2

10

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

CSA125979

Organizacion y Digitalizacion CSA Ltda.

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

SOLICITUD DE

PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No. 10-43233

1/2

54. TITULO: **COMPUESTOS QUIMICOS**

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: **C07D 211/94, A01N 43/90**

71. SOLICITANTE: **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG**

DOMICILIO: **Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basilea - SUIZA**

74. APODERADO: **Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.**

22. BOGOTA, D.C., 14 ABR. 2010

Titulo:
15-05-2010

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 10-043233- -00000-0000
Fecha: 2010-04-14 15:52:46 Dep: 2020 DIR.NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 309

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTES
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

(1)

[X] Patente de Invención. [ ] Patente de Modelo de Utilidad.

[X] Capítulo I [ ] Capítulo II

(2) **SOLICITANTE (71)**	Nombre: **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG** Dirección: **Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basilea - SUIZA** Nacionalidad o Domicilio: **Basilea - SUIZA** Lugar de Constitución: **SUIZA** Teléfono: Fax: E-mail:	**IDENTIFICACIÓN** C.C. [ ] NIT [ ] C.E. [ ] Otro [ ] Cual Número
(3) **REPRESENTANTE O APODERADO**	Nombre: **MARGARITA CASTELLANOS A.** Dirección: **CALLE 94A No. 7A-09** Teléfono: **756 0770** Fax: **755 0158** E-mail: info@castellanosyco.com	**IDENTIFICACIÓN** C.C. [X] NIT [ ] C.E. [ ] Otro [ ] Cual Número **39'779.654** TPA **70.819**
(4) **INVENTOR (ES) (72)**	**VER ANEXO # 1**	

(5) **PCT (86)**

Solicitud Internacional No. **PCT/EP2008/008657** Fecha **13/10/2008**

Publicación Internacional No. **WO 2009/049851 A1** Fecha **23/04/2009**

(6) **Título (54)** **COMPUESTOS QUIMICOS**

(7) **Clasificación Internacional (51)** **C07D 211/94, A01N 43/90**

(8) **Prioridad** SI [X] NO [ ]

(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
GB	15/10/2007	0720126,2

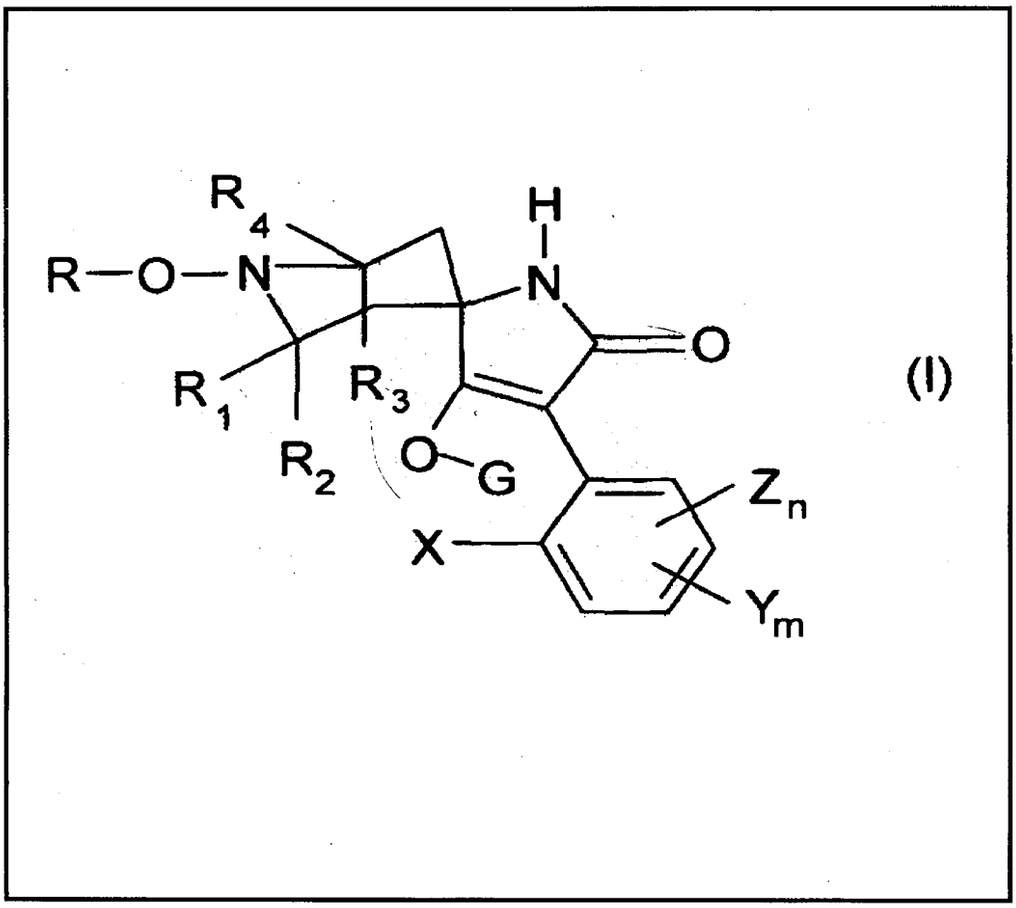
(9) **Comprobante de pago No.** **10-27,150 y 10-27,157** **Fecha** **Abril 12 de 2010**

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

(10) Anexos

- [X] Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- [X] Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- [X] Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- [ ] Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- [ ] Declaraciones.
- [X] Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- [X] Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- [ ] Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- [ ] Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- [ ] De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- [ ] De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- [ ] De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- [X] Arte final 12x12
- [ ] De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- [ ] De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- [X] Otros: **Tarjeta Propietario y Extracto para la publicación**

(11) FIGURA CARACTERISTICA:



(I)

(12) Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**

FIRMA:

C.C. No. 39.779.654 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

14 ABR. 2010

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página. - MCA/gcb - P1937

CASTELLANOS & CO LTDA
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

ANEXO # 1
INVENTORES

1. **WERNER ZAMBACH**
   Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
   Schaffhauserstrasse, 4332 STEIN
   SUIZA

2. **OTTMAR FRANZ HUETER**
   Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
   Schaffhauserstrasse, 4332 STEIN
   SUIZA

3. **JEAN WENGER**
   Finstergässli 22
   4323 Wallbach
   SUIZA

4. **MARCELA GOEGHOVA**
   Synkola, s.r.o., Mlynskà dolina
   CH-2, 842 15 Bratislava
   ESLOVAQUIA

5. **THOMAS PITTERNA**
   Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
   Schaffhauserstrasse, 4332 STEIN
   SUIZA

6. **PETER MAIENFISCH**
   Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
   Schaffhauserstrasse, 4332 STEIN
   SUIZA

7. **MICHEL MUEHLEBACH**
   Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
   Schaffhauserstrasse, 4332 STEIN
   SUIZA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 27,150
FECHA : ABRIL 12 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 10-043233- -00000-0000
Fecha: 2010-04-14 15:52:46 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 309

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353277260	12/04/2010	2,812,760.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
		TOTAL : $	554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 27,157
FECHA : ABRIL 12 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 10-043233- -00000-0000
Fecha: 2010-04-14 15:52:46 Dep: 2020 DIR.NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 309

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	353277260	12/04/2010	2,812,760.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVCIOS ADMINISTRATIVOS	104,000.00
		TOTAL : $	104,000.00

SON: CIENTO CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No._____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

CASTELLANOS & CO.
ABOGADOS
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

Señor

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Desarrollo, Industria y Turismo

E. S. D.

Ref.: **PODER** conferido por la sociedad **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG**

Yo, **XIMENA CASTELLANOS ABONDANO,** mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pié de mi firma, atentamente manifiesto a Uds. que sustituyo en la Dra. **MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO,** el poder que me confirió la sociedad **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG,** con domicilio en **Schwarzwaldalle 215, CH-4058 Basilea, SUIZA,** debidamente legalizado por Apostilla, bajo el No. **8117** el día **1° de Abril de 2004**, con las mismas facultades que me fueron conferidas, para tramitar la solicitud de Patente PCT Entrada en Fase Nacional, en Colombia, para: **"COMPUESTOS QUIMICOS".**

Del Señor Jefe,

Ximena Castellanos Abondano
C.C. No. **39.773.330** de Usaquén
T.P.A. No. **58.236** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá, D.C.
Teléfono: 7560770

Acepto

Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. **39.779.654** de Usaquén
T.P.A. No. **70.819** del C.S.J.
Calle 94 A No. 7 A-09 – Bogotá, D.C.
Teléfono: 7560770

Bogotá, D.C.
XCA/MCA/P1937

NOTARIA 41 DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ D.C.
DEPARTAMENTO DE CUNDINAMARCA
REPÚBLICA DE COLOMBIA

El Notario 41 del círculo de Bogotá, da fe de que compareció personalmente: Ximena Castellanos Bohorquez identificada (o) con: 39773330 Usaquen y tarjeta profesional de abogado No. 58236 del Consejo Superior de la Judicatura, quien autentica la firma puesta por ella (el) mismo en este escrito.
(Art. 84 C. P. C. Decreto. 2282/89 mod. 36)

Bogotá D.C., - 9 ABR. 2010

FIRMA DE LA (EL) COMPARECIENTE

NOTARIA 41 DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. REPÚBLICA DE COLOMBIA
NOTARIO 41 EN PROPIEDAD
Alirio Virviescas Calvete

NOTARIA 41 DEL CÍRCULO DE BOGOTÁ D.C.
DEPARTAMENTO DE CUNDINAMARCA
REPÚBLICA DE COLOMBIA

El Notario 41 del círculo de Bogotá, da fe de que compareció personalmente: Margarita Castellanos Bohorquez identificada (o) con: 39773654 Usaquen y tarjeta profesional de abogado No. 90819 del Consejo Superior de la Judicatura, quien autentica la firma puesta por ella (el) mismo en este escrito.
(Art. 84 C. P. C. Decreto. 2282/89 mod. 36)

Bogotá D.C., - 9 ABR. 2010

FIRMA DE LA (EL) COMPARECIENTE

NOTARIA 41 DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. REPÚBLICA DE COLOMBIA
NOTARIO 41 EN PROPIEDAD
Alirio Virviescas Calvete

COLOMBIA

PODER

El (los) Gregory W. Warren
SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

Nombran por el presente a **XIMENA CASTELLANOS A. y/o MARGARITA CASTELLANOS A.** abogadas con oficinas en la Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-Colombia para

y para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad Industrial y con este fin autorizamos a dichos apoderados para que nos representen ante cualesquiera autoridades o personas de los órdenes administrativo, contencioso –administrativo y judicial en todo lo relacionado con los siguientes actos y gestiones:
a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; registro de marcas de fabrica, de servicio, colectivas o defensivas y de denominaciones de origen, depósito de nombres y enseñas comerciales; su renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Para la obtención de registros sanitarios; c) Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad, medidas cautelares y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso - administrativos que promovamos o se nos promuevan, pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados sustituir éste mandato, transigir, desistir, recibir, cancelar, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy 24 de Marzo de 2004

en Research Triangle Park, Carolina del Norte 27709
por Gregory W. Warren

(El notario debe suscribir el documento en la pagina siguiente)

(Se requiere legalización consular)

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned Gregory W. Warren
Syngenta Participations AG

hereby grant(s) Power of Attorney to **XIMENA CASTELLANOS A. and /or MARGARITA CASTELLANOS** a. attorneys residing at Carrera 9 No. 93-09, Bogota- Colombia, to prosecute
and to obtain the protection of my (our Industrial Property, for which purpose we authorize the said attorneys to represent us before any authorities, or persons, specially those, administrative, contentious and judicial, in all matters concerning the following:

a) Obtention of patents, models and designs, registration of trademarks, service, collective and defensive marks, and of designations of origin; the deposit of trade names and ensigns; its renewal, extension, recordal of assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) For the obtention of Sanitary registrations; c) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, criminal and administrative suits related to those rights; actions and suits instituted by us or against us; and that in all the above matters they may substitute this power of attorney, compromise, desist, cancel, receive, renounce, accept notifications and appoint attorneys in fact, in or out of court.

Given and signed this 24th March 2004

in Research Triangle Park, North Carolina 27709

by Gregory W. Warren Gregory W. Warren

(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization required)

Esta copia coincide con el original que tuve a la vista
Bogotá, D.C.
- 9 ABR 2010
AURIO VIRVIESCAS CALVETE
NOTARIO CUARENTA Y UNO (41) DEL CIRCULO

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
ABOGADOS COLOMBIA
Carrera 9 No. 93-09- P.O.Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail acastell@impsat.net.co

XC/cm

COLOMBIA

CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy 24 de Marzo del año 2004
compareció (eron) personalmente Gregory W. Warren
a quienes conozco como la(s) personas que firma(n) en representación de la Sociedad (Compañía denominada
Certifico : Syngenta Participations AG

a) Que es una sociedad/Compañía legalmente constituida y existente de acuerdo con las leyes de
b) Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es Basel, Suiza
c) Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente poder están comprendidos dentro del objeto social de la mencionada Sociedad /Compañía.
d) Que el Sr. Gregory W. Warren

esta autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior esta probado por medio de los siguientes documentos, que certifico he visto*

(Ciudad) REsearch Triangle Park

(Estado) Carolina del Norte 27709

Hoy del 24 de Marzo de 2004

(Notario Público) LANEISHA C. HAYES

*Los documentos debe identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL (Corporation)

On this 24th day of March of 2004 personally appeared Gregory W. Warren whom I know to be the person(s) who signed this document as representative(s) of the Corporation /Company named Syngenta Participations AG
I certify:

a) That Syngenta Participations AG is a corporation (Company legally constituted and in existence in accordance with the laws of Basel, Switzerland
b) That the domicile of said Corporation/Company is Basel, Switzerland
c) That the purpose or purposes for which the present Power of Attorney is granted are comprised within the object set forth in the charter of the mentioned Corporation/Company.
d) That Mr. Gregory W. Warren

is (are) authorized to grant the present Power of Attorney. The aforementioned was duly proven through the following documents and I duly certify having seen them*: on the 24th day of March, 2004 in Research Triangle Park, North Carolina 27709.

(City) Research Triangle Park

(State) North Carolina, 27709

this 24th day of March of the year 2004

(Notary Public) Laneisha C. Hayes

*Documents must be identified with date and origin
3/24/04 - Research Triangle Park, North Carolina 27709 — Syngenta Biotech, Inc.

LANEISHA C. HAYES NOTARY PUBLIC WAKE COUNTY, N.C.

Esta copia coincide con el original que tuvo a la vista
Bogotá, D.C.
- 9 ABR 2010
ALIRIO VIRVIESCAS CALVETE
NOTARIO CUARENTA Y UNO (E.P.)

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
ABOGADOS COLOMBIA
Carrera 9 No. 93-09- P.O.Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail acastell@impsat.net.co

XC/cm

Wake County Register of Deeds
Post Office Box 1897
Raleigh, North Carolina 27602-1897

Laura M. Riddick
Register Of Deeds

STATE OF NORTH CAROLINA

WAKE COUNTY

CERTIFICATE OF REGISTER OF DEEDS THAT NOTARY PUBLIC WAS ACTING NOTARY AT TIME OF SIGNATURE

I, LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS OF THE AFORESAID COUNTY AND STATE, DO HEREBY CERTIFY THAT Laneisha C. Hayes WAS, AT THE TIME OF SIGNING THE FOREGOING (OR ANNEXED) CERTIFICATE, A DULY COMMISSIONED AND QUALIFIED NOTARY PUBLIC IN AND FOR THE COUNTY OF WAKE, STATE OF NORTH CAROLINA, AND AS SUCH FULL FAITH AND CREDIT IS DUE TO HIS OFFICIAL ACTS; AND, FURTHER, THAT HIS SIGNATURE THERETO IS IN HIS OWN PROPER HANDWRITING.

IN TESTIMONY WHEREOF, I HAVE HEREUNTO SET MY HAND AND SEAL OF OFFICE THIS, THE 30TH DAY OF MARCH, 2004.

Laura M. Riddick
REGISTER OF DEEDS

DEPUTY / ASSISTANT

(SEAL) LAURA M. RIDDICK * REGISTER OF DEEDS SEAL * WAKE COUNTY, N.C.

Esta copia coincide con el original que tuve a la vista
Beltsville, D.C.
- 9 ABR 2010
ALIRIO VIRVIESCAS CALVETE
NOTARIO CUARENTA Y UNO (41) DEL CIRCULO

4915-FNPCT 9

APOSTILLE
(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This Public Document has been signed by CARLA N. BROWN
3. acting in the capacity of DEPUTY REGISTER OF DEEDS ~~LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS~~
4. bears the seal/stamp of COUNTY OF WAKE, NORTH CAROLINA

CERTIFIED

5. at Raleigh, North Carolina
6. the 1ST DAY OF APRIL, 2004
7. by Deputy Secretary of State, State of North Carolina
8. No. 8117
9. Seal/Stamp:

STATE OF NORTH CAROLINA DEPARTMENT OF THE SECRETARY OF STATE
MAY 20, 1775
APRIL 12, 1776
ESSE QUAM VIDERI

10. Signature

Rodney S. Maddox

Esta copia coincide con el original que tuve a la vista
Bogotá, D.C.
- 9 ABR 2010
ALIRIO VIRVIESCAS CALVETE
NOTARIO CUARENTA Y UNO (E.N. PROP.)

----------TRADUCCION OFICIAL No. -040417----------

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación lleva el sello de la Traductora e Intérprete oficial, Res. 2755/68 y 01144/97 de Minjusticia, al igual que la presente.----------

----------(Anexos a un poder otorgado por Syngenta Participations AG)

(fdo) illegible

3/24/04 Research Triangle Park, NC 27709

Esta copia coincide con el original que tuve a la vista
Bogotá, D.C.
- 9 ABR 2010
ALIRIO VIRVIESCAS CALVETE
NOTARIO CUARENTA Y UNO (EN PROP.)

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE

CONDADO DE WAKE

Yo, Laura M.Riddick, Registrador de Escrituras del condado y estado antes mencionados, certifico por medio del presente que Laneisha C. Hayes, al momento de firmar este documento era un Notario Público debidamente comisionado y habilitado en y para el Condado de Wake, Estado de Carolina del Norte, y como tal debe dares plena fe y crédito a sus actos oficiales, y además, que su firma en el mismo es de su propia letra.

En testimonio de lo cual, he impuesto aquí mi firma y sello de oficio, hoy día 30 de Marzo de 2004.

Laura M. Riddick, Registrador de Escrituras

Por (fdo) ilegible

DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RES. 01144/97 - MINJUSTICIA
REP. DE COLOMBIA

Delegado

APOSTILLA

(Convención de La Haya de octubre 5, 1961)

1. País: Estados Unidos de América

2. Este documento público ha sido firmado por CARLA N. BROWN

3. actuando en su carácter de Delegado del Registrador de Escrituras

4. lleva el sello de Laura M. Riddick, Registrador de Escrituras

Condado de Wake, Carolina del Norte

CERTIFICADO

5. En Raleigh.Carolina del Norte

6. el día 1 de Abril de 2004

7. por el Secretario de Estado Delegado, Estado de Carolina del Norte

8. No. 8117

9. Sello: (sello en oblea ocre)

10. Firma

(fdo) Rodney S. Maddox

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, a la cual me remito,

Bogotá, Abril 15, 2004

Esta copia coincide con el original que tuve a la vista
Bogotá, D.C.
- 9 ABR 2010
ALIRIO VIRVIESCAS CALVETE
NOTARIO CUARENTA Y UNO (E.P.)

DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RES. 02755/68 Y 01144/97 - MINJUSTICIA
REP. DE COLOMBIA

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
23 April 2009 (23.04.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/049851 A1

(51) International Patent Classification:
C07D 211/94 (2006.01) *A01N 43/90* (2006.01)
C07D 471/10 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2008/008657

(22) International Filing Date: 13 October 2008 (13.10.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0720126.2 15 October 2007 (15.10.2007) GB

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG** [CH/CH]; Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **ZAMBACH, Werner** [CH/CH]; Syngenta Crop Protection Münchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH). **HUETER, Ottmar, Franz** [DE/CH]; Syngenta Crop Protection Münchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH). **WENGER, Jean** [CH/CH]; Finstergässli 22, CH-4323 Wallbach (CH). **GOEGHOVA, Marcela** [SK/SK]; SYNKOLA, s.r.o., Mlynskà dolina, CH2, 842 15 Bratislava (SK). **PITTERNA, Thomas** [AT/CH]; Syngenta Crop Protection Münchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH). **MAIENFISCH, Peter** [CH/CH]; Syngenta Crop Protection Münchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH). **MUEHLEBACH, Michel** [CH/CH]; Syngenta Crop Protection Münchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH).

