TX, azoxistrobina [131860-33-8] + TX, dimoxistrobina [149961-52-4] + TX, enestroburina {Proc. BCPC, 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, tolifluanid [731-27-1] + TX, caldo bordelés [8011-63-0] + TX, hidróxido de cobre [20427-59-2] + TX, oxiclóruro 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, nitrofenol-isopropilo [10552-74-6] + TX, edifenfós [17109-49-8] + TX, iprobenfós [26087-47-8] + TX, isoprotiolo [50512-35-1] + TX, fosdifeno [36519-00-3] + TX, pirazofós [13457-18-6] + TX, tolclofós-metilo [57018-04-9] + TX, acibenzolar-S-metilo [135158-54-2] + TX, anilazina [101-05-3] + TX, bentiavalicarb [413615-35-7] + TX, blasticidina-S [2079-00-7] + TX, quinometionato [2439-01-2] + TX, cloroneb [2675-77-6] + TX, clorotalonilo [1897-45-6] + TX, ciflufenamida [180409-60-3] + TX, cimoxanilo [57966-95-7] + TX, diclona [117-80-6] + TX, diclocimet [139920-32-4] + TX, diclomezina [62865-36-5] + TX, diclorán [99-30-9] + TX, dietofencarb [87130-20-9] + TX, dimetomorf [110488-70-5] + TX, SYP-LI90 (Flumorf) [211867-47-9] + TX, ditián [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, flupicolid [239110-15-7] + TX, flusulfamida [106917-52-6] + TX, fenhexamida [126833-17-8] + TX, fosetil-aluminio [39148-24-8] + TX, himexazol [10004-44-1] + TX, iprovalicarb [140923-17-7] + TX, IKF-916 (Ciazofamid) [120116-88-3] + TX, kasugamicina [6980-18-3] + TX, metasulfocarb [66952-49-6] + TX, metrafenona [220899-03-6] + TX, pencicurón [66063-05-6] + TX, ftalida [27355-22-2] + TX, polioxinas [11113-80-7] + TX, probenazol [27605-76-1] + TX, propamocarb [25606-41-1] + TX, proquinazid [189278-12-4] + TX, piroquilón [57369-32-1] + TX, quinoxifeno [124495-18-7] + TX, quintozeno [82-68-8] + TX, azufre [7704-34-9] + TX, tiadinilo [223580-51-6] + TX, triazóxido [72459-58-6] + TX, triciclazol [41814-78-2] + TX, triforina [26644-46-2] + TX, validamicina [37248-47-8] + TX, zoxamida (RH7281) [156052-68-5] + TX, mandipropamida [374726-62-2] + TX, isopirazam [881685-58-1] + TX, sedaxano [874967-67-6] + TX, (9-diclorometileno-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metano-naftalen-5-il)-amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (dada a conocer en el documento WO 2007/048556) + TX, (3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)amida del ácido 3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico (dada a conocer en el documento WO 2006/087343) + TX, [(3S,4R,4aR,6S,6aS,12R,12aS,12bS)-3-[(ciclopropilcarbonil)oxi]-1,3,4,4a,5,6,6a,12,12a,12b-decahidro-6,12-dihidroxi-4,6a,12b-trimetil-11-oxo-9-(3-piridinil)-2H,11H-nafto[2,1-b]pirano[3,4-e]piran-4-il]metil-ciclopropanocarboxilato [915972-17-7] + TX y 1,3,5-trimetil-N-(2-metil-1-oxopropil)-N-[3-(2-metilpropil)-4-[2,2,2-trifluoro-1-metoxi-1-(trifluorometil)etil]fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida [926914-55-8] + TX.

Las referencias entre corchetes detrás de los componentes 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 componentes activos están incluidos en "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual - A World Compendium; decimotercera edición; Editor: C. D. S. Tomlin; Consejo Británico de Protección de los Cultivos], se describen en el mismo con el número de entrada facilitado entre paréntesis anteriormente en la presente para el compuesto particular, por ejemplo, el compuesto "abamectina" se describe con el número de entrada (1). Cuando se añade "[CCN]" anteriormente en la presente a un compuesto particular, el compuesto en cuestión está incluido en "Compendium de Pesticide Common Names", que puede consultarse en Internet [A. Wood; Compendium de Pesticide Common Names, Copyright © 1995-2004], por ejemplo, el compuesto "acetoprol" se describe en la dirección de Internet <http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprol.html>.