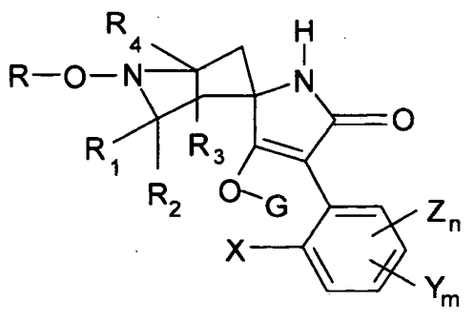
(74) Common Representative: **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG**; Intellectual Property, P.O. Box, CH-4002 Basel (CH).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*
— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

(54) Title: SPIROHETEROCYCLIC PYRROLIDINE DIONE DERIVATIVES USEFUL AS PESTICIDES



(I)

(57) Abstract: A compound of the formula (I) wherein the substituents are as defined in the claims, is useful as a pesticide.

WO 2009/049851 A1

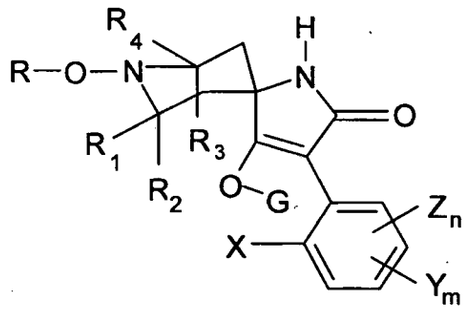
SPIROHETEROCYCLIC PYRROLIDINE DIONE DERIVATIVES USEFUL AS PESTICIDES

The present invention relates to new spiroheterocyclic pyrrolidine dione derivatives, to processes for preparing them, to pesticidal, in particular insecticidal, acaricidal, molluscicidal and nematicidal compositions comprising them and to methods of using them to combat and control pests such as insect, acarine, mollusc and nematode pests.

Spiroheterocyclic pyrrolidine dione derivatives are disclosed for example in US 6555567, US 6479489, US 6774133, EP 596298, WO 98/05638 and WO 99/48869.

It has now surprisingly been found that certain new spiroheterocyclic pyrrolidine dione derivatives with nitrogen interrupting the spirocycle, and especially those ones being N-oxy substituted, have good insecticidal properties.

The present invention therefore provides compounds of formula I



(I),

wherein

X , Y and Z, independently of each other, are C_{1-4}alkyl, C_{3-6}cycloalkyl, C_{1-4}haloalkyl, C_{1-4}alkoxy, halogen, phenyl or phenyl substituted by C_{1-4}alkyl or halogen, C_{1-4}haloalkyl, halogen or cyano,

m and n, independently of each other, are 0, 1, 2 or 3, where m+n is 0, 1, 2 or 3,

G is hydrogen, a metal, ammonium, sulfonium or latentiating group,

R is hydrogen, C_{1-6}alkyl, C_{1-6}haloalkyl, C_{1-6}cyanoalkyl, benzyl, C_{1-4}alkoxy(C_{1-4})alkyl, C_{1-4}alkoxy(C_{1-4})alkoxy(C_{1-4})alkyl or a group selected from G, and

R_1, R_2, R_3 and R_4, independently of each other, are hydrogen or methyl, or

an agrochemically acceptable salt or an N-oxide thereof.

In the compounds of the formula I, each alkyl moiety either alone or as part of a larger group is a straight or branched chain and is, for example, methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, iso-propyl, sec-butyl, iso-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl and n-hexyl.

Alkoxy groups preferably have a preferred chain length of from 1 to 4 carbon atoms. Alkoxy is, for example, methoxy, ethoxy, propoxy, i-propoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy and tert-butoxy. Such groups can be part of a larger group such as alkoxyalkyl and alkoxyalkoxyalkyl. Alkoxyalkyl groups preferably have a chain length of 1 to 4 carbon atoms. Alkoxyalkyl is, for example, methoxymethyl, methoxyethyl, ethoxymethyl, ethoxyethyl, n-propoxymethyl, n-propoxyethyl or isopropoxymethyl.

Halogen is generally fluorine, chlorine, bromine or iodine. This also applies, correspondingly, to halogen in combination with other meanings, such as haloalkyl.

Haloalkyl groups preferably have a chain length of from 1 to 6 carbon atoms. Haloalkyl is, for example, fluoromethyl, difluoromethyl, trifluoromethyl, chloromethyl, dichloromethyl, trichloromethyl, 2,2,2-trifluoroethyl, 2-fluoroethyl, 2-chloroethyl, pentafluoroethyl, 1,1-difluoro-2,2,2-trichloroethyl, 2,2,3,3-tetrafluoroethyl and 2,2,2-trichloroethyl; preferably trichloromethyl, difluorochloromethyl, difluoromethyl, trifluoromethyl and dichlorofluoromethyl.

The cycloalkyl groups preferably have from 3 to 6 ring carbon atoms, for example cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl and cyclohexyl.

Phenyl, also as part of a substituent such as benzyl, may be substituted, preferably by alkyl groups. In this case, the substituents can be in ortho, meta and/or para position. The preferred substituent positions are the ortho and para positions to the ring attachment point.

The latentiating groups G are selected to allow its removal by one or a combination of biochemical, chemical or physical processes to afford compounds of formula I where G is hydrogen before, during or following application to the treated area or plants. Examples of these processes include enzymatic cleavage, chemical hydrolysis and photoloysis. Compounds bearing such groups G may offer certain advantages, such as improved penetration of the cuticula of the plants treated, increased tolerance of crops, improved compatibility or stability in formulated mixtures containing other herbicides, herbicide safeners, plant growth regulators, fungicides or insecticides, or reduced leaching in soils.

The latentiating group G is preferably selected from the groups C_1-C_8alkyl, C_2-C_8haloalkyl, phenylC_1-C_8alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), heteroarylC_1-C_8alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3 alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), C_3-C_8alkenyl, C_3-C_8haloalkenyl, C_3-C_8alkynyl, $C(X^a)$-R^a, $C(X^b)$-X^c-R^b, $C(X^d)$-$N(R^c)$-R^d, -SO_2-R^e, -$P(X^e)(R^f)$-R^g or CH_2-X^f-R^h wherein X^a, X^b, X^c, X^d, X^e and X^f are independently of each other oxygen or sulfur;

R^a is H, C_1-C_{18}alkyl, C_2-C_{18}alkenyl, C_2-C_{18}alkynyl, C_1-C_{10}haloalkyl, C_1-C_{10}cyanoalkyl, C_1-C_{10}nitroalkyl, C_1-C_{10}aminoalkyl, C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_7cycloalkylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkenyloxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkynylC_1-C_5oxyalkyl, C_1-C_5alkylthioC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfinylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8alkylideneaminoxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxycarbonylC_1-C_5alkyl, aminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylaminoC_1-C_5alkyl, *N*-C_1-C_5alkylcarbonyl-*N*-C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_6trialkylsilylC_1-C_5alkyl, phenylC_1-C_5alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroarylC_1-C_5alkyl, (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C_2-C_5haloalkenyl, C_3-C_8cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro,

R^b is C_1-C_{18}alkyl, C_3-C_{18}alkenyl, C_3-C_{18}alkynyl, C_2-C_{10}haloalkyl, C_1-C_{10}cyanoalkyl, C_1-C_{10}nitroalkyl, C_2-C_{10}aminoalkyl, C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_7cycloalkylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkenyloxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkynyloxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylthioC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfinylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8alkylideneaminoxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxycarbonylC_1-C_5alkyl, aminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylaminoC_1-C_5alkyl, *N*-C_1-C_5alkylcarbonyl-*N*-C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_6trialkylsilylC_1-C_5alkyl, phenylC_1-C_5alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen,

cyano, or by nitro), heteroarylC_1-C_5alkyl, (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkyl-thio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C_3-C_5haloalkenyl, C_3-C_8cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3halo-alkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-$_3$haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro,

R^c and R^d are each independently of each other hydrogen, C_1-C_{10}alkyl, C_3-C_{10}alkenyl, C_3-C_{10}alkynyl, C_2-C_{10}haloalkyl, C_1-C_{10}cyanoalkyl, C_1-C_{10}nitroalkyl, C_1-C_{10}aminoalkyl, C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_7cycloalkylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkenyloxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkynyloxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylthioC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfinylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8alkylideneaminoxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxycarbonylC_1-C_5alkyl, aminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylaminoC_1-C_5alkyl, *N*-C_1-C_5alkylcarbonyl-*N*-C_2-C_5alkylaminoalkyl, C_3-C_6trialkylsilylC_1-C_5alkyl, phenylC_1-C_5alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroarylC_1-C_5alkyl, (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C_2-C_5haloalkenyl, C_3-C_8cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroarylamino or heteroarylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, diheteroarylamino or diheteroarylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, phenylamino or phenylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, diphenylamino or diphenylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro or C_3-C_7cycloalkylamino, di-C_3-C_7cycloalkylamino or C_3-C_7cycloalkoxy or R^c and R^d may join together to form a 3-7 membered ring, optionally containing one heteroatom selected from O or S,

R^e is C_1-C_{10}alkyl, C_2-C_{10}alkenyl, C_2-C_{10}alkynyl, C_1-C_{10}haloalkyl, C_1-C_{10}cyanoalkyl, C_1-C_{10}nitroalkyl, C_1-C_{10}aminoalkyl, C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_7cycloalkylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkenyloxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkynyloxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylthioC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfinylC_1-C_5alkyl, C_1-

C_5alkylsulfonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8alkylideneaminoxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxycarbonylC_1-C_5alkyl, aminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylaminoC_1-C_5alkyl, *N*-C_1-C_5alkylcarbonyl-*N*-C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_6trialkylsilylC_1-C_5alkyl, phenylC_1-C_5alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroarylC_1-C_5alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C_2-C_5haloalkenyl, C_3-C_8cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, heteroarylamino or heteroarylamino substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, diheteroarylamino or diheteroarylamino substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, phenylamino or phenylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, diphenylamino, or diphenylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, or C_3-C_7cycloalkylamino, diC_3-C_7cycloalkylamino or C_3-C_7cycloalkoxy, C_1-C_{10}alkoxy, C_1-C_{10}haloalkoxy, C_1-C_5alkylamino or C_2-C_8dialkylamino

R^f and R^g are are each independently of each other C_1-C_{10}alkyl, C_2-C_{10}alkenyl, C_2-C_{10}alkynyl, C_1-C_{10}alkoxy, C_1-C_{10}haloalkyl, C_1-C_{10}cyanoalkyl, C_1-C_{10}nitroalkyl, C_1-C_{10}aminoalkyl, C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_7cycloalkylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkenyloxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkynyloxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylthioC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfinylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8alkylideneaminoxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxycarbonylC_1-C_5alkyl, aminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylaminoC_1-C_5alkyl, *N*-C_1-C_5alkylcarbonyl-*N*-C_2-C_5alkylaminoalkyl, C_3-C_6trialkylsilylC_1-C_5alkyl, phenylC_1-C_5alkyl (wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), heteroarylC_1-C_5alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3alkylsulfonyl, halogen, cyano, or by nitro), C_2-C_5haloalkenyl, C_3-C_8cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, heteroaryl or heteroaryl substituted by C_1-C_3 alkyl,

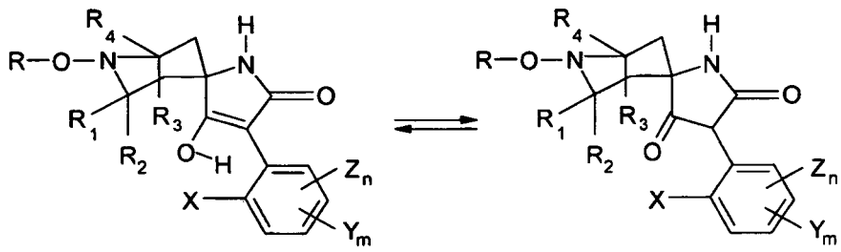
C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, heteroarylamino or heteroarylamino substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro, diheteroarylamino or diheteroarylamino substituted by C_1-C_3 alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, phenylamino or phenylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, diphenylamino, or diphenylamino substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, or C_3-C_7cycloalkylamino, diC_3-C_7cycloalkylamino or C_3-C_7cycloalkoxy, C_1-C_{10}haloalkoxy, C_1-C_5alkylamino or C_2-C_8dialkylamino, benzyloxy or phenoxy, wherein the benzyl and phenyl groups may in turn be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or nitro, and

R^h is C_1-C_{10}alkyl, C_3-C_{10}alkenyl, C_3-C_{10}alkynyl, C_1-C_{10}haloalkyl, C_1-C_{10}cyanoalkyl, C_1-C_{10}nitroalkyl, C_2-C_{10}aminoalkyl, C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_7cycloalkylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkenyloxyC_1-C_5alkyl, C_3-C_5alkynyloxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylthioC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfinylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylsulfonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8alkylideneaminoxyC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkoxycarbonylC_1-C_5alkyl, aminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_2-C_8dialkylaminocarbonylC_1-C_5alkyl, C_1-C_5alkylcarbonylaminoC_1-C_5alkyl, *N*-C_1-C_5alkylcarbonyl-*N*-C_1-C_5alkylaminoC_1-C_5alkyl, C_3-C_6trialkylsilylC_1-C_5alkyl, phenylC_1-C_5alkyl (wherein wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3 alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), heteroarylC_1-C_5alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3 alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), phenoxyC_1-C_5alkyl (wherein wherein the phenyl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3alkylsulfinyl, C_1-C_3 alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), heteroaryloxyC_1-C_5alkyl (wherein the heteroaryl may optionally be substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, C_1-C_3alkylthio, C_1-C_3akylsulfinyl, C_1-C_3 alkylsulfonyl, halogen, cyano or by nitro), C_3-C_5haloalkenyl, C_3-C_8cycloalkyl, phenyl or phenyl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen or by nitro, or heteroaryl, or heteroaryl substituted by C_1-C_3alkyl, C_1-C_3haloalkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3haloalkoxy, halogen, cyano or by nitro.

In particular, the latentiating group G is a group $-C(X^a)-R^a$ or $-C(X^b)-X^c-R^b$, and the meanings of X^a, R^a, X^b, X^c and R^b are as defined above.

It is preferred that G is hydrogen, an alkali metal or alkaline earth metal, or an ammonium or sulfonium group, where hydrogen is especially preferred.

Depending on the nature of the substituents, compounds of formula I may exist in different isomeric forms. When G is hydrogen, for example, compounds of formula I may exist in different tautomeric forms:



This invention covers all such isomers and tautomers and mixtures thereof in all proportions. Also, when substituents contain double bonds, *cis*- and *trans*-isomers can exist. These isomers, too, are within the scope of the claimed compounds of the formula I.

The invention relates also to the agriculturally acceptable salts which the compounds of formula I are able to form with transition metal, alkali metal and alkaline earth metal bases, amines, quaternary ammonium bases or tertiary sulfonium bases.

Among the transition metal, alkali metal and alkaline earth metal salt formers, special mention should be made of the hydroxides of copper, iron, lithium, sodium, potassium, magnesium and calcium, and preferably the hydroxides, bicarbonates and carbonates of sodium and potassium.

Examples of amines suitable for ammonium salt formation include ammonia as well as primary, secondary and tertiary C_1-C_{18}alkylamines, C_1-C_4hydroxyalkylamines and C_2-C_4alkoxyalkyl-amines, for example methylamine, ethylamine, *n*-propylamine, *i*-propylamine, the four butylamine isomers, *n*-amylamine, *i*-amylamine, hexylamine, heptylamine, octylamine, nonylamine, decylamine, pentadecylamine, hexadecylamine, heptadecylamine, octadecylamine, methylethylamine, methylisopropylamine, methylhexylamine, methylnonylamine, methylpentadecylamine, methyloctadecylamine, ethylbutylamine, ethylheptylamine, ethyloctylamine, hexylheptylamine, hexyloctylamine, dimethylamine, diethylamine, di-*n*-propylamine, di-*i*-propylamine, di-*n*-butylamine, di-*n*-

amylamine, di-*i*-amylamine, dihexylamine, diheptylamine, dioctylamine, ethanolamine, *n*-propanolamine, *i*-propanolamine, *N*,*N*-diethanolamine, *N*-ethylpropanolamine, *N*-butylethanolamine, allylamine, *n*-but-2-enylamine, *n*-pent-2-enylamine, 2,3-dimethylbut-2-enylamine, dibut-2-enylamine, *n*-hex-2-enylamine, propylenediamine, trimethylamine, triethylamine, tri-*n*-propylamine, tri-*i*-opropylamine, tri-*n*-butylamine, tri-*i*-butylamine, tri-*sec*-butylamine, tri-*n*-amylamine, methoxyethylamine and ethoxyethylamine; heterocyclic amines, for example pyridine, quinoline, isoquinoline, morpholine, piperidine, pyrrolidine, indoline, quinuclidine and azepine; primary arylamines, for example anilines, methoxyanilines, ethoxyanilines, *o*-, *m*- and *p*-toluidines, phenylenediamines, benzidines, naphthylamines and *o*-, *m*- and *p*-chloroanilines; but especially triethylamine, *i*-propylamine and di-*i*-propylamine.

Preferred quaternary ammonium bases suitable for salt formation correspond, for example, to the formula $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$, wherein R_a, R_b, R_c and R_d are each independently of the others hydrogen or C_1-C_4alkyl. Further suitable tetraalkylammonium bases with other anions can be obtained, for example, by anion exchange reactions.

Preferred tertiary sulfonium bases suitable for salt formation correspond, for example, to the formula $[SR_eR_fR_g]OH$, wherein R_e, R_f and R_g are each independently of the others C_1-C_4 alkyl. Trimethylsulfonium hydroxide is especially preferred. Suitable sulfonium bases may be obtained from the reaction of thioethers, in particular dialkylsulfides, with alkylhalides, followed by conversion to a suitable base, for example a hydroxide, by anion exchange reactions.

It should be understood that in those compounds of formula I, where G is a metal, ammonium or sulfonium as mentioned above and as such represents a cation, the corresponding negative charge is largely delocalised across the O-C=C-C=O unit.

The compounds of formula I according to the invention also include hydrates which may be formed during the salt formation.

In the compounds of the formula I, the substituent R is preferably C_1-C_4alkyl, in particular methyl or ethyl.

Preferably, X, Y and Z denote C_1-C_4alkyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_4alkoxy or halogen, in particular methyl, ethyl, cyclopropyl, methoxy, fluoro or chloro, when m+n is 1-3, in particular, when m+n is 1-2.

Alternatively, Y and Z, independently of each other, denote C_1-C_4alkyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_4alkoxy, halogen, phenyl or phenyl substituted by C_{1-4}alkyl or halogen, in particular methyl, ethyl, cyclopropyl, methoxy, fluoro, chloro, phenyl or phenyl substituted with halogen, in particular fluoro or chloro, in particular in 4-position, when m+n is 1-3, in particular, when m+n is 1-2.

In preferred group of compounds of the formula I, R_1 to R_4 are hydrogen.

In another preferred group of compounds of the formula (I), R is methyl or ethyl, X is methyl, ethyl, cyclopropyl, methoxy, fluoro or chloro, Y and Z, independently of each other, are methyl, ethyl, cyclopropyl, methoxy, fluoro, chloro, phenyl or phenyl substituted by halogen or C_1-C_2alkyl, G is hydrogen, and R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen.

The invention covers also salts of the compounds of the formula I with amines, alkali metal and alkaline earth metal bases or quaternary ammonium bases.

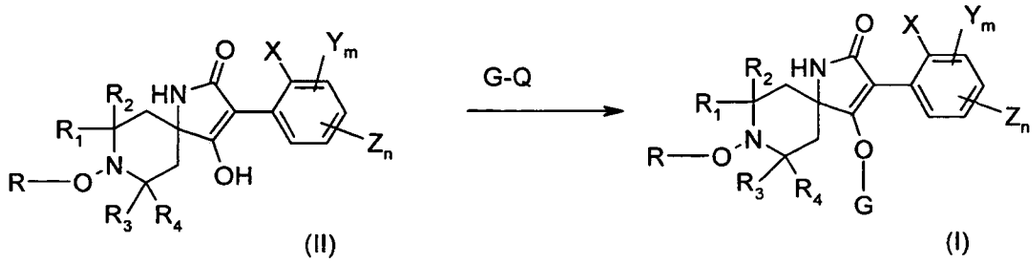
Among the alkali metal and alkaline earth metal hydroxides as salt formers, special mention should be made of the hydroxides of lithium, sodium, potassium, magnesium and calcium, but especially the hydroxides of sodium and potassium. The compounds of formula I according to the invention also include hydrates which may be formed during the salt formation.

Examples of amines suitable for ammonium salt formation include ammonia as well as primary, secondary and tertiary C_1-C_{18}alkylamines, C_1-C_4hydroxyalkylamines and C_2-C_4alkoxyalkylamines, for example methylamine, ethylamine, n-propylamine, isopropylamine, the four butylamine isomers, n-amylamine, isoamylamine, hexylamine, heptylamine, octylamine, nonylamine, decylamine, pentadecylamine, hexadecylamine, heptadecylamine, octadecylamine, methylethylamine, methylisopropylamine, methylhexylamine, methylnonylamine, methylpentadecylamine, methyloctadecylamine, ethylbutylamine, ethylheptylamine, ethyloctylamine, hexylheptylamine, hexyloctylamine, dimethylamine, diethylamine, di-n-propylamine, diisopropylamine, di-n-butylamine, di-n-amylamine, diisoamylamine, dihexylamine, diheptylamine, dioctylamine, ethanolamine, n-propanolamine, isopropanolamine, N,N-diethanolamine, N-ethylpropanolamine, N-butylethanolamine, allylamine, n-but-2-enylamine, n-pent-2-enylamine, 2,3-dimethylbut-2-enylamine, dibut-2-enylamine, n-hex-2-enylamine, propylenediamine, trimethylamine,

triethylamine, tri-n-propylamine, triisopropylamine, tri-n-butylamine, triisobutylamine, tri-sec-butylamine, tri-n-amylamine, methoxyethylamine and ethoxyethylamine; heterocyclic amines, for example pyridine, quinoline, isoquinoline, morpholine, piperidine, pyrrolidine, indoline, quinuclidine and azepine; primary arylamines, for example anilines, methoxyanilines, ethoxyanilines, o-, m- and p-toluidines, phenylenediamines, benzidines, naphthylamines and o-, m- and p-chloroanilines; but especially triethylamine, isopropylamine and diisopropylamine.

Preferred quaternary ammonium bases suitable for salt formation correspond, for example, to the formula $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$ wherein R_a, R_b, R_c and R_d are each independently of the others C_1-C_4alkyl. Further suitable tetraalkylammonium bases with other anions can be obtained, for example, by anion exchange reactions.

The compounds of the invention may be made by a variety of methods. For example, the compounds of formula I, wherein the substituents have the meanings assigned to them above, can be prepared by means of processes known *per se*, e.g. by treating compounds of formula II with an alkylating, acylating, phosphorylating or sulfonylating agent G-Q in the presence of at least one equivalent of a base, where G is the alkyl, acyl, phosphoryl or sulfonyl group to be incorporated and Q is a nucleofuge:



(II) (I)

Compounds of formula I, wherein G is a latentiating group of the formula $-C(X^a)-R^a$, $C(X^b)-X^c-R^b$ or $-C(X^d)-NR^cR^d$ may be prepared by known procedures as described, for example, in US 6774133, US 6555567 and US 6479489. Typically, compounds of formula II are treated with an acylating agent such as an acid halide (especially acid chloride), acid anhydride, haloformate (especially chloroformate), halothioformate (especially chlorothioformate), isocyanate, isothiocycanate, carbamoyl halide (especially carbamoyl chloride) or thiocarbamoyl chloride (especially thiocarbamoyl chloride) in the presence of at least one equivalent of a suitable base, optionally in the presence of a suitable solvent. The base may be inorganic such as an alkali metal carbonate or hydroxide or a metal hydride, or an organic base such as a tertiary amine or metal alkoxide. Examples of suitable inorganic

bases include sodium carbonate, sodium or potassium hydroxide, sodium hydride, and suitable organic bases include trialkylamines such as trimethylamine and triethylamine, pyridines or other amine bases such as 1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene. Preferred bases include triethylamine and pyridine. Suitable solvents for this reaction are selected to be compatible with the reagents and include ethers such as tetrahydrofuran and 1,2-dimethoxyethane and halogenated solvents such as dichloromethane and chloroform. Certain bases, such as pyridine and triethylamine, may be employed successfully as both base and solvent. For cases, where the acylating agent is a carboxylic acid, acylation is preferably effected in the presence of a coupling agent such as 2-chloro-1-methylpyridinium iodide, *N,N'*-dicyclohexycarbodiimide, 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide and *N,N'*-carbodiimidazole, and a base such as triethylamine or pyridine in a suitable solvent such as tetrahydrofuran, dichloromethane and acetonitrile. Suitable procedures are described, for example, in US 6774133, US 6555567 and US 6479489.

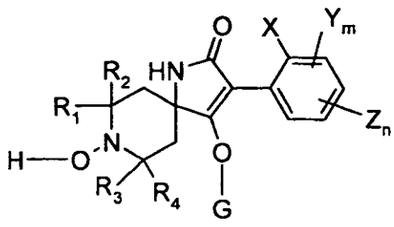
Compounds of formula I, wherein G is a latentiating group of the formula $C(X^b)$-X^c-R^b or -$C(X^d)$-NR^cR^d, may be also be prepared by treating compounds of formula II with phosgene or a phosgene equivalent, optionally in the presence of a solvent such as toluene or ethyl acetate, and a base and reacting the resultant chloroformate, or equivalent, with an alcohol, thiol or amine under known conditions, as described, for example, in US 6774133, US 6555567 and US 6479489.

Compounds of formula I, wherein G is a latentiating group of the formula -$P(X^e)R^fR^g$ may be prepared from compounds of formula II using procedures described, for example, in US 6774133, US 6555567 and US 6479489.

Compounds of formula I, wherein G is a latentiating group of the formula -SO_2R^e, may be prepared by reaction of compounds of formula II with an alkyl or aryl sulfonyl halide, preferably in the presence of at least one equivalent of base.

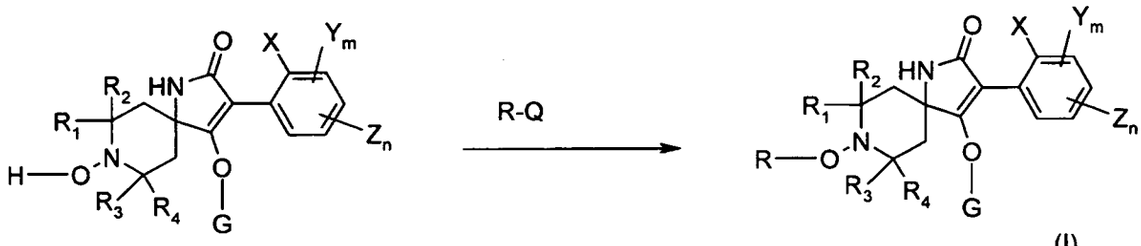
Compounds of formula I, wherein G is C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl or a latentiating group of the formula CH_2-X^f-R^h, may be prepared by treatment of a compound of formula II with a compound of formula G-Y wherein Y is a halogen (especially bromine or iodine), sulfonate (especially mesylate or tosylate) or a sulfate preferably in the presence of a base, under known conditions.

Compounds of formula III



(III)

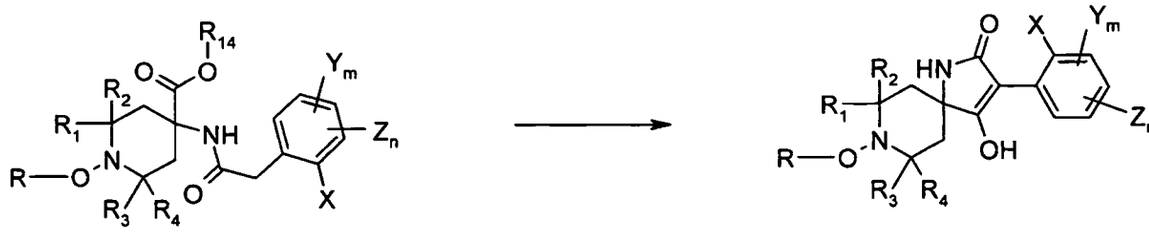
can be obtained by catalytic hydrogenation of compounds of formula I, in which R is represented by a benzyl group.



(III) (I)

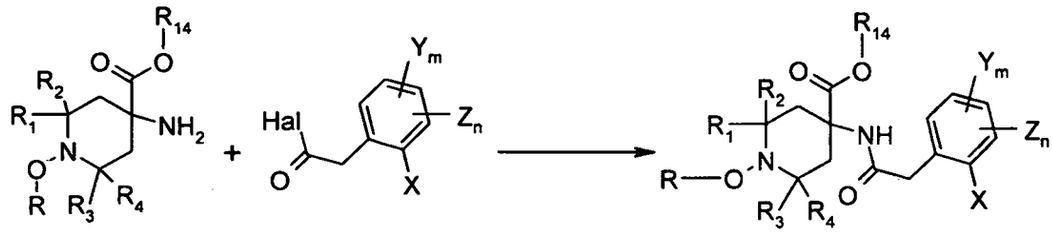
Compounds of formula I, in which R represents $-C(X^a)-R^a$, $C(X^b)-X^c-R^b$ or $-C(X^d)-NR^cR^d$ SO_2R^e, $P(X^e)R^fR^g$ or $CH_2-X^f-R^h$, can be obtained by treating compounds of formula III with an alkylating, acylating, phosphorylating or sulfonylating agent R-Q, wherein Q represents a nucleofuge, in the presence of at least one equivalent of a base.

Suitable conditions are the same as described above for the conversion of compounds of formula II to compounds of formula I.



(IV) (II)

Compounds of formula II may be prepared via the cyclisation of compounds of formula IV, wherein R_{14} is C_{1-4}alkyl, preferably in the presence of base, and optionally in the presence of a suitable solvent, by methods described, for example, in US 6774133, US 6555567 and US 6479489.

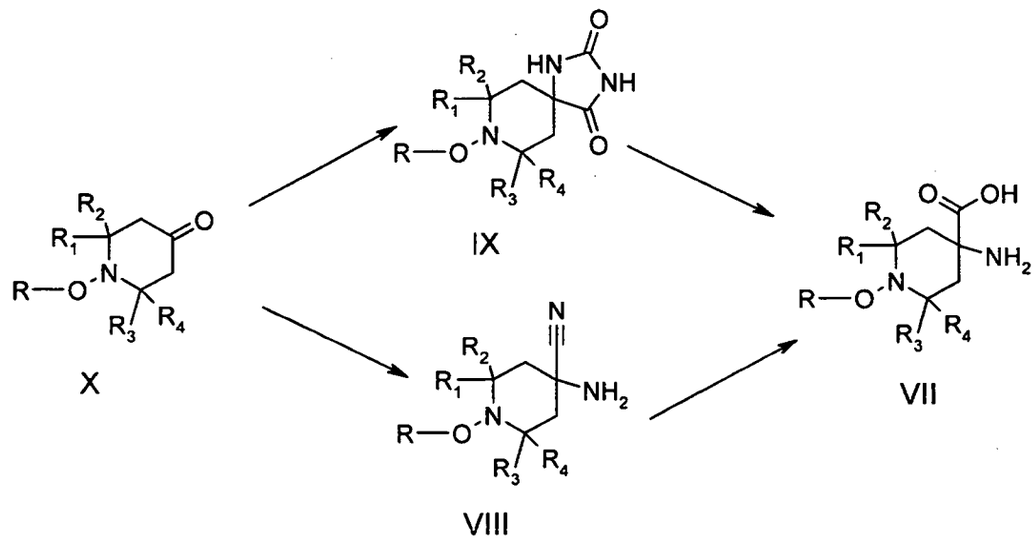


(V) (VI) (IV)

Compounds of formula IV may be prepared by reacting amino acid derivatives of formula V with phenylacetyl halides of formula VI, preferably in the presence of base in a suitable solvent by known methods described, for example, in US 6774133, US 6555567 and US 6479489.

Phenylacetyl halides of formula VI, wherein Hal is Cl or Br, are known compounds or can be prepared by known methods as described, for example, in US 6774133, US 6555567 and US 6479489.

Amino acid esters of formula V, wherein R_{14} is C_1-C_4alkyl, can be prepared by known methods from amino acids of formula VII. These compounds can be isolated as free amines or amine salts.



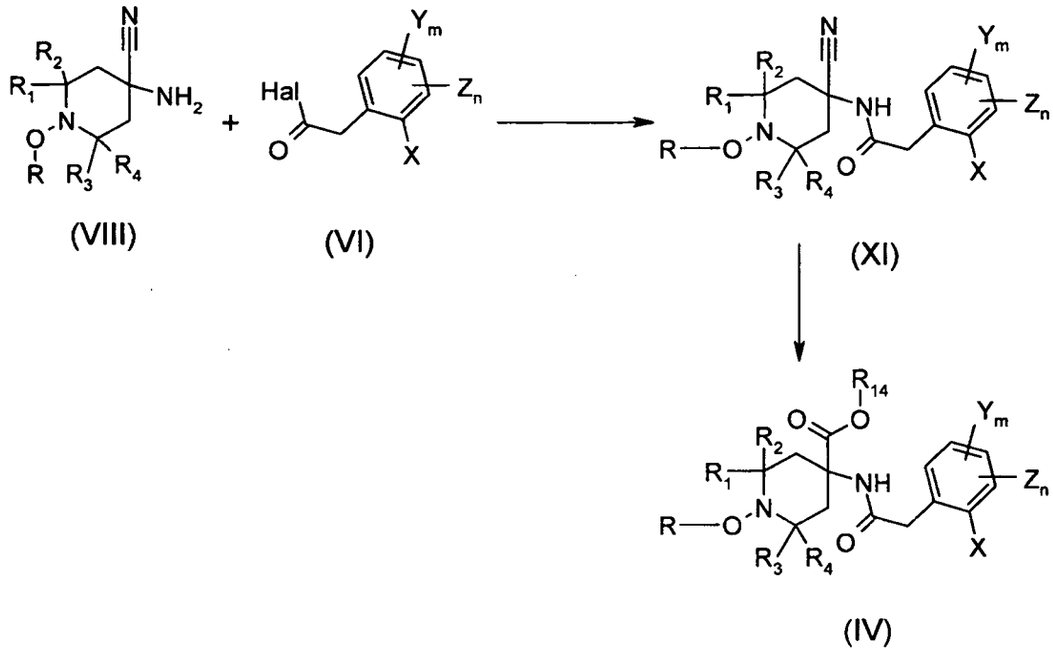
X IX VIII VII

Amino acids of formula VII can be prepared from ketons of formula X by means of Strecker Synthesis via amino nitriles of formula VIII.

Alternatively, amino acids of formula VII can be prepared from ketones of formula X by means of Bucherer Bergs reaction via hydantoins of formula IX.

Compounds of formula X, where R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen and R is C_{1-4} alkyl, C_{1-4} haloalkyl, C_3-C_6 alkenyl, C_3-C_6 alkinyl or a benzyl group, are known or can be obtained, for example, according to Journal of Organic Chemistry (1961), 26, 1867-74).

Compounds of formula X, where R_1, R_2, R_3 and R_4 are CH_3 and R is a C_{1-4} alkyl or C_3-C_6 alkenyl, are known or can be obtained in analogy to procedures described, for example, in WO9854174.



Alternatively, compounds of formula IV may be prepared by subjecting derivatives of formula XI to alcoholysis with $R_{14}OH$, preferably in in acidic media by known methods described, for example, in US 6774133, US 6555567 and US 6479489.
Compounds of formula XI may be themselves prepared by reacting amino nitriles of formula VIII with phenylacetyl halides of formula VI, preferably in the presence of base in a suitable solvent by known methods described, for example, in US 6774133, US 6555567 and US 6479489.

The compounds of the formulae IV, V, VII, VIII, IX and XI, and salts thereof in the case of compounds V, VII and VIII, are novel and have been specifically designed for the synthesis of the compounds of the formula I. The remaining starting compounds and intermediates of

the reaction schemes are known or can be prepared according to methods known to a person skilled in the art.

The reactants can be reacted in the presence of a base. Examples of suitable bases are alkali metal or alkaline earth metal hydroxides, alkali metal or alkaline earth metal hydrides, alkali metal or alkaline earth metal amides, alkali metal or alkaline earth metal alkoxides, alkali metal or alkaline earth metal acetates, alkali metal or alkaline earth metal carbonates, alkali metal or alkaline earth metal dialkylamides or alkali metal or alkaline earth metal alkylsilylamides, alkylamines, alkylenediamines, free or N-alkylated saturated or unsaturated cycloalkylamines, basic heterocycles, ammonium hydroxides and carbocyclic amines. Examples which may be mentioned are sodium hydroxide, sodium hydride, sodium amide, sodium methoxide, sodium acetate, sodium carbonate, potassium tert-butoxide, potassium hydroxide, potassium carbonate, potassium hydride, lithium diisopropylamide, potassium bis(trimethylsilyl)amide, calcium hydride, triethylamine, diisopropylethylamine, triethylenediamine, cyclohexylamine, N-cyclohexyl-N,N-dimethylamine, N,N-diethylaniline, pyridine, 4-(N,N-dimethylamino)pyridine, quinuclidine, N-methylmorpholine, benzyltrimethylammonium hydroxide and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU).

The reactants can be reacted with each other as such, i.e. without adding a solvent or diluent. In most cases, however, it is advantageous to add an inert solvent or diluent or a mixture of these. If the reaction is carried out in the presence of a base, bases which are employed in excess, such as triethylamine, pyridine, N-methylmorpholine or N,N-diethylaniline, may also act as solvents or diluents.

The reaction is advantageously carried out in a temperature range from approximately -80°C to approximately +140°C, preferably from approximately -30°C to approximately +100°C, in many cases in the range between ambient temperature and approximately +80°C.

A compound I can be converted in a manner known per se into another compound I by replacing one or more substituents of the starting compound I in the customary manner by (an)other substituent(s) according to the invention.

Depending on the choice of the reaction conditions and starting materials which are suitable in each case, it is possible, for example, in one reaction step only to replace one substituent

by another substituent according to the invention, or a plurality of substituents can be replaced by other substituents according to the invention in the same reaction step.

Salts of compounds I can be prepared in a manner known per se. Thus, for example, acid addition salts of compounds I are obtained by treatment with a suitable acid or a suitable ion exchanger reagent and salts with bases are obtained by treatment with a suitable base or with a suitable ion exchanger reagent.

Salts of compounds I can be converted in the customary manner into the free compounds I, acid addition salts, for example, by treatment with a suitable basic compound or with a suitable ion exchanger reagent and salts with bases, for example, by treatment with a suitable acid or with a suitable ion exchanger reagent.

Salts of compounds I can be converted in a manner known per se into other salts of compounds I, acid addition salts, for example, into other acid addition salts, for example by treatment of a salt of inorganic acid such as hydrochloride with a suitable metal salt such as a sodium, barium or silver salt, of an acid, for example with silver acetate, in a suitable solvent in which an inorganic salt which forms, for example silver chloride, is insoluble and thus precipitates from the reaction mixture.

Depending on the procedure or the reaction conditions, the compounds I, which have salt-forming properties can be obtained in free form or in the form of salts.

The compounds I and, where appropriate, the tautomers thereof, in each case in free form or in salt form, can be present in the form of one of the isomers which are possible or as a mixture of these, for example in the form of pure isomers, such as antipodes and/or diastereomers, or as isomer mixtures, such as enantiomer mixtures, for example racemates, diastereomer mixtures or racemate mixtures, depending on the number, absolute and relative configuration of asymmetric carbon atoms which occur in the molecule and/or depending on the configuration of non-aromatic double bonds which occur in the molecule; the invention relates to the pure isomers and also to all isomer mixtures which are possible and is to be understood in each case in this sense hereinabove and hereinbelow, even when stereochemical details are not mentioned specifically in each case.