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

La mezcla de componentes activos de los compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 con los componentes activos descritos previamente comprende un compuesto según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 y un componente activo tal como se describió previamente, de manera preferible en una razón de mezclado de desde 100:1 hasta 1:6000, especialmente desde 50:1 hasta 1:50, más especialmente en una razón de desde 20:1 hasta 1:20, incluso más especialmente desde 10:1 hasta 1:10, muy especialmente desde 5:1 hasta 1:5, con especial preferencia por una razón de desde 2:1 hasta 1:2, y prefiriéndose igualmente una razón de desde 4:1 hasta 2:1, sobre todo en una razón 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 razones de mezclado están en peso.

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

Las mezclas que comprenden un compuesto según cualquiera de las realizaciones 1 a 25 y uno o más principios activos tal como se han descrito anteriormente se pueden aplicar, por ejemplo, en una única forma "premezclada", en una mezcla de pulverización combinada compuesta por formulaciones separadas de los componentes de los principios activos individuales, tal como una "mezcla en tanque", y en un uso combinado de los principios activos individuales cuando se aplican de manera secuencial, es decir, uno después del otro con un periodo razonablemente corto, como unas pocas horas o días. El orden de aplicación de los compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 y los componentes activos tal como se describió anteriormente no es esencial para que la presente invención funcione.

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

Las composiciones según la invención se preparan de forma conocida en sí misma, en ausencia de auxiliares, por ejemplo, moliendo, tamizando y/o comprimiendo un componente activo sólido y, en presencia de al menos un auxiliar, por ejemplo, mezclando íntimamente y/o moliendo el componente 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 invención.

Los métodos de aplicación para las composiciones, es decir, los métodos para controlar las plagas del tipo mencionado anteriormente, por ejemplo, mediante pulverización, atomización, espolvoreación, con cepillo, revestimiento, dispersión o vertido, que deben seleccionarse para adecuarse a los fines deseados de las circunstancias predominantes, y el uso de las composiciones para controlar las plagas del tipo mencionado anteriormente son otros objetos de la invención. Las tasas habituales de concentración se encuentran entre 0.1 y 1000 ppm, preferiblemente entre 0.1 y 500 ppm, de componente activo. La tasa de aplicación por hectárea es generalmente de 1 a 2000 g de componente activo por hectárea, en particular de 10 a 1000 g/ha, preferiblemente de 10 a 600 g/ha.

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

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

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

La presente invención también comprende semillas recubiertas o tratadas con o que contienen un compuesto según cualquiera de las realizaciones 1 a 25. La expresión "recubiertas o tratadas con y/o que contienen" generalmente significa que el componente activo se encuentra mayoritariamente en la superficie de las semillas en el momento de la aplicación, aunque una mayor o menor parte del componente puede penetrar en el material seminal, dependiendo del método de aplicación. Cuando dicho producto seminal se (re)planta, puede absorber el principio activo. En una realización, la presente invención proporciona un material de propagación vegetal adherido a este según cualquiera de las realizaciones 1 a 25. Además, en la presente se proporciona una composición que comprende un material de propagación vegetal tratado con un compuesto según cualquiera de las realizaciones 1 a 25.

El tratamiento de las semillas comprende todas las técnicas de tratamiento de semillas adecuadas conocidas en la técnica, tales como el revestimiento de semillas, recubrimiento de semillas, espolvoreo de semillas, empapado de semillas y obtención de miniesferas de semillas. La aplicación del compuesto según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 para el tratamiento de las semillas puede llevarse a cabo mediante cualquier método conocido, tal como pulverización o espolvoreo de las semillas antes de la siembra o durante la siembra/plantación de las semillas.