Diastereomer mixtures or racemate mixtures of compounds I, in free form or in salt form, which can be obtained depending on which starting materials and procedures have been

chosen can be separated in a known manner into the pure diasteromers or racemates on the basis of the physicochemical differences of the components, for example by fractional crystallization, distillation and/or chromatography.

Enantiomer mixtures, such as racemates, which can be obtained in a similar manner can be resolved into the optical antipodes by known methods, for example by recrystallization from an optically active solvent, by chromatography on chiral adsorbents, for example high-performance liquid chromatography (HPLC) on acetyl celulose, with the aid of suitable microorganisms, by cleavage with specific, immobilized enzymes, via the formation of inclusion compounds, for example using chiral crown ethers, where only one enantiomer is complexed, or by conversion into diastereomeric salts, for example by reacting a basic end-product racemate with an optically active acid, such as a carboxylic acid, for example camphor, tartaric or malic acid, or sulfonic acid, for example camphorsulfonic acid, and separating the diastereomer mixture which can be obtained in this manner, for example by fractional crystallization based on their differing solubilities, to give the diastereomers, from which the desired enantiomer can be set free by the action of suitable agents, for example basic agents.

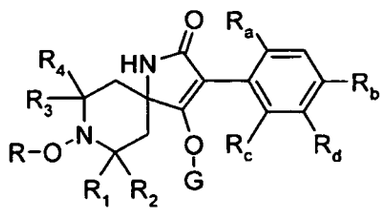
Pure diastereomers or enantiomers can be obtained according to the invention not only by separating suitable isomer mixtures, but also by generally known methods of diastereoselective or enantioselective synthesis, for example by carrying out the process according to the invention with starting materials of a suitable stereochemistry.

It is advantageous to isolate or synthesize in each case the biologically more effective isomer, for example enantiomer or diastereomer, or isomer mixture, for example enantiomer mixture or diastereomer mixture, if the individual components have a different biological activity.

The compounds I and, where appropriate, the tautomers thereof, in each case in free form or in salt form, can, if appropriate, also be obtained in the form of hydrates and/or include other solvents, for example those which may have been used for the crystallization of compounds which are present in solid form.

The compounds in Tables 1 to 22 below illustrate the compounds of the invention.

Table 1: This table discloses the 105 compounds T1.001 to T1.105 of the formula Ia:



(Ia),

wherein R is CH_3, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined below:

No.	R_a	R_b	R_c	R_d
T1.001	Br	H	H	H
T1.002	Cl	H	H	H
T1.003	CH_3	H	H	H
T1.004	CH_2CH_3	H	H	H
T1.005	OCH_3	H	H	H
T1.006	Br	Cl	H	H
T1.007	Cl	Br	H	H
T1.008	Cl	Cl	H	H
T1.009	Cl	CH_3	H	H
T1.010	CH_3	Cl	H	H
T1.011	CH_3	CH_3	H	H
T1.012	Cl	H	Cl	H
T1.013	Cl	H	CH_3	H
T1.014	Cl	H	CH_2CH_3	H
T1.015	Cl	H	OCH_3	H
T1.016	CH_3	H	CH_3	H
T1.017	CH_3	H	CH_2CH_3	H
T1.018	CH_3	H	OCH_3	H
T1.019	CH_2CH_3	H	CH_2CH_3	H
T1.020	CH_2CH_3	H	OCH_3	H
T1.021	OCH_3	H	OCH_3	H
T1.022	Br	H	H	Cl
T1.023	Br	H	H	CH_3
T1.024	Br	H	H	4-Cl-C_6H_4
T1.025	Cl	H	H	Cl
T1.026	Cl	H	H	CH_3

No.	R_a	R_b	R_c	R_d
T1.027	Cl	H	H	4-Cl-C_6H_4
T1.028	CH_3	H	H	Br
T1.029	CH_3	H	H	Cl ,
T1.030	CH_3	H	H	CH_3
T1.031	CH_3	H	H	C_6H_5
T1.032	CH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4
T1.033	CH_2CH_3	H	H	CH_3
T1.034	CH_2CH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4
T1.035	OCH_3	H	H	CH_3
T1.036	OCH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4
T1.037	Cl	H	Cl	Br
T1.038	CH_3	H	CH_3	Br
T1.039	CH_3	H	CH_3	Cl
T1.040	CH_3	H	CH_3	4-Cl-C_6H_4
T1.041	Br	Cl	H	CH_3
T1.042	Br	CH_3	H	CH_3
T1.043	Cl	Cl	H	Cl
T1.044	Cl	Br	H	CH_3
T1.045	Cl	Cl	H	CH_3
T1.046	Cl	CH_3	H	Cl
T1.047	Cl	CH_3	H	CH_3
T1.048	CH_3	Br	H	CH_3
T1.049	CH_3	Cl	H	CH_3
T1.050	CH_3	CH_3	H	CH_3
T1.051	CH_3	CH_3	H	4-Cl-C_6H_4
T1.052	Br	Br	CH_3	H
T1.053	Br	Cl	CH_3	H
T1.054	Br	CH_3	Br	H
T1.055	Br	CH_3	Cl	H
T1.056	Cl	Br	CH_3	H
T1.057	Cl	Cl	Cl	H
T1.058	Cl	Cl	CH_3	H
T1.059	Cl	CH_3	Cl	H
T1.060	Cl	CH_3	CH_2CH_3	H
T1.061	Cl	CH_3	OCH_3	H
T1.062	Cl	4-Cl-C_6H_4	Cl	H
T1.063	Cl	4-Cl-C_6H_4	CH_3	H
T1.064	Cl	4-Cl-C_6H_4	CH_2CH_3	H

No.	R_a	R_b	R_c	R_d
T1.065	Cl	4-Cl-C_6H_4	OCH_3	H
T1.066	CH_3	Br	CH_3	H
T1.067	CH_3	Cl	CH_3	H
T1.068	CH_3	CH_3	Br	H
T1.069	CH_3	CH_3	Cl	H
T1.070	CH_3	CH_3	CH_3	H
T1.071	CH_3	CH_3	CH_2CH_3	H
T1.072	CH_3	CH_3	OCH_3	H
T1.073	CH_3	4-Cl-C_6H_4	CH_3	H
T1.074	CH_3	4-Cl-C_6H_4	CH_2CH_3	H
T1.075	CH_3	4-Cl-C_6H_4	OCH_3	H
T1.076	CH_2CH_3	Br	Br	H
T1.077	CH_2CH_3	Br	Cl	H
T1.078	CH_2CH_3	Br	CH_3	H
T1.079	CH_2CH_3	Br	CH_2CH_3	H
T1.080	CH_2CH_3	Br	OCH_3	H
T1.081	CH_2CH_3	Cl	Br	H
T1.082	CH_2CH_3	Cl	Cl	H
T1.083	CH_2CH_3	Cl	CH_3	H
T1.084	CH_2CH_3	Cl	CH_2CH_3	H
T1.085	CH_2CH_3	Cl	OCH_3	H
T1.086	CH_2CH_3	CH_3	Br	H
T1.087	CH_2CH_3	CH_3	Cl	H
T1.088	CH_2CH_3	CH_3	CH_2CH_3	H
T1.089	CH_2CH_3	CH_3	OCH_3	H
T1.090	CH_2CH_3	CH_2CH_3	CH_3	H
T1.091	CH_2CH_3	CH_2CH_3	CH_2CH_3	H
T1.092	CH_2CH_3	4-Cl-C_6H_4	Br	H
T1.093	CH_2CH_3	4-Cl-C_6H_4	CH_2CH_3	H
T1.094	CH_2CH_3	4-Cl-C_6H_4	OCH_3	H
T1.095	OCH_3	Br	CH_3	H
T1.096	OCH_3	Cl	CH_3	H
T1.097	OCH_3	CH_3	Br	H
T1.098	OCH_3	CH_3	Cl	H
T1.099	OCH_3	CH_3	OCH_3	H
T1.100	OCH_3	4-Cl-C_6H_4	OCH_3	H
T1.101	CH_3	CH_3	CH_3	F
T1.102	CH_3	CH_3	CH_3	Cl

No.	R_a	R_b	R_c	R_d
T1.103	CH_3	CH_3	CH_3	Br
T1.104	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
T1.105	CH_3	CH_3	CH_3	4-Cl-C_6H_4

Table 2: This table discloses the 105 compounds T2.001 to T2.105 of the formula Ia, wherein R is CH_2CH_3, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 3: This table discloses the 105 compounds T3.001 to T3.105 of the formula Ia, wherein R is n-C_3H_7, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 4: This table discloses the 105 compounds T4.001 to T4.105 of the formula Ia, wherein R is i-C_3H_7, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 5: This table discloses the 105 compounds T5.001 to T5.105 of the formula Ia, wherein R is allyl, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 6: This table discloses the 105 compounds T6.001 to T6.105 of the formula Ia, wherein R is benzyl, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 7: This table discloses the 105 compounds T7.001 to T7.105 of the formula Ia, wherein R is C(=O)-CH_3, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 8: This table discloses the 105 compounds T8.001 to T8.105 of the formula Ia, wherein R is C(=O)-CH_2CH_3, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 9: This table discloses the 105 compounds T9.001 to T9.105 of the formula Ia, wherein R is C(=O)-n-C_3H_7, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 10: This table discloses the 105 compounds T10.001 to T10.105 of the formula Ia, wherein R is C(=O)O-CH_3, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 11: This table discloses the 105 compounds T11.001 to T11.105 of the formula Ia, wherein R is C(=O)O-CH_2CH_3, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 12: This table discloses the 105 compounds T12.001 to T12.105 of the formula Ia, wherein R is C(=O)O-n-C_3H_7, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 13: This table discloses the 105 compounds T13.001 to T13.105 of the formula Ia, wherein R is C(=O)NH-CH_3, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 14 This table discloses the 105 compounds T14.001 to T14.105 of the formula Ia, wherein R is C(=O)NH-CH_2CH_3, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 15 This table discloses the 105 compounds T15.001 to T15.105 of the formula Ia, wherein R is C(=O)NH-n-C_3H_7, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 16 This table discloses the 105 compounds T16.001 to T16.105 of the formula Ia, wherein R is hydrogen, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 17 This table discloses the 105 compounds T17.001 to T17.105 of the formula Ia, wherein R is CH_2-O-CH_3, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 18 This table discloses the 105 compounds T18.001 to T18.105 of the formula Ia, wherein R is CH_2-O-C_2H_5, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 19 This table discloses the 105 compounds T19.001 to T19.105 of the formula Ia, wherein R is CH_2-O-C_2H_4-O-CH_3, R_1, R_2, R_3 and R_4 are hydrogen, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 20 This table discloses the 105 compounds T20.001 to T20.105 of the formula Ia, wherein R is hydrogen, R_1, R_2, R_3 and R_4 are CH_3, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 21 This table discloses the 105 compounds T21.001 to T21.105 of the formula Ia, wherein R is CH_3, R_1, R_2, R_3 and R_4 are CH_3, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

Table 22 This table discloses the 105 compounds T22.001 to T22.105 of the formula Ia, wherein R is C_2H_5, R_1, R_2, R_3 and R_4 are CH_3, G is hydrogen and R_a, R_b, R_c and R_d are as defined in Table 1.

The compounds according to the invention are preventively and/or curatively valuable active ingredients in the field of pest control, even at low rates of application, which have a very favorable biocidal spectrum and are well tolerated by warm-blooded species, fish and plants. The active ingredients according to the invention act against all or individual developmental stages of normally sensitive, but also resistant, animal pests, such as insects or representatives of the order Acarina. The insecticidal or acaricidal activity of the active ingredients according to the invention can manifest itself directly, i. e. in destruction of the pests, which takes place either immediately or only after some time has elapsed, for example during ecdysis, or indirectly, for example in a reduced oviposition and/or hatching rate, a good activity corresponding to a destruction rate (mortality) of at least 50 to 60%.

The compounds of formula I can be used to combat and control infestations of insect pests such as Lepidoptera, Diptera, Hemiptera, Thysanoptera, Orthoptera, Dictyoptera, Coleoptera, Siphonaptera, Hymenoptera and Isoptera and also other invertebrate pests, for example, acarine, nematode and mollusc pests. Insects, acarines, nematodes and molluscs are hereinafter collectively referred to as pests. The pests which may be combated and controlled by the use of the invention compounds include those pests associated with agriculture (which term includes the growing of crops for food and fibre products), horticulture and animal husbandry, companion animals, forestry and the storage

of products of vegetable origin (such as fruit, grain and timber); those pests associated with the damage of man-made structures and the transmission of diseases of man and animals; and also nuisance pests (such as flies).

Examples of pest species which may be controlled by the compounds of formula I include: *Myzus persicae* (aphid), *Aphis gossypii* (aphid), *Aphis fabae* (aphid), *Lygus* spp. (capsids), *Dysdercus* spp. (capsids), *Nilaparvata lugens* (planthopper), *Nephotettixc incticeps* (leafhopper), *Nezara* spp. (stinkbugs), *Euschistus* spp. (stinkbugs), *Leptocorisa* spp. (stinkbugs), *Frankliniella occidentalis* (thrip), Thrips spp. (thrips), *Leptinotarsa decemlineata* (Colorado potato beetle), *Anthonomus grandis* (boll weevil), *Aonidiella* spp. (scale insects), *Trialeurodes* spp. (white flies), *Bemisia tabaci* (white fly), *Ostrinia nubilalis* (European corn borer), *Spodoptera littoralis* (cotton leafworm), *Heliothis virescens* (tobacco budworm), *Helicoverpa armigera* (cotton bollworm), *Helicoverpa zea* (cotton bollworm), *Sylepta derogata* (cotton leaf roller), *Pieris brassicae* (white butterfly), *Plutella xylostella* (diamond back moth), *Agrotis* spp. (cutworms), *Chilo suppressalis* (rice stem borer), *Locusta migratoria* (locust), *Chortiocetes terminifera* (locust), *Diabrotica* spp. (rootworms), *Panonychus ulmi* (European red mite), *Panonychus citri* (citrus red mite), *Tetranychus urticae* (two-spotted spider mite), *Tetranychus cinnabarinus* (carmine spider mite), *Phyllocoptruta oleivora* (citrus rust mite), *Polyphagotarsonemus latus* (broad mite), *Brevipalpus* spp. (flat mites), *Boophilus microplus* (cattle tick), *Dermacentor variabilis* (American dog tick), *Ctenocephalides felis* (cat flea), *Liriomyza* spp. (leafminer), *Musca domestica* (housefly), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles* spp. (mosquitoes), *Culex* spp. (mosquitoes), *Lucillia* spp. (blowflies), *Blattella germanica* (cockroach), *Periplaneta americana* (cockroach), *Blatta orientalis* (cockroach), termites of the Mastotermitidae (for example *Mastotermes* spp.), the Kalotermitidae (for example *Neotermes* spp.), the Rhinotermitidae (for example *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus*, and *R. santonensis*) and the Termitidae (for example *Globitermes sulphureus*), *Solenopsis geminata* (fire ant), *Monomorium pharaonis* (pharaoh's ant), *Damalinia* spp. and *Linognathus* spp. (biting and sucking lice), and *Deroceras reticulatum* (slug).

The active ingredients according to the invention can be used for controlling, i. e. containing or destroying, pests of the abovementioned type which occur in particular on plants, especially on useful plants and ornamentals in agriculture, in horticulture and in forests, or on organs, such as fruits, flowers, foliage, stalks, tubers or roots, of such plants, and in

some cases even plant organs which are formed at a later point in time remain protected against these pests.

Suitable target crops are, in particular, cereals, such as wheat, barley, rye, oats, rice, maize or sorghum; beet, such as sugar or fodder beet; fruit, for example pomaceous fruit, stone fruit or soft fruit, such as apples, pears, plums, peaches, almonds, cherries or berries, for example strawberries, raspberries or blackberries; leguminous crops, such as beans, lentils, peas or soya; oil crops, such as oilseed rape, mustard, poppies, olives, sunflowers, coconut, castor, cocoa or ground nuts; cucurbits, such as pumpkins, cucumbers or melons; fibre plants, such as cotton, flax, hemp or jute; citrus fruit, such as oranges, lemons, grapefruit or tangerines; vegetables, such as spinach, lettuce, asparagus, cabbages, carrots, onions, tomatoes, potatoes or bell peppers; Lauraceae, such as avocado, Cinnamonium or camphor; and also tobacco, nuts, coffee, eggplants, sugarcane, tea, pepper, grapevines, hops, the plantain family, latex plants and ornamentals.

The term "crops" is to be understood as including also crops that have been rendered tolerant to herbicides like bromoxynil or classes of herbicides (such as, for example, HPPD inhibitors, ALS inhibitors, for example primisulfuron, prosulfuron and trifloxysulfuron, EPSPS (5-enol-pyrovyl-shikimate-3-phosphate-synthase) inhibitors, GS (glutamine synthetase) inhibitors) as a result of conventional methods of breeding or genetic engineering. An example of a crop that has been rendered tolerant to imidazolinones, e.g. imazamox, by conventional methods of breeding (mutagenesis) is Clearfield® summer rape (Canola). Examples of crops that have been rendered tolerant to herbicides or classes of herbicides by genetic engineering methods include glyphosate- and glufosinate-resistant maize varieties commercially available under the trade names RoundupReady® and LibertyLink®.

The term "crops" is also to be understood as including also crop plants which have been so transformed by the use of recombinant DNA techniques that they are capable of synthesising one or more selectively acting toxins, such as are known, for example, from toxin-producing bacteria, especially those of the genus Bacillus.

Toxins that can be expressed by such transgenic plants include, for example, insecticidal proteins, for example insecticidal proteins from Bacillus cereus or Bacillus popliae; or insecticidal proteins from Bacillus thuringiensis, such as δ-endotoxins, e.g. CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) or Cry9c, or vegetative insecticidal proteins (VIP), e.g. VIP1, VIP2, VIP3 or VIP3A; or insecticidal proteins of bacteria colonising nematodes, for example Photorhabdus spp. or Xenorhabdus spp., such as

Photorhabdus luminescens, Xenorhabdus nematophilus; toxins produced by animals, such as scorpion toxins, arachnid toxins, wasp toxins and other insect-specific neurotoxins; toxins produced by fungi, such as Streptomycetes toxins, plant lectins, such as pea lectins, barley lectins or snowdrop lectins; agglutinins; proteinase inhibitors, such as trypsine inhibitors, serine protease inhibitors, patatin, cystatin, papain inhibitors; ribosome-inactivating proteins (RIP), such as ricin, maize-RIP, abrin, luffin, saporin or bryodin; steroid metabolism enzymes, such as 3-hydroxysteroidoxidase, ecdysteroid-UDP-glycosyl-transferase, cholesterol oxidases, ecdysone inhibitors, HMG-COA-reductase, ion channel blockers, such as blockers of sodium or calcium channels, juvenile hormone esterase, diuretic hormone receptors, stilbene synthase, bibenzyl synthase, chitinases and glucanases.

In the context of the present invention there are to be understood by δ-endotoxins, for example CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) or Cry9c, or vegetative insecticidal proteins (VIP), for example VIP1, VIP2, VIP3 or VIP3A, expressly also hybrid toxins, truncated toxins and modified toxins. Hybrid toxins are produced recombinantly by a new combination of different domains of those proteins (see, for example, WO 02/15701). Truncated toxins, for example a truncated CryIA(b), are known. In the case of modified toxins, one or more amino acids of the naturally occurring toxin are replaced. In such amino acid replacements, preferably non-naturally present protease recognition sequences are inserted into the toxin, such as, for example, in the case of CryIIIA055, a cathepsin-D-recognition sequence is inserted into a CryIIIA toxin (see WO 03/018810).

Examples of such toxins or transgenic plants capable of synthesising such toxins are disclosed, for example, in EP-A-0 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, EP-A-0 427 529, EP-A-451 878 and WO 03/052073.

The processes for the preparation of such transgenic plants are generally known to the person skilled in the art and are described, for example, in the publications mentioned above. Cryl-type deoxyribonucleic acids and their preparation are known, for example, from WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 and WO 90/13651.

The toxin contained in the transgenic plants imparts to the plants tolerance to harmful insects. Such insects can occur in any taxonomic group of insects, but are especially

commonly found in the beetles (Coleoptera), two-winged insects (Diptera) and butterflies (Lepidoptera).

Transgenic plants containing one or more genes that code for an insecticidal resistance and express one or more toxins are known and some of them are commercially available. Examples of such plants are: YieldGard® (maize variety that expresses a CryIA(b) toxin); YieldGard Rootworm® (maize variety that expresses a CryIIIB(b1) toxin); YieldGard Plus® (maize variety that expresses a CryIA(b) and a CryIIIB(b1) toxin); Starlink® (maize variety that expresses a Cry9(c) toxin); Herculex I® (maize variety that expresses a CryIF(a2) toxin and the enzyme phosphinothricine N-acetyltransferase (PAT) to achieve tolerance to the herbicide glufosinate ammonium); NuCOTN 33B® (cotton variety that expresses a CryIA(c) toxin); Bollgard I® (cotton variety that expresses a CryIA(c) toxin); Bollgard II® (cotton variety that expresses a CryIA(c) and a CryIIA(b) toxin); VIPCOT® (cotton variety that expresses a VIP toxin); NewLeaf® (potato variety that expresses a CryIIIA toxin); Nature-Gard® Agrisure® GT Advantage (GA21 glyphosate-tolerant trait), Agrisure® CB Advantage (Bt11 corn borer (CB) trait) and Protecta®.

Further examples of such transgenic crops are:

1. Bt11 Maize from Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, France, registration number C/FR/96/05/10. Genetically modified *Zea mays* which has been rendered resistant to attack by the European corn borer (*Ostrinia nubilalis* and *Sesamia nonagrioides*) by transgenic expression of a truncated CryIA(b) toxin. Bt11 maize also transgenically expresses the enzyme PAT to achieve tolerance to the herbicide glufosinate ammonium.

2. Bt176 Maize from Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, France, registration number C/FR/96/05/10. Genetically modified *Zea mays* which has been rendered resistant to attack by the European corn borer (*Ostrinia nubilalis* and *Sesamia nonagrioides*) by transgenic expression of a CryIA(b) toxin. Bt176 maize also transgenically expresses the enzyme PAT to achieve tolerance to the herbicide glufosinate ammonium.

3. MIR604 Maize from Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, France, registration number C/FR/96/05/10. Maize which has been rendered insect-resistant by transgenic expression of a modified CryIIIA toxin. This toxin is Cry3A055

modified by insertion of a cathepsin-D-protease recognition sequence. The preparation of such transgenic maize plants is described in WO 03/018810.

4. MON 863 Maize from Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Brussels, Belgium, registration number C/DE/02/9. MON *863* expresses a CryIIIB(b1) toxin and has resistance to certain Coleoptera insects.

5. IPC 531 Cotton from Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Brussels, Belgium, registration number C/ES/96/02.

6. 1507 Maize from Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Brussels, Belgium, registration number C/NL/00/10. Genetically modified maize for the expression of the protein Cry1F for achieving resistance to certain Lepidoptera insects and of the PAT protein for achieving tolerance to the herbicide glufosinate ammonium.

7. NK603 × MON 810 Maize from Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Brussels, Belgium, registration number C/GB/02/M3/03. Consists of conventionally bred hybrid maize varieties by crossing the genetically modified varieties NK603 and MON 810. NK603 × MON 810 Maize transgenically expresses the protein CP4 EPSPS, obtained from *Agrobacterium sp.* strain CP4, which imparts tolerance to the herbicide Roundup® (contains glyphosate), and also a CryIA(b) toxin obtained from *Bacillus thuringiensis subsp. kurstaki* which brings about tolerance to certain Lepidoptera, include the European corn borer.

Transgenic crops of insect-resistant plants are also described in BATS (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit, Zentrum BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basel, Switzerland) Report 2003.

The term "crops" is to be understood as including also crop plants which have been so transformed by the use of recombinant DNA techniques that they are capable of synthesising antipathogenic substances having a selective action, such as, for example, the so-called "pathogenesis-related proteins" (PRPs, see e.g. EP-A-0 392 225). Examples of such antipathogenic substances and transgenic plants capable of synthesising such antipathogenic substances are known, for example, from EP-A-0 392 225, WO 95/33818, and EP-A-0 353 191. The methods of producing such transgenic plants are generally

known to the person skilled in the art and are described, for example, in the publications mentioned above.

Antipathogenic substances which can be expressed by such transgenic plants include, for example, ion channel blockers, such as blockers for sodium and calcium channels, for example the viral KP1, KP4 or KP6 toxins; stilbene synthases; bibenzyl synthases; chitinases; glucanases; the so-called "pathogenesis-related proteins" (PRPs; see e.g. EP-A-0 392 225); antipathogenic substances produced by microorganisms, for example peptide antibiotics or heterocyclic antibiotics (see e.g. WO 95/33818) or protein or polypeptide factors involved in plant pathogen defence (so-called "plant disease resistance genes", as described in WO 03/000906).

Further areas of use of the compounds according to the invention are the protection of stored goods and storerooms and the protection of raw materials, such as wood, textiles, floor coverings or buildings, and also in the hygiene sector, especially the protection of humans, domestic animals and productive livestock against pests of the mentioned type.

In the hygiene sector, the compounds according to the invention are active against ectoparasites such as hard ticks, soft ticks, mange mites, harvest mites, flies (biting and licking), parasitic fly larvae, lice, hair lice, bird lice and fleas.

Examples of such parasites are:

Of the order Anoplurida: Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp. and Phtirus spp., Solenopotes spp..

Of the order Mallophagida: Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp. and Felicola spp..

Of the order Diptera and the suborders Nematocerina and Brachycerina, for example 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. and Melophagus spp..

Of the order Siphonapterida, for example Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Of the order Heteropterida, for example Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Of the order Blattarida, for example Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattelagermanica and Supella spp..

Of the subclass Acaria (Acarida) and the orders Meta- and Meso-stigmata, for example Argas spp., Ornithodorus 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. and Varroa spp..

Of the orders Actinedida (Prostigmata) and Acaridida (Astigmata), for example Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergatesspp., 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. and Laminosioptes spp..

The compounds according to the invention are also suitable for protecting against insect infestation in the case of materials such as wood, textiles, plastics, adhesives, glues, paints, paper and card, leather, floor coverings and buildings.

The invention therefore provides a method of combating and controlling insects, acarines, nematodes or molluscs which comprises applying an insecticidally, acaricidally, nematicidally or molluscicidally effective amount of a compound of formula I, or a composition containing a compound of formula I, to a pest, a locus of pest, or to a plant susceptible to attack by a pest, The compounds of formula I are preferably used against insects or acarines.

The term "plant" as used herein includes seedlings, bushes and trees.

The invention therefore also relates to pesticidal compositions such as emulsifiable concentrates, suspension concentrates, directly sprayable or dilutable solutions, spreadable pastes, dilute emulsions, soluble powders, dispersible powders, wettable powders, dusts,

granules or encapsulations in polymeric substances, which comprise - at least - one of the active ingredients according to the invention and which are to be selected to suit the intended aims and the prevailing circumstances.

In these compositions, the active ingredient is employed in pure form, a solid active ingredient for example in a specific particle size, or, preferably, together with - at least - one of the auxiliaries conventionally used in the art of formulation, such as extenders, for example solvents or solid carriers, or such as surface-active compounds (surfactants).

Examples of suitable solvents are: unhydrogenated or partially hydrogenated aromatic hydrocarbons, preferably the fractions C8 to C12 of alkylbenzenes, such as xylene mixtures, alkylated naphthalenes or tetrahydronaphthalene, aliphatic or cycloaliphatic hydrocarbons, such as paraffins or cyclohexane, alcohols such as ethanol, propanol or butanol, glycols and their ethers and esters such as propylene glycol, dipropylene glycol ether, ethylene glycol or ethylene glycol monomethyl ether or ethylene glycol monoethyl ether, ketones, such as cyclohexanone, isophorone or diacetone alcohol, strongly polar solvents, such as N-methylpyrrolid-2-one, dimethyl sulfoxide or N,N-dimethylformamide, water, unepoxidized or epoxidized vegetable oils, such as unexpodized or epoxidized rapeseed, castor, coconut or soya oil, and silicone oils.

Solid carriers which are used for example for dusts and dispersible powders are, as a rule, ground natural minerals such as calcite, talc, kaolin, montmorillonite or attapulgite. To improve the physical properties, it is also possible to add highly disperse silicas or highly disperse absorbtive polymers. Suitable particulate adsorptive carriers for granules are porous types, such as pumice, brick grit, sepiolite or bentonite, and suitable non-sorptive carrier materials are calcite or sand. In addition, a large number of granulated materials of inorganic or organic nature can be used, in particular dolomite or comminuted plant residues.

Suitable surface-active compounds are, depending on the type of the active ingredient to be formulated, non-ionic, cationic and/or anionic surfactants or surfactant mixtures which have good emulsifying, dispersing and wetting properties. The surfactants mentioned below are only to be considered as examples; a large number of further surfactants which are conventionally used in the art of formulation and suitable according to the invention are described in the relevant literature.

Suitable non-ionic surfactants are, especially, polyglycol ether derivatives of aliphatic or cycloaliphatic alcohols, of saturated or unsaturated fatty acids or of alkyl phenols which may contain approximately 3 to approximately 30 glycol ether groups and approximately 8 to approximately 20 carbon atoms in the (cyclo)aliphatic hydrocarbon radical or approximately 6 to approximately 18 carbon atoms in the alkyl moiety of the alkyl phenols. Also suitable are water-soluble polyethylene oxide adducts with polypropylene glycol, ethylenediaminopo¬lypropylene glycol or alkyl polypropylene glycol having 1 to approximately 10 carbon atoms in the alkyl chain and approximately 20 to approximately 250 ethylene glycol ether groups and approximately 10 to approximately 100 propylene glycol ether groups. Normally, the abovementioned compounds contain 1 to approximately 5 ethylene glycol units per propy¬lene glycol unit. Examples which may be mentioned are nonylphenoxypolyethoxyethanol, castor oil polyglycol ether, polypropylene glycol/polyethylene oxide adducts, tributylpheno¬xypolyethoxyethanol, polyethylene glycol or octylphenoxypolyethoxyethanol. Also suitable are fatty acid esters of polyoxyethylene sorbitan, such as polyoxyethylene sorbitan trioleate.

The cationic surfactants are, especially, quarternary ammonium salts which generally have at least one alkyl radical of approximately 8 to approximately 22 C atoms as substituents and as further substituents (unhalogenated or halogenated) lower alkyl or hydroxyalkyl or benzyl radicals. The salts are preferably in the form of halides, methylsulfates or ethylsulfates. Examples are stearyltrimethylammonium chloride and benzylbis(2-chloroethyl)ethyl¬ammonium bromide.

Examples of suitable anionic surfactants are water-soluble soaps or water-soluble synthetic surface-active compounds. Examples of suitable soaps are the alkali, alkaline earth or (unsubstituted or substituted) ammonium salts of fatty acids having approximately 10 to approximately 22 C atoms, such as the sodium or potassium salts of oleic or stearic acid, or of natural fatty acid mixtures which are obtainable for example from coconut or tall oil; mention must also be made of the fatty acid methyl taurates. However, synthetic surfactants are used more frequently, in particular fatty sulfonates, fatty sulfates, sulfonated benzimidazole derivatives or alkylaryl sulfonates. As a rule, the fatty sulfonates and fatty sulfates are present as alkali, alkaline earth or (substituted or unsubstituted) ammonium salts and they generally have an alkyl radical of approximately 8 to approximately 22 C atoms, alkyl also to be understood as including the alkyl moiety of acyl radicals; examples which may be mentioned are the sodium or calcium salts of lignosulfonic acid, of the dodecylsulfuric ester or of a fatty alcohol sulfate mixture prepared from natural fatty acids.

This group also includes the salts of the sulfuric esters and sulfonic acids of fatty alcohol/ethylene oxide adducts. The sulfonated benzimidazole derivatives preferably contain 2 sulfonyl groups and a fatty acid radical of approximately 8 to approximately 22 C atoms. Examples of alkylarylsulfonates are the sodium, calcium or triethanolammonium salts of decylbenzenesulfonic acid, of dibutyl¬naphthalenesulfonic acid or of a naphthalenesulfonic acid/formaldehyde condensate. Also possible are, furthermore, suitable phosphates, such as salts of the phosphoric ester of a p-nonylphenol/(4-14)ethylene oxide adduct, or phospholipids.

As a rule, the compositions comprise 0.1 to 99%, especially 0.1 to 95%, of active ingredient and 1 to 99.9%, especially 5 to 99.9%, of at least one solid or liquid adjuvant, it being possible as a rule for 0 to 25%, especially 0.1 to 20%, of the composition to be surfactants(% in each case meaning percent by weight). Whereas concentrated compositions tend to be preferred for commercial goods, the end consumer as a rule uses dilute compositions which have substantially lower concentrations of active ingredient. Preferred compositions are composed in particular as follows (% = percent by weight):

Emulsifiable concentrates:

active ingredient:	1 to 95%, preferably 5 to 20%
surfactant:	1 to 30%, preferably 10 to 20 %
solvent:	5 to 98%, preferably 70 to 85%

Dusts:

active ingredient:	0.1 to 10%, preferably 0.1 to 1%
solid carrier:	99.9 to 90%, preferably 99.9 to 99%

Suspension concentrates:

active ingredient:	5 to 75%, preferably 10 to 50%
water:	94 to 24%, preferably 88 to 30%
surfactant:	1 to 40%, preferably 2 to 30%

Wettable powders:

active ingredient:	0.5 to 90%, preferably 1 to 80%
surfactant:	0.5 to 20%, preferably 1 to 15%
solid carrier:	5 to 99%, preferably 15 to 98%

Granulates:

active ingredient:	0.5 to 30%, preferably 3 to 15%
solid carrier:	99.5 to 70%, preferably 97 to 85%

The compositions can also comprise further solid or liquid auxiliaries, such as stabilizers, for example unepoxidized or epoxidized vegetable oils (for example epoxidized coconut oil, rapeseed oil or soya oil), antifoams, for example silicone oil, preservatives, viscosity regulators, binders and/or tackifiers, fertilizers or other active ingredients for achieving specific effects, for example bactericides, fungicides, nematocides, plant activators, molluscicides or herbicides.

The compositions according to the invention are prepared in a manner known per se, in the absence of auxiliaries for example by grinding, screening and/or compressing a solid active ingredient and in the presence of at least one auxiliary for example by intimately mixing and/or grinding the active ingredient with the auxiliary (auxiliaries). These processes for the preparation of the compositions and the use of the compounds I for the preparation of these compositions are also a subject of the invention.

The application methods for the compositions, that is the methods of controlling pests of the abovementioned type, such as spraying, atomizing, dusting, brushing on, dressing, scattering or pouring - which are to be selected to suit the intended aims of the prevailing circumstances - and the use of the compositions for controlling pests of the abovementioned type are other subjects of the invention. Typical rates of concentration are between 0.1 and 1000 ppm, preferably between 0.1 and 500 ppm, of active ingredient. The rate of application per hectare is generally 1 to 2000 g of active ingredient per hectare, in particular 10 to 1000 g/ha, preferably 10 to 600 g/ha.

A preferred method of application in the field of crop protection is application to the foliage of the plants (foliar application), it being possible to select frequency and rate of application to match the danger of infestation with the pest in question. Alternatively, the active ingredient can reach the plants via the root system (systemic action), by drenching the locus of the plants with a liquid composition or by incorporating the active ingredient in solid form into the locus of the plants, for example into the soil, for example in the form of granules (soil application). In the case of paddy rice crops, such granules can be metered into the flooded paddy-field.

The compositions according to the invention are also suitable for the protection of plant propagation material, for example seeds, such as fruit, tubers or kernels, or nursery plants, against pests of the abovementioned type. The propagation material can be treated with the compositions prior to planting, for example seed can be treated prior to sowing. Alternatively, the compositions can be applied to seed kernels (coating), either by soaking the kernels in a liquid composition or by applying a layer of a solid composition. It is also possible to apply the compositions when the propagation material is planted to the site of application, for example into the seed furrow during drilling. These treatment methods for plant propagation material and the plant propagation material thus treated are further subjects of the invention.

In order to apply a compound of formula I as an insecticide, acaricide, nematicide or molluscicide to a pest, a locus of pest, or to a plant susceptible to attack by a pest, a compound of formula I is usually formulated into a composition which includes, in addition to the compound of formula I, a suitable inert diluent or carrier and, optionally, a formulation adjuvant in form of a surface active agent (SFA) as described herein or, for example, in EP-B-1062217. SFAs are chemicals which are able to modify the properties of an interface (for example, liquid/solid, liquid/air or liquid/liquid interfaces) by lowering the interfacial tension and thereby leading to changes in other properties (for example dispersion, emulsification and wetting). It is preferred that all compositions (both solid and liquid formulations) comprise, by weight, 0.0001 to 95%, more preferably 1 to 85%, for example 5 to 60%, of a compound of formula I. The composition is generally used for the control of pests such that a compound of formula I is applied at a rate of from 0.1g to10kg per hectare, preferably from 1g to 6kg per hectare, more preferably from 1g to 1kg per hectare.

When used in a seed dressing, a compound of formula I is used at a rate of 0.0001g to 10g (for example 0.001g or 0.05g), preferably 0.005g to 10g, more preferably 0.005g to 4g, per kilogram of seed.

In another aspect the present invention provides an insecticidal, acaricidal, nematicidal or molluscicidal composition comprising an insecticidally, acaricidally, nematicidally or molluscicidally effective amount of a compound of formula I and a suitable carrier or diluent therefor.

In a still further aspect the invention provides a method of combating and controlling pests at a locus which comprises treating the pests or the locus of the pests with an insecticidally,

acaricidally, nematicidally or molluscicidally effective amount of a composition comprising a compound of formula I.

The compositions can be chosen from a number of formulation types, including dustable powders (DP), soluble powders (SP), water soluble granules (SG), water dispersible granules (WG), wettable powders (WP), granules (GR) (slow or fast release), soluble concentrates (SL), oil miscible liquids (OL), ultra low volume liquids (UL), emulsifiable concentrates (EC), dispersible concentrates (DC), emulsions (both oil in water (EW) and water in oil (EO)), micro-emulsions (ME), suspension concentrates (SC), aerosols, fogging/smoke formulations, capsule suspensions (CS) and seed treatment formulations. The formulation type chosen in any instance will depend upon the particular purpose envisaged and the physical, chemical and biological properties of the compound of formula I.

Dustable powders (DP) may be prepared by mixing a compound of formula I with one or more solid diluents (for example natural clays, kaolin, pyrophyllite, bentonite, alumina, montmorillonite, kieselguhr, chalk, diatomaceous earths, calcium phosphates, calcium and magnesium carbonates, sulphur, lime, flours, talc and other organic and inorganic solid carriers) and mechanically grinding the mixture to a fine powder.

Soluble powders (SP) may be prepared by mixing a compound of formula I with one or more water-soluble inorganic salts (such as sodium bicarbonate, sodium carbonate or magnesium sulphate) or one or more water-soluble organic solids (such as a polysaccharide) and, optionally, one or more wetting agents, one or more dispersing agents or a mixture of said agents to improve water dispersibility/solubility. The mixture is then ground to a fine powder. Similar compositions may also be granulated to form water soluble granules (SG).

Wettable powders (WP) may be prepared by mixing a compound of formula I with one or more solid diluents or carriers, one or more wetting agents and, preferably, one or more dispersing agents and, optionally, one or more suspending agents to facilitate the dispersion in liquids. The mixture is then ground to a fine powder. Similar compositions may also be granulated to form water dispersible granules (WG).

Granules (GR) may be formed either by granulating a mixture of a compound of formula I and one or more powdered solid diluents or carriers, or from pre-formed blank granules by absorbing a compound of formula I (or a solution thereof, in a suitable agent) in a porous

granular material (such as pumice, attapulgite clays, fuller's earth, kieselguhr, diatomaceous earths or ground corn cobs) or by adsorbing a compound of formula I (or a solution thereof, in a suitable agent) on to a hard core material (such as sands, silicates, mineral carbonates, sulphates or phosphates) and drying if necessary. Agents which are commonly used to aid absorption or adsorption include solvents (such as aliphatic and aromatic petroleum solvents, alcohols, ethers, ketones and esters) and sticking agents (such as polyvinyl acetates, polyvinyl alcohols, dextrins, sugars and vegetable oils). One or more other additives may also be included in granules (for example an emulsifying agent, wetting agent or dispersing agent).

Dispersible Concentrates (DC) may be prepared by dissolving a compound of formula I in water or an organic solvent, such as a ketone, alcohol or glycol ether. These solutions may contain a surface active agent (for example to improve water dilution or prevent crystallisation in a spray tank).