Las propiedades como pesticida/como insecticida de los compuestos según una cualquiera de las realizaciones 1 a 25 pueden ilustrarse mediante las siguientes pruebas:

Diabrotica balteata (Gusano de la raíz del maíz):

Se trataron brotes de maíz colocado sobre una capa de agar en placas de microvaloración de 24 pocillos pulverizándolos con soluciones de prueba acuosas preparadas a partir de soluciones madre de 10 000 ppm en DMSO. Después de secarse, las placas se infestaron con larvas L2 (de 6 a 10 por pocillo). Se evaluó la mortalidad de las muestras 4 días después de la infestación. Los siguientes compuestos dieron como resultado una mortalidad de al menos un 80% con una tasa de aplicación de 200 ppm: 1, 2, 6, 9, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 58, 59, 61, 62, 64, y 65.

Euschistus heros (chinche hedionda marrón neotropical): Actividad de contacto/alimentación

Se pulverizaron hojas de soja en placas de microtitulación de 24 pocillos con disoluciones acuosas de prueba preparadas a partir de disoluciones madre de 10 000 ppm en DMSO. Después de secarse, las hojas se infestaron con ninfas N2. Se evaluó la mortalidad de las muestras 5 días después de la infestación. Los siguientes compuestos dieron como resultado una mortalidad de al menos un 80% con una tasa de aplicación de 200 ppm: 1, 2, 6, 9, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41 y 42.

Myzus persicae (áfido verde del duraznero): Alimentación/Actividad de contacto

Se colocaron discos foliares de girasol en agar en una placa de microvaloración de 24 pocillos y se pulverizaron con soluciones de prueba acuosas preparadas a partir de soluciones madre de 10 000 ppm en DMSO. Después de secarse, los discos foliares se infestaron con una población de áfidos de diferentes edades. Se evaluó la mortalidad de las muestras 6 días después de la infestación. Los siguientes compuestos dieron como resultado una mortalidad de al menos un 80% con una tasa de aplicación de 200 ppm: 1, 2, 9, 15, 16, 19, 20, 21, 22, 34, 17, 36, 42 y 57.

Plutella xylostella (polilla del repollo): Actividad de contacto/alimentación

Se trataron placas de microvaloración de 24 pocillos con una dieta artificial con soluciones de prueba acuosas preparadas a partir de soluciones madre de 10 000 ppm en DMSO pipeteando. Después de secarse, las placas se infestaron con larvas L2 (de 10 a 15 por pocillo). Se evaluó la mortalidad de las muestras 5 días después de la infestación. Los siguientes compuestos dieron como resultado una mortalidad de al menos un 80% con una tasa de aplicación de 200 ppm: 1, 2, 6, 9, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46 y 47.

Spodoptera littoralis (rosquilla negra): Actividad de contacto/alimentación

Se colocaron discos foliares de algodón en agar en placas de microvaloración de 24 pocillos y se pulverizaron con soluciones de prueba acuosas preparadas a partir de soluciones madre de 10 000 ppm en DMSO. Después de secarse, los discos foliares se infestaron con cinco larvas L1. Se evaluó la mortalidad de las muestras 3 días después de la infestación. Los siguientes compuestos dieron como resultado una mortalidad de al menos un 80% con una tasa de aplicación de 200 ppm: 1, 2, 6, 9, 15, 16, 18, 18, 19, 20, 21, 22, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45 y 46.

Tetranychus urticae (arañuela de las dos manchas): Actividad de contacto/alimentación

Se pulverizaron discos foliares de porotos en agar en placas de microvaloración de 24 pocillos con soluciones de prueba acuosas preparadas a partir de soluciones madre de 10 000 ppm en DMSO. Después de secarse, los discos foliares se infestaron con una población de arañuelas de diferentes edades. Se evaluaron las muestras para determinar la mortalidad en una población variada (etapas móviles) 8 días después de la infestación. Los siguientes compuestos dieron como resultado una mortalidad de al menos un 80% con una tasa de aplicación de 200 ppm: 1, 2, 6, 9, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 41, 42 y 44.

Thrips tabaci (trips de la cebolla): Alimentación/Actividad de contacto

Se colocaron discos foliares de girasol sobre agar en placas de microvaloración de 24 pocillos y se pulverizaron sobre ellos soluciones acuosas de prueba preparadas a partir de soluciones madre de 10 000 ppm en DMSO. Después de

secarse, los discos foliares se infestaron con una población de trips de distintas edades. Se evaluó la mortalidad en las muestras 6 días después de la infestación. Los siguientes compuestos dieron como resultado una mortalidad de al menos un 80% con una tasa de aplicación de 200 ppm: 6 , 9 , 16 , 19 , 20 , 22 , 22 , 33 , 34 , 35 , 36 , 37 , 40 , 41 , 42 , 43 , 45 y 46.

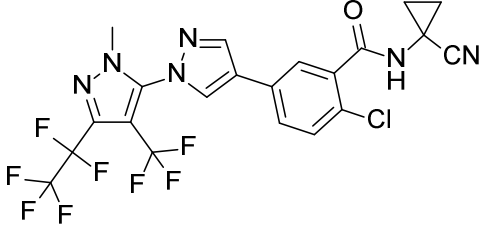
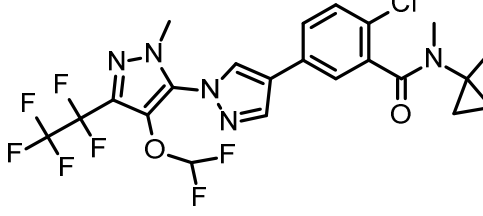
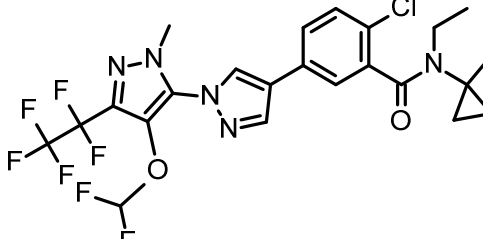
Los compuestos de la invención se pueden diferenciar de los compuestos conocidos debido a su mayor eficacia con tasas de aplicación bajas, que puede ser verificada por un experto en la técnica utilizando los procedimientos experimentales que se exponen en los Ejemplos, empleando tasas de aplicación más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

Datos de comparación biológica:

El compuesto A se divulga en el documento WO2014/122083 como ejemplo (Ic-2) (pág. 82, Tabla 3). Las actividades de los compuestos A se comparan con las actividades de los compuestos 41 y 42, de acuerdo con la presente invención. Los ensayos se realizan a diferentes concentraciones (ppm). Puede verse que los compuestos 41 y 42 de la presente invención tienen una actividad sorprendentemente mejorada en comparación con los compuestos A.

a) Actividad insecticida contra *Plutella xylostella* (polilla de la espalda de diamante, larvicida L-2/3, alimentación/contacto)

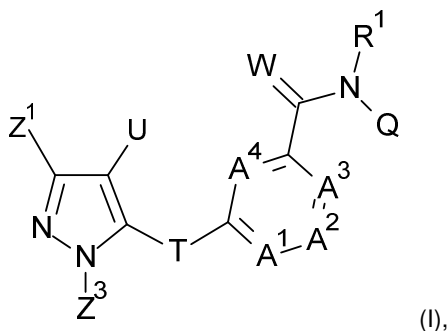
Se rocían plantas de repollo chino con soluciones de ensayo diluidas en una cámara de aplicación. 1 día después del tratamiento, las hojas extirpadas se colocan en placas de Petri y se infestan con 10 L2 (2 repeticiones). Las muestras se comprueban 5 días después de la infestación para determinar la mortalidad, el comportamiento de alimentación y la regulación del crecimiento.

Compuesto	Estructura del compuesto	Concentración (ppm)	Mortalidad (%)
Comp. A		0.8	100
		0.2	100
		0.05	85
		0.0125	35
Comp. 41		0.8	100
		0.2	100
		0.05	100
		0.0125	90
Comp. 42		0.8	100
		0.2	100
		0.05	100
		0.0125	95

Además, aparte de las propiedades insecticidas, los compuestos según cualquiera de las realizaciones 1 a 25 han mostrado sorprendentemente que tienen mejores propiedades de degradación en comparación con compuestos de la técnica anterior. Adicionalmente, los compuestos según cualquiera de las realizaciones 1 a 25 han mostrado sorprendentemente que son menos tóxicos para las abejas en comparación con compuestos de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I),



donde

R¹ se selecciona de H, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquil C₃-C₇-alquilo C₁-C₃, alquilcarbonilo C₁-C₆, alcoxycarbonilo C₁-C₆, aril-alquilo C₀-C₃ y heteroaril-alquilo C₀-C₃, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆, alquenilo C₃-C₆, alquinilo C₃-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquil C₃-C₇-alquilo C₁-C₃, alquilcarbonilo C₁-C₆, alcoxycarbonilo C₁-C₆, aril-alquilo C₀-C₃ y heteroaril-alquilo C₀-C₃ no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 sustituyentes independientemente seleccionados de halógeno, ciano, alcóxilo C₁-C₆ y alcoxycarbonilo C₁-C₆;