Emulsifiable concentrates (EC) or oil-in-water emulsions (EW) may be prepared by dissolving a compound of formula I in an organic solvent (optionally containing one or more wetting agents, one or more emulsifying agents or a mixture of said agents). Suitable organic solvents for use in ECs include aromatic hydrocarbons (such as alkylbenzenes or alkylnaphthalenes, exemplified by SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 and SOLVESSO 200; SOLVESSO is a Registered Trade Mark), ketones (such as cyclohexanone or methylcyclohexanone) and alcohols (such as benzyl alcohol, furfuryl alcohol or butanol), N-alkylpyrrolidones (such as N-methylpyrrolidone or N-octylpyrrolidone), dimethyl amides of fatty acids (such as C_8-C_{10} fatty acid dimethylamide) and chlorinated hydrocarbons. An EC product may spontaneously emulsify on addition to water, to produce an emulsion with sufficient stability to allow spray application through appropriate equipment. Preparation of an EW involves obtaining a compound of formula I either as a liquid (if it is not a liquid at room temperature, it may be melted at a reasonable temperature, typically below 70°C) or in solution (by dissolving it in an appropriate solvent) and then emulsifiying the resultant liquid or solution into water containing one or more SFAs, under high shear, to produce an emulsion. Suitable solvents for use in EWs include vegetable oils, chlorinated hydrocarbons (such as chlorobenzenes), aromatic solvents (such as alkylbenzenes or alkylnaphthalenes) and other appropriate organic solvents which have a low solubility in water.

Microemulsions (ME) may be prepared by mixing water with a blend of one or more solvents with one or more SFAs, to produce spontaneously a thermodynamically stable isotropic liquid formulation. A compound of formula I is present initially in either the water or the solvent/SFA blend. Suitable solvents for use in MEs include those hereinbefore described for use in in ECs or in EWs. An ME may be either an oil-in-water or a water-in-oil system (which system is present may be determined by conductivity measurements) and may be suitable for mixing water-soluble and oil-soluble pesticides in the same formulation. An ME is suitable for dilution into water, either remaining as a microemulsion or forming a conventional oil-in-water emulsion.

Suspension concentrates (SC) may comprise aqueous or non-aqueous suspensions of finely divided insoluble solid particles of a compound of formula I. SCs may be prepared by ball or bead milling the solid compound of formula I in a suitable medium, optionally with one or more dispersing agents, to produce a fine particle suspension of the compound. One or more wetting agents may be included in the composition and a suspending agent may be included to reduce the rate at which the particles settle. Alternatively, a compound of formula I may be dry milled and added to water, containing agents hereinbefore described, to produce the desired end product.

Aerosol formulations comprise a compound of formula I and a suitable propellant (for example *n*-butane). A compound of formula I may also be dissolved or dispersed in a suitable medium (for example water or a water miscible liquid, such as *n*-propanol) to provide compositions for use in non-pressurised, hand-actuated spray pumps.

A compound of formula I may be mixed in the dry state with a pyrotechnic mixture to form a composition suitable for generating, in an enclosed space, a smoke containing the compound.

Capsule suspensions (CS) may be prepared in a manner similar to the preparation of EW formulations but with an additional polymerisation stage such that an aqueous dispersion of oil droplets is obtained, in which each oil droplet is encapsulated by a polymeric shell and contains a compound of formula I and, optionally, a carrier or diluent therefor. The polymeric shell may be produced by either an interfacial polycondensation reaction or by a coacervation procedure. The compositions may provide for controlled release of the compound of formula I and they may be used for seed treatment. A compound of formula I

may also be formulated in a biodegradable polymeric matrix to provide a slow, controlled release of the compound.

A composition of the present invention may include one or more additives to improve the biological performance of the composition (for example by improving wetting, retention or distribution on surfaces; resistance to rain on treated surfaces; or uptake or mobility of a compound of formula I). Such additives include surface active agents, spray additives based on oils, for example certain mineral oils or natural plant oils (such as soy bean and rape seed oil), and blends of these with other bio-enhancing adjuvants (ingredients which may aid or modify the action of a compound of formula I).

A compound of formula I may also be formulated for use as a seed treatment, for example as a powder composition, including a powder for dry seed treatment (DS), a water soluble powder (SS) or a water dispersible powder for slurry treatment (WS), or as a liquid composition, including a flowable concentrate (FS), a solution (LS) or a capsule suspension (CS). The preparations of DS, SS, WS, FS and LS compositions are very similar to those of, respectively, DP, SP, WP, SC and DC compositions described above. Compositions for treating seed may include an agent for assisting the adhesion of the composition to the seed (for example a mineral oil or a film-forming barrier).

Wetting agents, dispersing agents and emulsifying agents may be surface active agents (SFAs) of the cationic, anionic, amphoteric or non-ionic type.

Suitable SFAs of the cationic type include quaternary ammonium compounds (for example cetyltrimethyl ammonium bromide), imidazolines and amine salts.

Suitable anionic SFAs include alkali metals salts of fatty acids, salts of aliphatic monoesters of sulphuric acid (for example sodium lauryl sulphate), salts of sulphonated aromatic compounds (for example sodium dodecylbenzenesulphonate, calcium dodecylbenzenesulphonate, butylnaphthalene sulphonate and mixtures of sodium di-*iso*propyl- and tri-*iso*propyl-naphthalene sulphonates), ether sulphates, alcohol ether sulphates (for example sodium laureth-3-sulphate), ether carboxylates (for example sodium laureth-3-carboxylate), phosphate esters (products from the reaction between one or more fatty alcohols and phosphoric acid (predominately mono-esters) or phosphorus pentoxide (predominately di-esters), for example the reaction between lauryl alcohol and

tetraphosphoric acid; additionally these products may be ethoxylated), sulphosuccinamates, paraffin or olefine sulphonates, taurates and lignosulphonates.

Suitable SFAs of the amphoteric type include betaines, propionates and glycinates.

Suitable SFAs of the non-ionic type include condensation products of alkylene oxides, such as ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or mixtures thereof, with fatty alcohols (such as oleyl alcohol or cetyl alcohol) or with alkylphenols (such as octylphenol, nonylphenol or octylcresol); partial esters derived from long chain fatty acids or hexitol anhydrides; condensation products of said partial esters with ethylene oxide; block polymers (comprising ethylene oxide and propylene oxide); alkanolamides; simple esters (for example fatty acid polyethylene glycol esters); amine oxides (for example lauryl dimethyl amine oxide); and lecithins.

Suitable suspending agents include hydrophilic colloids (such as polysaccharides, polyvinylpyrrolidone or sodium carboxymethylcellulose) and swelling clays (such as bentonite or attapulgite).

A compound of formula I may be applied by any of the known means of applying pesticidal compounds. For example, it may be applied, formulated or unformulated, to the pests or to a locus of the pests (such as a habitat of the pests, or a growing plant liable to infestation by the pests) or to any part of the plant, including the foliage, stems, branches or roots, to the seed before it is planted or to other media in which plants are growing or are to be planted (such as soil surrounding the roots, the soil generally, paddy water or hydroponic culture systems), directly or it may be sprayed on, dusted on, applied by dipping, applied as a cream or paste formulation, applied as a vapour or applied through distribution or incorporation of a composition (such as a granular composition or a composition packed in a water-soluble bag) in soil or an aqueous environment.

A compound of formula I may also be injected into plants or sprayed onto vegetation using electrodynamic spraying techniques or other low volume methods, or applied by land or aerial irrigation systems.

Compositions for use as aqueous preparations (aqueous solutions or dispersions) are generally supplied in the form of a concentrate containing a high proportion of the active ingredient, the concentrate being added to water before use. These concentrates, which

may include DCs, SCs, ECs, EWs, MEs SGs, SPs, WPs, WGs and CSs, are often required to withstand storage for prolonged periods and, after such storage, to be capable of addition to water to form aqueous preparations which remain homogeneous for a sufficient time to enable them to be applied by conventional spray equipment. Such aqueous preparations may contain varying amounts of a compound of formula I (for example 0.0001 to 10%, by weight) depending upon the purpose for which they are to be used.

A compound of formula I may be used in mixtures with fertilisers (for example nitrogen-, potassium- or phosphorus-containing fertilisers). Suitable formulation types include granules of fertiliser. The mixtures suitably contain up to 25% by weight of the compound of formula I.

The invention therefore also provides a fertiliser composition comprising a fertiliser and a compound of formula I.

The compositions of this invention may contain other compounds having biological activity, for example micronutrients or compounds having fungicidal activity or which possess plant growth regulating, herbicidal, insecticidal, nematicidal or acaricidal activity.

The compound of formula I may be the sole active ingredient of the composition or it may be admixed with one or more additional active ingredients such as a pesticide (insect, acarine, mollusc and nematode pesticide), fungicide, synergist, herbicide or plant growth regulator where appropriate. An additional active ingredient may: provide a composition having a broader spectrum of activity or increased persistence at a locus; synergise the activity or complement the activity (for example by increasing the speed of effect or overcoming repellency) of the compound of formula I; or help to overcome or prevent the development of resistance to individual components. The particular additional active ingredient will depend upon the intended utility of the composition. Examples of suitable pesticides include the following:

a) Pyrethroids, such as permethrin, cypermethrin, fenvalerate, esfenvalerate, deltamethrin, cyhalothrin (in particular lambda-cyhalothrin), bifenthrin, fenpropathrin, cyfluthrin, tefluthrin, fish safe pyrethroids (for example ethofenprox), natural pyrethrin, tetramethrin, s-bioallethrin, fenfluthrin, prallethrin or 5-benzyl-3-furylmethyl-(E)-(1R,3S)-2,2-dimethyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenemethyl)cyclopropane carboxylate;

b) Organophosphates, such as, profenofos, sulprofos, acephate, methyl parathion, azinphos-methyl, demeton-s-methyl, heptenophos, thiometon, fenamiphos, monocrotophos,

profenofos, triazophos, methamidophos, dimethoate, phosphamidon, malathion, chlorpyrifos, phosalone, terbufos, fensulfothion, fonofos, phorate, phoxim, pirimiphos-methyl, pirimiphos-ethyl, fenitrothion, fosthiazate or diazinon;

c) Carbamates (including aryl carbamates), such as pirimicarb, triazamate, cloethocarb, carbofuran, furathiocarb, ethiofencarb, aldicarb, thiofurox, carbosulfan, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, methomyl or oxamyl;

d) Benzoyl ureas, such as diflubenzuron, triflumuron, hexaflumuron, flufenoxuron or chlorfluazuron;

e) Organic tin compounds, such as cyhexatin, fenbutatin oxide or azocyclotin;

f) Pyrazoles, such as tebufenpyrad and fenpyroximate;

g) Macrolides, such as avermectins or milbemycins, for example abamectin, emamectin benzoate, ivermectin, milbemycin, spinosad or azadirachtin;

h) Hormones or pheromones;

i) Organochlorine compounds such as endosulfan, benzene hexachloride, DDT, chlordane or dieldrin;

j) Amidines, such as chlordimeform or amitraz;

k) Fumigant agents, such as chloropicrin, dichloropropane, methyl bromide or metam;

l) Chloronicotinyl compounds such as imidacloprid, thiacloprid, acetamiprid, nitenpyram or thiamethoxam;

m) Diacylhydrazines, such as tebufenozide, chromafenozide or methoxyfenozide;

n) Diphenyl ethers, such as diofenolan or pyriproxifen;

o) Indoxacarb;

p) Chlorfenapyr; or

q) Pymetrozine.

In addition to the major chemical classes of pesticide listed above, other pesticides having particular targets may be employed in the composition, if appropriate for the intended utility of the composition. For instance, selective insecticides for particular crops, for example stemborer specific insecticides (such as cartap) or hopper specific insecticides (such as buprofezin) for use in rice may be employed. Alternatively insecticides or acaricides specific for particular insect species/stages may also be included in the compositions (for example acaricidal ovo-larvicides, such as clofentezine, flubenzimine, hexythiazox or tetradifon; acaricidal motilicides, such as dicofol or propargite; acaricides, such as bromopropylate or chlorobenzilate; or growth regulators, such as hydramethylnon, cyromazine, methoprene, chlorfluazuron or diflubenzuron).

The following mixtures of the compounds of formula I with active ingredients are preferred, wherein, preferably, the term "COMPOUND OF FORMULA I" refers to a compound selected from the following Tables 1 to 22:

an adjuvant selected from the group of substances consisting of petroleum oils (alternative name) (628) + COMPOUND OF FORMULA I,

an acaricide selected from the group of substances consisting of 1,1-bis(4-chlorophenyl)-2-ethoxyethanol (IUPAC name) (910) + COMPOUND OF FORMULA I, 2,4-dichlorophenyl benzenesulfonate (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1059) + COMPOUND OF FORMULA I, 2-fluoro-*N*-methyl-*N*-1-naphthylacetamide (IUPAC name) (1295) + COMPOUND OF FORMULA I, 4-chlorophenyl phenyl sulfone (IUPAC name) (981) + COMPOUND OF FORMULA I, abamectin (1) + COMPOUND OF FORMULA I, acequinocyl (3) + COMPOUND OF FORMULA I, acetoprole [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, acrinathrin (9) + COMPOUND OF FORMULA I, aldicarb (16) + COMPOUND OF FORMULA I, aldoxycarb (863) + COMPOUND OF FORMULA I, alpha-cypermethrin (202) + COMPOUND OF FORMULA I, amidithion (870) + COMPOUND OF FORMULA I, amidoflumet [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, amidothioate (872) + COMPOUND OF FORMULA I, amiton (875) + COMPOUND OF FORMULA I, amiton hydrogen oxalate (875) + COMPOUND OF FORMULA I, amitraz (24) + COMPOUND OF FORMULA I, aramite (881) + COMPOUND OF FORMULA I, arsenous oxide (882) + COMPOUND OF FORMULA I, AVI 382 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, AZ 60541 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, azinphos-ethyl (44) + COMPOUND OF FORMULA I, azinphos-methyl (45) + COMPOUND OF FORMULA I, azobenzene (IUPAC name) (888) + COMPOUND OF FORMULA I, azocyclotin (46) + COMPOUND OF FORMULA I, azothoate (889) + COMPOUND OF FORMULA I, benomyl (62) + COMPOUND OF FORMULA I, benoxafos (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, benzoximate (71) + COMPOUND OF FORMULA I, benzyl benzoate (IUPAC name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, bifenazate (74) + COMPOUND OF FORMULA I, bifenthrin (76) + COMPOUND OF FORMULA I, binapacryl (907) + COMPOUND OF FORMULA I, brofenvalerate (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, bromocyclen (918) + COMPOUND OF FORMULA I, bromophos (920) + COMPOUND OF FORMULA I, bromophos-ethyl (921) + COMPOUND OF FORMULA I, bromopropylate (94) + COMPOUND OF FORMULA I, buprofezin (99) + COMPOUND OF FORMULA I, butocarboxim (103) + COMPOUND OF FORMULA I, butoxycarboxim (104) + COMPOUND OF FORMULA I, butylpyridaben (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, calcium polysulfide (IUPAC name) (111) + COMPOUND OF FORMULA I, camphechlor (941) + COMPOUND OF FORMULA I, carbanolate (943)

+ COMPOUND OF FORMULA I, carbaryl (115) + COMPOUND OF FORMULA I, carbofuran (118) + COMPOUND OF FORMULA I, carbophenothion (947) + COMPOUND OF FORMULA I, CGA 50'439 (development code) (125) + COMPOUND OF FORMULA I, chinomethionat (126) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorbenside (959) + COMPOUND OF FORMULA I, chlordimeform (964) + COMPOUND OF FORMULA I, chlordimeform hydrochloride (964) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorfenapyr (130) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorfenethol (968) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorfenson (970) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorfensulphide (971) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorfenvinphos (131) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorobenzilate (975) + COMPOUND OF FORMULA I, chloromebuform (977) + COMPOUND OF FORMULA I, chloromethiuron (978) + COMPOUND OF FORMULA I, chloropropylate (983) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorpyrifos (145) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorpyrifos-methyl (146) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorthiophos (994) + COMPOUND OF FORMULA I, cinerin I (696) + COMPOUND OF FORMULA I, cinerin II (696) + COMPOUND OF FORMULA I, cinerins (696) + COMPOUND OF FORMULA I, clofentezine (158) + COMPOUND OF FORMULA I, closantel (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, coumaphos (174) + COMPOUND OF FORMULA I, crotamiton (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, crotoxyphos (1010) + COMPOUND OF FORMULA I, cufraneb (1013) + COMPOUND OF FORMULA I, cyanthoate (1020) + COMPOUND OF FORMULA I, cyflumetofen (CAS Reg. No.: 400882-07-7) + COMPOUND OF FORMULA I, cyhalothrin (196) + COMPOUND OF FORMULA I, cyhexatin (199) + COMPOUND OF FORMULA I, cypermethrin (201) + COMPOUND OF FORMULA I, DCPM (1032) + COMPOUND OF FORMULA I, DDT (219) + COMPOUND OF FORMULA I, demephion (1037) + COMPOUND OF FORMULA I, demephion-O (1037) + COMPOUND OF FORMULA I, demephion-S (1037) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton (1038) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton-methyl (224) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton-O (1038) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton-O-methyl (224) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton-S (1038) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton-S-methyl (224) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton-S-methylsulphon (1039) + COMPOUND OF FORMULA I, diafenthiuron (226) + COMPOUND OF FORMULA I, dialifos (1042) + COMPOUND OF FORMULA I, diazinon (227) + COMPOUND OF FORMULA I, dichlofluanid (230) + COMPOUND OF FORMULA I, dichlorvos (236) + COMPOUND OF FORMULA I, dicliphos (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, dicofol (242) + COMPOUND OF FORMULA I, dicrotophos (243) + COMPOUND OF FORMULA I, dienochlor (1071) + COMPOUND OF FORMULA I, dimefox (1081) + COMPOUND OF FORMULA I, dimethoate (262) +

COMPOUND OF FORMULA I, dinactin (alternative name) (653) + COMPOUND OF FORMULA I, dinex (1089) + COMPOUND OF FORMULA I, dinex-diclexine (1089) + COMPOUND OF FORMULA I, dinobuton (269) + COMPOUND OF FORMULA I, dinocap (270) + COMPOUND OF FORMULA I, dinocap-4 [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, dinocap-6 [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, dinocton (1090) + COMPOUND OF FORMULA I, dinopenton (1092) + COMPOUND OF FORMULA I, dinosulfon (1097) + COMPOUND OF FORMULA I, dinoterbon (1098) + COMPOUND OF FORMULA I, dioxathion (1102) + COMPOUND OF FORMULA I, diphenyl sulfone (IUPAC name) (1103) + COMPOUND OF FORMULA I, disulfiram (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, disulfoton (278) + COMPOUND OF FORMULA I, DNOC (282) + COMPOUND OF FORMULA I, dofenapyn (1113) + COMPOUND OF FORMULA I, doramectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, endosulfan (294) + COMPOUND OF FORMULA I, endothion (1121) + COMPOUND OF FORMULA I, EPN (297) + COMPOUND OF FORMULA I, eprinomectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, ethion (309) + COMPOUND OF FORMULA I, ethoate-methyl (1134) + COMPOUND OF FORMULA I, etoxazole (320) + COMPOUND OF FORMULA I, etrimfos (1142) + COMPOUND OF FORMULA I, fenazaflor (1147) + COMPOUND OF FORMULA I, fenazaquin (328) + COMPOUND OF FORMULA I, fenbutatin oxide (330) + COMPOUND OF FORMULA I, fenothiocarb (337) + COMPOUND OF FORMULA I, fenpropathrin (342) + COMPOUND OF FORMULA I, fenpyrad (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, fenpyroximate (345) + COMPOUND OF FORMULA I, fenson (1157) + COMPOUND OF FORMULA I, fentrifanil (1161) + COMPOUND OF FORMULA I, fenvalerate (349) + COMPOUND OF FORMULA I, fipronil (354) + COMPOUND OF FORMULA I, fluacrypyrim (360) + COMPOUND OF FORMULA I, fluazuron (1166) + COMPOUND OF FORMULA I, flubenzimine (1167) + COMPOUND OF FORMULA I, flucycloxuron (366) + COMPOUND OF FORMULA I, flucythrinate (367) + COMPOUND OF FORMULA I, fluenetil (1169) + COMPOUND OF FORMULA I, flufenoxuron (370) + COMPOUND OF FORMULA I, flumethrin (372) + COMPOUND OF FORMULA I, fluorbenside (1174) + COMPOUND OF FORMULA I, fluvalinate (1184) + COMPOUND OF FORMULA I, FMC 1137 (development code) (1185) + COMPOUND OF FORMULA I, formetanate (405) + COMPOUND OF FORMULA I, formetanate hydrochloride (405) + COMPOUND OF FORMULA I, formothion (1192) + COMPOUND OF FORMULA I, formparanate (1193) + COMPOUND OF FORMULA I, gamma-HCH (430) + COMPOUND OF FORMULA I, glyodin (1205) + COMPOUND OF FORMULA I, halfenprox (424) + COMPOUND OF FORMULA I, heptenophos (432) + COMPOUND OF FORMULA I, hexadecyl cyclopropanecarboxylate (IUPAC/Chemical Abstracts name)

(1216) + COMPOUND OF FORMULA I, hexythiazox (441) + COMPOUND OF FORMULA I, iodomethane (IUPAC name) (542) + COMPOUND OF FORMULA I, isocarbophos (alternative name) (473) + COMPOUND OF FORMULA I, isopropyl *O*-(methoxyaminothiophosphoryl)salicylate (IUPAC name) (473) + COMPOUND OF FORMULA I, ivermectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, jasmolin I (696) + COMPOUND OF FORMULA I, jasmolin II (696) + COMPOUND OF FORMULA I, jodfenphos (1248) + COMPOUND OF FORMULA I, lindane (430) + COMPOUND OF FORMULA I, lufenuron (490) + COMPOUND OF FORMULA I, malathion (492) + COMPOUND OF FORMULA I, malonoben (1254) + COMPOUND OF FORMULA I, mecarbam (502) + COMPOUND OF FORMULA I, mephosfolan (1261) + COMPOUND OF FORMULA I, mesulfen (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, methacrifos (1266) + COMPOUND OF FORMULA I, methamidophos (527) + COMPOUND OF FORMULA I, methidathion (529) + COMPOUND OF FORMULA I, methiocarb (530) + COMPOUND OF FORMULA I, methomyl (531) + COMPOUND OF FORMULA I, methyl bromide (537) + COMPOUND OF FORMULA I, metolcarb (550) + COMPOUND OF FORMULA I, mevinphos (556) + COMPOUND OF FORMULA I, mexacarbate (1290) + COMPOUND OF FORMULA I, milbemectin (557) + COMPOUND OF FORMULA I, milbemycin oxime (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, mipafox (1293) + COMPOUND OF FORMULA I, monocrotophos (561) + COMPOUND OF FORMULA I, morphothion (1300) + COMPOUND OF FORMULA I, moxidectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, naled (567) + COMPOUND OF FORMULA I, NC-184 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, NC-512 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, nifluridide (1309) + COMPOUND OF FORMULA I, nikkomycins (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, nitrilacarb (1313) + COMPOUND OF FORMULA I, nitrilacarb 1:1 zinc chloride complex (1313) + COMPOUND OF FORMULA I, NNI-0101 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, NNI-0250 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, omethoate (594) + COMPOUND OF FORMULA I, oxamyl (602) + COMPOUND OF FORMULA I, oxydeprofos (1324) + COMPOUND OF FORMULA I, oxydisulfoton (1325) + COMPOUND OF FORMULA I, pp'-DDT (219) + COMPOUND OF FORMULA I, parathion (615) + COMPOUND OF FORMULA I, permethrin (626) + COMPOUND OF FORMULA I, petroleum oils (alternative name) (628) + COMPOUND OF FORMULA I, phenkapton (1330) + COMPOUND OF FORMULA I, phenthoate (631) + COMPOUND OF FORMULA I, phorate (636) + COMPOUND OF FORMULA I, phosalone (637) + COMPOUND OF FORMULA I, phosfolan (1338) + COMPOUND OF FORMULA I, phosmet (638) + COMPOUND OF FORMULA I, phosphamidon (639) + COMPOUND OF FORMULA I,

phoxim (642) + COMPOUND OF FORMULA I, pirimiphos-methyl (652) + COMPOUND OF FORMULA I, polychloroterpenes (traditional name) (1347) + COMPOUND OF FORMULA I, polynactins (alternative name) (653) + COMPOUND OF FORMULA I, proclonol (1350) + COMPOUND OF FORMULA I, profenofos (662) + COMPOUND OF FORMULA I, promacyl (1354) + COMPOUND OF FORMULA I, propargite (671) + COMPOUND OF FORMULA I, propetamphos (673) + COMPOUND OF FORMULA I, propoxur (678) + COMPOUND OF FORMULA I, prothidathion (1360) + COMPOUND OF FORMULA I, prothoate (1362) + COMPOUND OF FORMULA I, pyrethrin I (696) + COMPOUND OF FORMULA I, pyrethrin II (696) + COMPOUND OF FORMULA I, pyrethrins (696) + COMPOUND OF FORMULA I, pyridaben (699) + COMPOUND OF FORMULA I, pyridaphenthion (701) + COMPOUND OF FORMULA I, pyrimidifen (706) + COMPOUND OF FORMULA I, pyrimitate (1370) + COMPOUND OF FORMULA I, quinalphos (711) + COMPOUND OF FORMULA I, quintiofos (1381) + COMPOUND OF FORMULA I, R-1492 (development code) (1382) + COMPOUND OF FORMULA I, RA-17 (development code) (1383) + COMPOUND OF FORMULA I, rotenone (722) + COMPOUND OF FORMULA I, schradan (1389) + COMPOUND OF FORMULA I, sebufos (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, selamectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, SI-0009 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, sophamide (1402) + COMPOUND OF FORMULA I, spirodiclofen (738) + COMPOUND OF FORMULA I, spiromesifen (739) + COMPOUND OF FORMULA I, SSI-121 (development code) (1404) + COMPOUND OF FORMULA I, sulfiram (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, sulfluramid (750) + COMPOUND OF FORMULA I, sulfotep (753) + COMPOUND OF FORMULA I, sulfur (754) + COMPOUND OF FORMULA I, SZI-121 (development code) (757) + COMPOUND OF FORMULA I, tau-fluvalinate (398) + COMPOUND OF FORMULA I, tebufenpyrad (763) + COMPOUND OF FORMULA I, TEPP (1417) + COMPOUND OF FORMULA I, terbam (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, tetrachlorvinphos (777) + COMPOUND OF FORMULA I, tetradifon (786) + COMPOUND OF FORMULA I, tetranactin (alternative name) (653) + COMPOUND OF FORMULA I, tetrasul (1425) + COMPOUND OF FORMULA I, thiafenox (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, thiocarboxime (1431) + COMPOUND OF FORMULA I, thiofanox (800) + COMPOUND OF FORMULA I, thiometon (801) + COMPOUND OF FORMULA I, thioquinox (1436) + COMPOUND OF FORMULA I, thuringiensin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, triamiphos (1441) + COMPOUND OF FORMULA I, triarathene (1443) + COMPOUND OF FORMULA I, triazophos (820) + COMPOUND OF FORMULA I, triazuron (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, trichlorfon (824) + COMPOUND OF FORMULA I,

trifenofos (1455) + COMPOUND OF FORMULA I, trinactin (alternative name) (653) + COMPOUND OF FORMULA I, vamidothion (847) + COMPOUND OF FORMULA I, vaniliprole [CCN] and YI-5302 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I,

an algicide selected from the group of substances consisting of bethoxazin [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, copper dioctanoate (IUPAC name) (170) + COMPOUND OF FORMULA I, copper sulfate (172) + COMPOUND OF FORMULA I, cybutryne [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, dichlone (1052) + COMPOUND OF FORMULA I, dichlorophen (232) + COMPOUND OF FORMULA I, endothal (295) + COMPOUND OF FORMULA I, fentin (347) + COMPOUND OF FORMULA I, hydrated lime [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, nabam (566) + COMPOUND OF FORMULA I, quinoclamine (714) + COMPOUND OF FORMULA I, quinonamid (1379) + COMPOUND OF FORMULA I, simazine (730) + COMPOUND OF FORMULA I, triphenyltin acetate (IUPAC name) (347) and triphenyltin hydroxide (IUPAC name) (347) + COMPOUND OF FORMULA I,

an anthelmintic selected from the group of substances consisting of abamectin (1) + COMPOUND OF FORMULA I, crufomate (1011) + COMPOUND OF FORMULA I, doramectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, emamectin (291) + COMPOUND OF FORMULA I, emamectin benzoate (291) + COMPOUND OF FORMULA I, eprinomectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, ivermectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, milbemycin oxime (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, moxidectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, piperazine [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, selamectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, spinosad (737) and thiophanate (1435) + COMPOUND OF FORMULA I,

an avicide selected from the group of substances consisting of chloralose (127) + COMPOUND OF FORMULA I, endrin (1122) + COMPOUND OF FORMULA I, fenthion (346) + COMPOUND OF FORMULA I, pyridin-4-amine (IUPAC name) (23) and strychnine (745) + COMPOUND OF FORMULA I,

a bactericide selected from the group of substances consisting of 1-hydroxy-1*H*-pyridine-2-thione (IUPAC name) (1222) + COMPOUND OF FORMULA I, 4-(quinoxalin-2-ylamino)benzenesulfonamide (IUPAC name) (748) + COMPOUND OF FORMULA I, 8-hydroxyquinoline sulfate (446) + COMPOUND OF FORMULA I, bronopol (97) + COMPOUND OF FORMULA I, copper dioctanoate (IUPAC name) (170) + COMPOUND OF FORMULA I, copper hydroxide (IUPAC name) (169) + COMPOUND OF FORMULA I, cresol [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, dichlorophen (232) + COMPOUND OF FORMULA I, dipyrithione (1105) + COMPOUND OF FORMULA I, dodicin (1112) +

COMPOUND OF FORMULA I, fenaminosulf (1144) + COMPOUND OF FORMULA I, formaldehyde (404) + COMPOUND OF FORMULA I, hydrargaphen (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, kasugamycin (483) + COMPOUND OF FORMULA I, kasugamycin hydrochloride hydrate (483) + COMPOUND OF FORMULA I, nickel bis(dimethyldithiocarbamate) (IUPAC name) (1308) + COMPOUND OF FORMULA I, nitrapyrin (580) + COMPOUND OF FORMULA I, octhilinone (590) + COMPOUND OF FORMULA I, oxolinic acid (606) + COMPOUND OF FORMULA I, oxytetracycline (611) + COMPOUND OF FORMULA I, potassium hydroxyquinoline sulfate (446) + COMPOUND OF FORMULA I, probenazole (658) + COMPOUND OF FORMULA I, streptomycin (744) + COMPOUND OF FORMULA I, streptomycin sesquisulfate (744) + COMPOUND OF FORMULA I, tecloftalam (766) + COMPOUND OF FORMULA I, and thiomersal (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I,

a biological agent selected from the group of substances consisting of *Adoxophyes orana* GV (alternative name) (12) + COMPOUND OF FORMULA I, *Agrobacterium radiobacter* (alternative name) (13) + COMPOUND OF FORMULA I, *Amblyseius* spp. (alternative name) (19) + COMPOUND OF FORMULA I, *Anagrapha falcifera* NPV (alternative name) (28) + COMPOUND OF FORMULA I, *Anagrus atomus* (alternative name) (29) + COMPOUND OF FORMULA I, *Aphelinus abdominalis* (alternative name) (33) + COMPOUND OF FORMULA I, *Aphidius colemani* (alternative name) (34) + COMPOUND OF FORMULA I, *Aphidoletes aphidimyza* (alternative name) (35) + COMPOUND OF FORMULA I, *Autographa californica* NPV (alternative name) (38) + COMPOUND OF FORMULA I, *Bacillus firmus* (alternative name) (48) + COMPOUND OF FORMULA I, *Bacillus sphaericus* Neide (scientific name) (49) + COMPOUND OF FORMULA I, *Bacillus thuringiensis* Berliner (scientific name) (51) + COMPOUND OF FORMULA I, *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai* (scientific name) (51) + COMPOUND OF FORMULA I, *Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis* (scientific name) (51) + COMPOUND OF FORMULA I, *Bacillus thuringiensis* subsp. *japonensis* (scientific name) (51) + COMPOUND OF FORMULA I, *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* (scientific name) (51) + COMPOUND OF FORMULA I, *Bacillus thuringiensis* subsp. *tenebrionis* (scientific name) (51) + COMPOUND OF FORMULA I, *Beauveria bassiana* (alternative name) (53) + COMPOUND OF FORMULA I, *Beauveria brongniartii* (alternative name) (54) + COMPOUND OF FORMULA I, *Chrysoperla carnea* (alternative name) (151) + COMPOUND OF FORMULA I, *Cryptolaemus montrouzieri* (alternative name) (178) + COMPOUND OF FORMULA I, *Cydia pomonella* GV (alternative name) (191) + COMPOUND OF FORMULA I, *Dacnusa sibirica* (alternative name) (212) + COMPOUND OF FORMULA I, *Diglyphus isaea* (alternative name) (254) + COMPOUND OF FORMULA

I, *Encarsia formosa* (scientific name) (293) + COMPOUND OF FORMULA I, *Eretmocerus eremicus* (alternative name) (300) + COMPOUND OF FORMULA I, *Helicoverpa zea* NPV (alternative name) (431) + COMPOUND OF FORMULA I, *Heterorhabditis bacteriophora* and *H. megidis* (alternative name) (433) + COMPOUND OF FORMULA I, *Hippodamia convergens* (alternative name) (442) + COMPOUND OF FORMULA I, *Leptomastix dactylopii* (alternative name) (488) + COMPOUND OF FORMULA I, *Macrolophus caliginosus* (alternative name) (491) + COMPOUND OF FORMULA I, *Mamestra brassicae* NPV (alternative name) (494) + COMPOUND OF FORMULA I, *Metaphycus helvolus* (alternative name) (522) + COMPOUND OF FORMULA I, *Metarhizium anisopliae* var. *acridum* (scientific name) (523) + COMPOUND OF FORMULA I, *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae* (scientific name) (523) + COMPOUND OF FORMULA I, *Neodiprion sertifer* NPV and *N. lecontei* NPV (alternative name) (575) + COMPOUND OF FORMULA I, *Orius* spp. (alternative name) (596) + COMPOUND OF FORMULA I, *Paecilomyces fumosoroseus* (alternative name) (613) + COMPOUND OF FORMULA I, *Phytoseiulus persimilis* (alternative name) (644) + COMPOUND OF FORMULA I, *Spodoptera exigua* multicapsid nuclear polyhedrosis virus (scientific name) (741) + COMPOUND OF FORMULA I, *Steinernema bibionis* (alternative name) (742) + COMPOUND OF FORMULA I, *Steinernema carpocapsae* (alternative name) (742) + COMPOUND OF FORMULA I, *Steinernema feltiae* (alternative name) (742) + COMPOUND OF FORMULA I, *Steinernema glaseri* (alternative name) (742) + COMPOUND OF FORMULA I, *Steinernema riobrave* (alternative name) (742) + COMPOUND OF FORMULA I, *Steinernema riobravis* (alternative name) (742) + COMPOUND OF FORMULA I, *Steinernema scapterisci* (alternative name) (742) + COMPOUND OF FORMULA I, *Steinernema* spp. (alternative name) (742) + COMPOUND OF FORMULA I, *Trichogramma* spp. (alternative name) (826) + COMPOUND OF FORMULA I, *Typhlodromus occidentalis* (alternative name) (844) and *Verticillium lecanii* (alternative name) (848) + COMPOUND OF FORMULA I,

a soil sterilant selected from the group of substances consisting of iodomethane (IUPAC name) (542) and methyl bromide (537) + COMPOUND OF FORMULA I,

a chemosterilant selected from the group of substances consisting of apholate [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, bisazir (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, busulfan (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, diflubenzuron (250) + COMPOUND OF FORMULA I, dimatif (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, hemel [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, hempa [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, metepa [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, methiotepa [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, methyl apholate [CCN] + COMPOUND

OF FORMULA I, morzid [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, penfluron (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, tepa [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, thiohempa (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, thiotepa (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, tretamine (alternative name) [CCN] and uredepa (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I,

an insect pheromone selected from the group of substances consisting of (*E*)-dec-5-en-1-yl acetate with (*E*)-dec-5-en-1-ol (IUPAC name) (222) + COMPOUND OF FORMULA I, (*E*)-tridec-4-en-1-yl acetate (IUPAC name) (829) + COMPOUND OF FORMULA I, (*E*)-6-methylhept-2-en-4-ol (IUPAC name) (541) + COMPOUND OF FORMULA I, (*E,Z*)-tetradeca-4,10-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (779) + COMPOUND OF FORMULA I, (*Z*)-dodec-7-en-1-yl acetate (IUPAC name) (285) + COMPOUND OF FORMULA I, (*Z*)-hexadec-11-enal (IUPAC name) (436) + COMPOUND OF FORMULA I, (*Z*)-hexadec-11-en-1-yl acetate (IUPAC name) (437) + COMPOUND OF FORMULA I, (*Z*)-hexadec-13-en-11-yn-1-yl acetate (IUPAC name) (438) + COMPOUND OF FORMULA I, (*Z*)-icos-13-en-10-one (IUPAC name) (448) + COMPOUND OF FORMULA I, (*Z*)-tetradec-7-en-1-al (IUPAC name) (782) + COMPOUND OF FORMULA I, (*Z*)-tetradec-9-en-1-ol (IUPAC name) (783) + COMPOUND OF FORMULA I, (*Z*)-tetradec-9-en-1-yl acetate (IUPAC name) (784) + COMPOUND OF FORMULA I, (7*E*,9*Z*)-dodeca-7,9-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (283) + COMPOUND OF FORMULA I, (9*Z*,11*E*)-tetradeca-9,11-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (780) + COMPOUND OF FORMULA I, (9*Z*,12*E*)-tetradeca-9,12-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (781) + COMPOUND OF FORMULA I, 14-methyloctadec-1-ene (IUPAC name) (545) + COMPOUND OF FORMULA I, 4-methylnonan-5-ol with 4-methylnonan-5-one (IUPAC name) (544) + COMPOUND OF FORMULA I, alpha-multistriatin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, brevicomin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, codlelure (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, codlemone (alternative name) (167) + COMPOUND OF FORMULA I, cuelure (alternative name) (179) + COMPOUND OF FORMULA I, disparlure (277) + COMPOUND OF FORMULA I, dodec-8-en-1-yl acetate (IUPAC name) (286) + COMPOUND OF FORMULA I, dodec-9-en-1-yl acetate (IUPAC name) (287) + COMPOUND OF FORMULA I, dodeca-8 + COMPOUND OF FORMULA I, 10-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (284) + COMPOUND OF FORMULA I, dominicalure (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, ethyl 4-methyloctanoate (IUPAC name) (317) + COMPOUND OF FORMULA I, eugenol (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, frontalin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, gossyplure (alternative name) (420) + COMPOUND OF FORMULA I, grandlure (421) + COMPOUND OF FORMULA I, grandlure I (alternative name) (421) +