Q se selecciona de H, hidroxilo, HC(=O)-, alquilo C₁-C₆, alcóxilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, heterocicloalquilo C₃-C₇, cicloalquil C₃-C₇-alquilo C₁-C₃, alquil C₁-C₃-cicloalquilo C₃-C₇, aril(C₀-C₃)-alquilo, heteroaril(C₀-C₃)-alquilo, N-alquilamino C₁-C₆, N-alquilcarbonilamino C₁-C₆ y N,N-di(alquil C₁-C₆)amino, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆, alcóxilo C₁-C₆, alquenilo C₃-C₆, alquinilo C₃-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, heterocicloalquilo C₃-C₇, cicloalquil C₃-C₇-alquilo C₁-C₃, alquil C₁-C₃-cicloalquilo C₃-C₇, aril(C₀-C₃)-alquilo, heteroaril(C₀-C₃)-alquilo, N-alquilamino C₁-C₆, N-alquilcarbonilamino C₁-C₆ y N,N-di(alquil C₁-C₆)amino no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 sustituyentes independientemente seleccionados de halógeno, hidroxilo, nitro, amino, ciano, alcóxilo C₁-C₆, alcoxycarbonilo C₁-C₆, hidroxycarbonilo, alquilcarbamoilo C₁-C₆, cicloalquilcarbamoilo C₃-C₆ y fenilo;

W es O o S;

A¹ es CR² o N;

A² es CR³ o N;

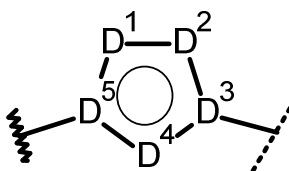
A³ es CR⁴ o N;

A⁴ es CR⁵ o N;

con la condición de que no más de 3 de A¹, A², A³ y A⁴ sean N;

R², R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de H, halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, alcóxilo C₁-C₆, N-alcoxi C₁-C₆-imino-alquilo C₁-C₃, alquilsulfanilo C₁-C₆, alquilsulfínilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆, N-alquilamino C₁-C₆ y N,N-di-alquilamino C₁-C₆, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆, alcóxilo C₁-C₆, N-alcoxi C₁-C₆-imino-alquilo C₁-C₃, alquilsulfanilo C₁-C₆, alquilsulfínilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆, N-alquilamino C₁-C₆ y N,N-di-alquilamino C₁-C₆ no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 sustituyentes independientemente seleccionados de halógeno, hidroxilo, nitro, amino, ciano, alcóxilo C₁-C₆, alcoxycarbonilo C₁-C₆, hidroxycarbonilo, alquilcarbamoilo C₁-C₆, cicloalquilcarbamoilo C₃-C₆ y fenilo;

T es un heteroarilo de 5 miembros de fórmula



donde



indica el enlace al grupo pirazol;

D¹ se selecciona de CR⁶ᵃ, N, NR⁶ᵇ, O y S;

D² se selecciona de CR⁷ᵃ, N, NR⁷ᵇ, O y S;

D³ es C o N;

D⁴ se selecciona de CR^{8a}, N, NR^{8b} y O;

D⁵ es C o N;

con la condición de que al menos uno de D¹, D², D³, D⁴ y D⁵ se selecciona de N, O y S, y que no más de uno de D¹, D² y D⁴ es O o S, y que al menos uno de D³ y D⁵ es C;

5 R^{6a}, R^{7a} y R^{8a} se seleccionan independientemente de H, halógeno, ciano, nitro, amino, alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, alquilcarbonilo C₁-C₆, alquilsulfanilo C₁-C₆, alquilsulfinilo C₁-C₆ y alquilsulfonilo C₁-C₆, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, alquilcarbonilo C₁-C₆, alquilsulfanilo C₁-C₆, alquilsulfinilo C₁-C₆, alquilsulfonilo C₁-C₆ no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 halógenos;

10 R^{6b}, R^{7b} y R^{8b} se seleccionan independientemente de H y alquilo C₁-C₆, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆ no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 halógenos;

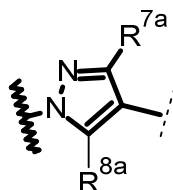
Z¹ se selecciona de alquilo C₁-C₆, heterocicloalquilo C₃-C₇, haloalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ y halocicloalquilo C₃-C₆, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆, heterocicloalquilo C₃-C₇, haloalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ y halocicloalquilo C₃-C₆ no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 sustituyentes independientemente seleccionados de halógeno, hidroxilo, nitro, amino, ciano, alcoxilo C₁-C₆, alcoxicarbonilo C₁-C₆, hidroxicarbonilo, alquilcarbamoilo C₁-C₆, cicloalquilcarbamoilo C₃-C₆ y fenilo;

15 U es -OCHF₂;

Z³ se selecciona de H, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, arilo y heteroarilo, en el que cada uno de alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, arilo y heteroarilo no está sustituido o está sustituido con de 1 a 5 sustituyentes independientemente seleccionados de halógeno, hidroxilo, nitro, amino, ciano, alcoxilo C₁-C₆, alcoxicarbonilo C₁-C₆, hidroxicarbonilo, alquilcarbamoilo C₁-C₆, cicloalquilcarbamoilo C₃-C₆ y fenilo;

o una sal o N-óxido agroquímicamente aceptable del mismo.

2. Un compuesto o sal según la realización 1, en el que T es



T47

en los que



indica el enlace al grupo pirazol.

3. Un compuesto o sal según la reivindicación 1 ó 2, en el que

35 Z¹ se selecciona de metilo, etilo, 1,1-dimetiletilo, difluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, diclorofluorometilo, trifluorometilo, bromodiclorometilo, 1-fluoroetilo, 1-fluoro-1-metiletilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 1,2,2,2-tetrafluoroetilo, 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 1,1-difluoroetilo, pentafluoroetilo, heptafluoro-n-propilo, heptafluoro-isopropilo, nonafluoro-n-butilo, ciclopropilo, 1-clorociclopropilo, 1-fluorociclopropilo, 1-bromociclopropilo, 1-ciano-ciclopropilo, 1-trifluorometil-ciclopropilo, ciclobutilo y 2,2-difluoro-1-metil-ciclopropilo.

4. Un compuesto o sal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

Z¹ es -CF₂CF₃.

5. Un compuesto o sal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que

45 Z³ se selecciona de H, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, s-butilo, t-butilo, etenilo, 1-propenilo, 1-propinilo, 1-butilino, difluorometilo, triclorometilo, clorodifluorometilo, diclorofluorometilo, trifluorometilo, 1-fluoroetilo, 1-fluoro-1-metiletilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, fenilo, 2-clorofenilo, 3-clorofenilo, 4-clorofenilo, 2,5-diclorofenilo, 3,4-diclorofenilo, 2,6-diclorofenilo, 2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo, 3-cloro-5-trifluorometilpiridin-2-ilo, 4-NO₂-fenilo y 3-cloro-piridin-2-ilo.

6. Un compuesto o sal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que

Z³ es metilo.

7. Una composición plaguicida, que comprende al menos un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, o uno de sus *N*-óxidos o sales agroquímicamente aceptables, como principio activo y al menos un auxiliar.
- 5 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 7, que además comprende uno o más agentes activos como insecticidas, acaricidas, nematocidas y/o fungicidas diferentes.
9. Un método para controlar plagas, que comprende aplicar una composición según la reivindicación 7 u 8 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
- 10 métodos de diagnóstico practicados en el cuerpo humano o animal.
10. Un método para la protección de material de propagación vegetal del ataque de plagas, que comprende tratar el material de propagación o el sitio, en el que está plantado el material de propagación, con una composición de acuerdo con la reivindicación 7 u 8.
- 15 11. Un material de propagación vegetal recubierto, en el que el recubrimiento del material de propagación vegetal comprende un compuesto tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.