COMPOUND OF FORMULA I, grandlure II (alternative name) (421) + COMPOUND OF FORMULA I, grandlure III (alternative name) (421) + COMPOUND OF FORMULA I, grandlure IV (alternative name) (421) + COMPOUND OF FORMULA I, hexalure [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, ipsdienol (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, ipsenol (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, japonilure (alternative name) (481) + COMPOUND OF FORMULA I, lineatin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, litlure (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, looplure (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, medlure [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, megatomoic acid (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, methyl eugenol (alternative name) (540) + COMPOUND OF FORMULA I, muscalure (563) + COMPOUND OF FORMULA I, octadeca-2,13-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (588) + COMPOUND OF FORMULA I, octadeca-3,13-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (589) + COMPOUND OF FORMULA I, orfralure (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, oryctalure (alternative name) (317) + COMPOUND OF FORMULA I, ostramone (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, siglure [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, sordidin (alternative name) (736) + COMPOUND OF FORMULA I, sulcatol (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, tetradec-11-en-1-yl acetate (IUPAC name) (785) + COMPOUND OF FORMULA I, trimedlure (839) + COMPOUND OF FORMULA I, trimedlure A (alternative name) (839) + COMPOUND OF FORMULA I, trimedlure B_1 (alternative name) (839) + COMPOUND OF FORMULA I, trimedlure B_2 (alternative name) (839) + COMPOUND OF FORMULA I, trimedlure C (alternative name) (839) and trunc-call (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I,

an insect repellent selected from the group of substances consisting of 2-(octylthio)-ethanol (IUPAC name) (591) + COMPOUND OF FORMULA I, butopyronoxyl (933) + COMPOUND OF FORMULA I, butoxy(polypropylene glycol) (936) + COMPOUND OF FORMULA I, dibutyl adipate (IUPAC name) (1046) + COMPOUND OF FORMULA I, dibutyl phthalate (1047) + COMPOUND OF FORMULA I, dibutyl succinate (IUPAC name) (1048) + COMPOUND OF FORMULA I, diethyltoluamide [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, dimethyl carbate [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, dimethyl phthalate [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, ethyl hexanediol (1137) + COMPOUND OF FORMULA I, hexamide [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, methoquin-butyl (1276) + COMPOUND OF FORMULA I, methylneodecanamide [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, oxamate [CCN] and picaridin [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I,

an insecticide selected from the group of substances consisting of 1-dichloro-1-nitroethane (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1058) + COMPOUND OF FORMULA I, 1,1-dichloro-2,2-bis(4-ethylphenyl)ethane (IUPAC name) (1056), + COMPOUND OF FORMULA I, 1,2-dichloropropane (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1062) + COMPOUND OF FORMULA I, 1,2-dichloropropane with 1,3-dichloropropene (IUPAC name) (1063) + COMPOUND OF FORMULA I, 1-bromo-2-chloroethane (IUPAC/Chemical Abstracts name) (916) + COMPOUND OF FORMULA I, 2,2,2-trichloro-1-(3,4-dichlorophenyl)ethyl acetate (IUPAC name) (1451) + COMPOUND OF FORMULA I, 2,2-dichlorovinyl 2-ethylsulfinylethyl methyl phosphate (IUPAC name) (1066) + COMPOUND OF FORMULA I, 2-(1,3-dithiolan-2-yl)phenyl dimethylcarbamate (IUPAC/ Chemical Abstracts name) (1109) + COMPOUND OF FORMULA I, 2-(2-butoxyethoxy)ethyl thiocyanate (IUPAC/Chemical Abstracts name) (935) + COMPOUND OF FORMULA I, 2-(4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl methylcarbamate (IUPAC/ Chemical Abstracts name) (1084) + COMPOUND OF FORMULA I, 2-(4-chloro-3,5-xylyloxy)ethanol (IUPAC name) (986) + COMPOUND OF FORMULA I, 2-chlorovinyl diethyl phosphate (IUPAC name) (984) + COMPOUND OF FORMULA I, 2-imidazolidone (IUPAC name) (1225) + COMPOUND OF FORMULA I, 2-isovalerylindan-1,3-dione (IUPAC name) (1246) + COMPOUND OF FORMULA I, 2-methyl(prop-2-ynyl)aminophenyl methylcarbamate (IUPAC name) (1284) + COMPOUND OF FORMULA I, 2-thiocyanatoethyl laurate (IUPAC name) (1433) + COMPOUND OF FORMULA I, 3-bromo-1-chloroprop-1-ene (IUPAC name) (917) + COMPOUND OF FORMULA I, 3-methyl-1-phenylpyrazol-5-yl dimethylcarbamate (IUPAC name) (1283) + COMPOUND OF FORMULA I, 4-methyl(prop-2-ynyl)amino-3,5-xylyl methylcarbamate (IUPAC name) (1285) + COMPOUND OF FORMULA I, 5,5-dimethyl-3-oxocyclohex-1-enyl dimethylcarbamate (IUPAC name) (1085) + COMPOUND OF FORMULA I, abamectin (1) + COMPOUND OF FORMULA I, acephate (2) + COMPOUND OF FORMULA I, acetamiprid (4) + COMPOUND OF FORMULA I, acethion (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, acetoprole [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, acrinathrin (9) + COMPOUND OF FORMULA I, acrylonitrile (IUPAC name) (861) + COMPOUND OF FORMULA I, alanycarb (15) + COMPOUND OF FORMULA I, aldicarb (16) + COMPOUND OF FORMULA I, aldoxycarb (863) + COMPOUND OF FORMULA I, aldrin (864) + COMPOUND OF FORMULA I, allethrin (17) + COMPOUND OF FORMULA I, allosamidin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, allyxycarb (866) + COMPOUND OF FORMULA I, alpha-cypermethrin (202) + COMPOUND OF FORMULA I, alpha-ecdysone (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, aluminium phosphide (640) + COMPOUND OF FORMULA I, amidithion (870) + COMPOUND OF FORMULA I, amidothioate (872) + COMPOUND OF FORMULA I, aminocarb (873) +

COMPOUND OF FORMULA I, amiton (875) + COMPOUND OF FORMULA I, amiton hydrogen oxalate (875) + COMPOUND OF FORMULA I, amitraz (24) + COMPOUND OF FORMULA I, anabasine (877) + COMPOUND OF FORMULA I, athidathion (883) + COMPOUND OF FORMULA I, AVI 382 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, AZ 60541 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, azadirachtin (alternative name) (41) + COMPOUND OF FORMULA I, azamethiphos (42) + COMPOUND OF FORMULA I, azinphos-ethyl (44) + COMPOUND OF FORMULA I, azinphos-methyl (45) + COMPOUND OF FORMULA I, azothoate (889) + COMPOUND OF FORMULA I, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxins (alternative name) (52) + COMPOUND OF FORMULA I, barium hexafluorosilicate (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, barium polysulfide (IUPAC/Chemical Abstracts name) (892) + COMPOUND OF FORMULA I, barthrin [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, Bayer 22/190 (development code) (893) + COMPOUND OF FORMULA I, Bayer 22408 (development code) (894) + COMPOUND OF FORMULA I, bendiocarb (58) + COMPOUND OF FORMULA I, benfuracarb (60) + COMPOUND OF FORMULA I, bensultap (66) + COMPOUND OF FORMULA I, beta-cyfluthrin (194) + COMPOUND OF FORMULA I, beta-cypermethrin (203) + COMPOUND OF FORMULA I, bifenthrin (76) + COMPOUND OF FORMULA I, bioallethrin (78) + COMPOUND OF FORMULA I, bioallethrin *S*-cyclopentenyl isomer (alternative name) (79) + COMPOUND OF FORMULA I, bioethanomethrin [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, biopermethrin (908) + COMPOUND OF FORMULA I, bioresmethrin (80) + COMPOUND OF FORMULA I, bis(2-chloroethyl) ether (IUPAC name) (909) + COMPOUND OF FORMULA I, bistrifluron (83) + COMPOUND OF FORMULA I, borax (86) + COMPOUND OF FORMULA I, brofenvalerate (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, bromfenvinfos (914) + COMPOUND OF FORMULA I, bromocyclen (918) + COMPOUND OF FORMULA I, bromo-DDT (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, bromophos (920) + COMPOUND OF FORMULA I, bromophos-ethyl (921) + COMPOUND OF FORMULA I, bufencarb (924) + COMPOUND OF FORMULA I, buprofezin (99) + COMPOUND OF FORMULA I, butacarb (926) + COMPOUND OF FORMULA I, butathiofos (927) + COMPOUND OF FORMULA I, butocarboxim (103) + COMPOUND OF FORMULA I, butonate (932) + COMPOUND OF FORMULA I, butoxycarboxim (104) + COMPOUND OF FORMULA I, butylpyridaben (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, cadusafos (109) + COMPOUND OF FORMULA I, calcium arsenate [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, calcium cyanide (444) + COMPOUND OF FORMULA I, calcium polysulfide (IUPAC name) (111) + COMPOUND OF FORMULA I, camphechlor (941) + COMPOUND OF FORMULA I, carbanolate (943) + COMPOUND OF FORMULA I,

carbaryl (115) + COMPOUND OF FORMULA I, carbofuran (118) + COMPOUND OF FORMULA I, carbon disulfide (IUPAC/Chemical Abstracts name) (945) + COMPOUND OF FORMULA I, carbon tetrachloride (IUPAC name) (946) + COMPOUND OF FORMULA I, carbophenothion (947) + COMPOUND OF FORMULA I, carbosulfan (119) + COMPOUND OF FORMULA I, cartap (123) + COMPOUND OF FORMULA I, cartap hydrochloride (123) + COMPOUND OF FORMULA I, cevadine (alternative name) (725) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorbicyclen (960) + COMPOUND OF FORMULA I, chlordane (128) + COMPOUND OF FORMULA I, chlordecone (963) + COMPOUND OF FORMULA I, chlordimeform (964) + COMPOUND OF FORMULA I, chlordimeform hydrochloride (964) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorethoxyfos (129) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorfenapyr (130) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorfenvinphos (131) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorfluazuron (132) + COMPOUND OF FORMULA I, chlormephos (136) + COMPOUND OF FORMULA I, chloroform [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, chloropicrin (141) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorphoxim (989) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorprazophos (990) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorpyrifos (145) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorpyrifos-methyl (146) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorthiophos (994) + COMPOUND OF FORMULA I, chromafenozide (150) + COMPOUND OF FORMULA I, cinerin I (696) + COMPOUND OF FORMULA I, cinerin II (696) + COMPOUND OF FORMULA I, cinerins (696) + COMPOUND OF FORMULA I, cis-resmethrin (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, cismethrin (80) + COMPOUND OF FORMULA I, clocythrin (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, cloethocarb (999) + COMPOUND OF FORMULA I, closantel (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, clothianidin (165) + COMPOUND OF FORMULA I, copper acetoarsenite [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, copper arsenate [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, copper oleate [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, coumaphos (174) + COMPOUND OF FORMULA I, coumithoate (1006) + COMPOUND OF FORMULA I, crotamiton (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, crotoxyphos (1010) + COMPOUND OF FORMULA I, crufomate (1011) + COMPOUND OF FORMULA I, cryolite (alternative name) (177) + COMPOUND OF FORMULA I, CS 708 (development code) (1012) + COMPOUND OF FORMULA I, cyanofenphos (1019) + COMPOUND OF FORMULA I, cyanophos (184) + COMPOUND OF FORMULA I, cyanthoate (1020) + COMPOUND OF FORMULA I, cyclethrin [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, cycloprothrin (188) + COMPOUND OF FORMULA I, cyfluthrin (193) + COMPOUND OF FORMULA I, cyhalothrin (196) + COMPOUND OF FORMULA I, cypermethrin (201) + COMPOUND OF FORMULA I, cyphenothrin (206) + COMPOUND OF FORMULA I, cyromazine (209) + COMPOUND OF FORMULA I,

cythioate (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, *d*-limonene (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, *d*-tetramethrin (alternative name) (788) + COMPOUND OF FORMULA I, DAEP (1031) + COMPOUND OF FORMULA I, dazomet (216) + COMPOUND OF FORMULA I, DDT (219) + COMPOUND OF FORMULA I, decarbofuran (1034) + COMPOUND OF FORMULA I, deltamethrin (223) + COMPOUND OF FORMULA I, demephion (1037) + COMPOUND OF FORMULA I, demephion-O (1037) + COMPOUND OF FORMULA I, demephion-S (1037) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton (1038) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton-methyl (224) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton-O (1038) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton-O-methyl (224) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton-S (1038) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton-S-methyl (224) + COMPOUND OF FORMULA I, demeton-S-methylsulphon (1039) + COMPOUND OF FORMULA I, diafenthiuron (226) + COMPOUND OF FORMULA I, dialifos (1042) + COMPOUND OF FORMULA I, diamidafos (1044) + COMPOUND OF FORMULA I, diazinon (227) + COMPOUND OF FORMULA I, dicapthon (1050) + COMPOUND OF FORMULA I, dichlofenthion (1051) + COMPOUND OF FORMULA I, dichlorvos (236) + COMPOUND OF FORMULA I, dicliphos (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, dicresyl (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, dicrotophos (243) + COMPOUND OF FORMULA I, dicyclanil (244) + COMPOUND OF FORMULA I, dieldrin (1070) + COMPOUND OF FORMULA I, diethyl 5-methylpyrazol-3-yl phosphate (IUPAC name) (1076) + COMPOUND OF FORMULA I, diflubenzuron (250) + COMPOUND OF FORMULA I, dilor (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, dimefluthrin [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, dimefox (1081) + COMPOUND OF FORMULA I, dimetan (1085) + COMPOUND OF FORMULA I, dimethoate (262) + COMPOUND OF FORMULA I, dimethrin (1083) + COMPOUND OF FORMULA I, dimethylvinphos (265) + COMPOUND OF FORMULA I, dimetilan (1086) + COMPOUND OF FORMULA I, dinex (1089) + COMPOUND OF FORMULA I, dinex-diclexine (1089) + COMPOUND OF FORMULA I, dinoprop (1093) + COMPOUND OF FORMULA I, dinosam (1094) + COMPOUND OF FORMULA I, dinoseb (1095) + COMPOUND OF FORMULA I, dinotefuran (271) + COMPOUND OF FORMULA I, diofenolan (1099) + COMPOUND OF FORMULA I, dioxabenzofos (1100) + COMPOUND OF FORMULA I, dioxacarb (1101) + COMPOUND OF FORMULA I, dioxathion (1102) + COMPOUND OF FORMULA I, disulfoton (278) + COMPOUND OF FORMULA I, dithicrofos (1108) + COMPOUND OF FORMULA I, DNOC (282) + COMPOUND OF FORMULA I, doramectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, DSP (1115) + COMPOUND OF FORMULA I, ecdysterone (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, EI 1642

(development code) (1118) + COMPOUND OF FORMULA I, emamectin (291) + COMPOUND OF FORMULA I, emamectin benzoate (291) + COMPOUND OF FORMULA I, EMPC (1120) + COMPOUND OF FORMULA I, empenthrin (292) + COMPOUND OF FORMULA I, endosulfan (294) + COMPOUND OF FORMULA I, endothion (1121) + COMPOUND OF FORMULA I, endrin (1122) + COMPOUND OF FORMULA I, EPBP (1123) + COMPOUND OF FORMULA I, EPN (297) + COMPOUND OF FORMULA I, epofenonane (1124) + COMPOUND OF FORMULA I, eprinomectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, esfenvalerate (302) + COMPOUND OF FORMULA I, etaphos (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, ethiofencarb (308) + COMPOUND OF FORMULA I, ethion (309) + COMPOUND OF FORMULA I, ethiprole (310) + COMPOUND OF FORMULA I, ethoate-methyl (1134) + COMPOUND OF FORMULA I, ethoprophos (312) + COMPOUND OF FORMULA I, ethyl formate (IUPAC name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, ethyl-DDD (alternative name) (1056) + COMPOUND OF FORMULA I, ethylene dibromide (316) + COMPOUND OF FORMULA I, ethylene dichloride (chemical name) (1136) + COMPOUND OF FORMULA I, ethylene oxide [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, etofenprox (319) + COMPOUND OF FORMULA I, etrimfos (1142) + COMPOUND OF FORMULA I, EXD (1143) + COMPOUND OF FORMULA I, famphur (323) + COMPOUND OF FORMULA I, fenamiphos (326) + COMPOUND OF FORMULA I, fenazaflor (1147) + COMPOUND OF FORMULA I, fenchlorphos (1148) + COMPOUND OF FORMULA I, fenethacarb (1149) + COMPOUND OF FORMULA I, fenfluthrin (1150) + COMPOUND OF FORMULA I, fenitrothion (335) + COMPOUND OF FORMULA I, fenobucarb (336) + COMPOUND OF FORMULA I, fenoxacrim (1153) + COMPOUND OF FORMULA I, fenoxycarb (340) + COMPOUND OF FORMULA I, fenpirithrin (1155) + COMPOUND OF FORMULA I, fenpropathrin (342) + COMPOUND OF FORMULA I, fenpyrad (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, fensulfothion (1158) + COMPOUND OF FORMULA I, fenthion (346) + COMPOUND OF FORMULA I, fenthion-ethyl [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, fenvalerate (349) + COMPOUND OF FORMULA I, fipronil (354) + COMPOUND OF FORMULA I, flonicamid (358) + COMPOUND OF FORMULA I, flubendiamide (CAS. Reg. No.: 272451-65-7) + COMPOUND OF FORMULA I, flucofuron (1168) + COMPOUND OF FORMULA I, flucycloxuron (366) + COMPOUND OF FORMULA I, flucythrinate (367) + COMPOUND OF FORMULA I, fluenetil (1169) + COMPOUND OF FORMULA I, flufenerim [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, flufenoxuron (370) + COMPOUND OF FORMULA I, flufenprox (1171) + COMPOUND OF FORMULA I, flumethrin (372) + COMPOUND OF FORMULA I, fluvalinate (1184) + COMPOUND OF FORMULA I, FMC 1137 (development code) (1185) + COMPOUND OF

FORMULA I, fonofos (1191) + COMPOUND OF FORMULA I, formetanate (405) + COMPOUND OF FORMULA I, formetanate hydrochloride (405) + COMPOUND OF FORMULA I, formothion (1192) + COMPOUND OF FORMULA I, formparanate (1193) + COMPOUND OF FORMULA I, fosmethilan (1194) + COMPOUND OF FORMULA I, fospirate (1195) + COMPOUND OF FORMULA I, fosthiazate (408) + COMPOUND OF FORMULA I, fosthietan (1196) + COMPOUND OF FORMULA I, furathiocarb (412) + COMPOUND OF FORMULA I, furethrin (1200) + COMPOUND OF FORMULA I, gamma-cyhalothrin (197) + COMPOUND OF FORMULA I, gamma-HCH (430) + COMPOUND OF FORMULA I, guazatine (422) + COMPOUND OF FORMULA I, guazatine acetates (422) + COMPOUND OF FORMULA I, GY-81 (development code) (423) + COMPOUND OF FORMULA I, halfenprox (424) + COMPOUND OF FORMULA I, halofenozide (425) + COMPOUND OF FORMULA I, HCH (430) + COMPOUND OF FORMULA I, HEOD (1070) + COMPOUND OF FORMULA I, heptachlor (1211) + COMPOUND OF FORMULA I, heptenophos (432) + COMPOUND OF FORMULA I, heterophos [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, hexaflumuron (439) + COMPOUND OF FORMULA I, HHDN (864) + COMPOUND OF FORMULA I, hydramethylnon (443) + COMPOUND OF FORMULA I, hydrogen cyanide (444) + COMPOUND OF FORMULA I, hydroprene (445) + COMPOUND OF FORMULA I, hyquincarb (1223) + COMPOUND OF FORMULA I, imidacloprid (458) + COMPOUND OF FORMULA I, imiprothrin (460) + COMPOUND OF FORMULA I, indoxacarb (465) + COMPOUND OF FORMULA I, iodomethane (IUPAC name) (542) + COMPOUND OF FORMULA I, IPSP (1229) + COMPOUND OF FORMULA I, isazofos (1231) + COMPOUND OF FORMULA I, isobenzan (1232) + COMPOUND OF FORMULA I, isocarbophos (alternative name) (473) + COMPOUND OF FORMULA I, isodrin (1235) + COMPOUND OF FORMULA I, isofenphos (1236) + COMPOUND OF FORMULA I, isolane (1237) + COMPOUND OF FORMULA I, isoprocarb (472) + COMPOUND OF FORMULA I, isopropyl *O*-(methoxyaminothiophosphoryl)salicylate (IUPAC name) (473) + COMPOUND OF FORMULA I, isoprothiolane (474) + COMPOUND OF FORMULA I, isothioate (1244) + COMPOUND OF FORMULA I, isoxathion (480) + COMPOUND OF FORMULA I, ivermectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, jasmolin I (696) + COMPOUND OF FORMULA I, jasmolin II (696) + COMPOUND OF FORMULA I, jodfenphos (1248) + COMPOUND OF FORMULA I, juvenile hormone I (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, juvenile hormone II (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, juvenile hormone III (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, kelevan (1249) + COMPOUND OF FORMULA I, kinoprene (484) + COMPOUND OF FORMULA I, lambda-cyhalothrin (198) + COMPOUND OF FORMULA I, lead arsenate [CCN] + COMPOUND OF

FORMULA I, lepimectin (CCN) + COMPOUND OF FORMULA I, leptophos (1250) + COMPOUND OF FORMULA I, lindane (430) + COMPOUND OF FORMULA I, lirimfos (1251) + COMPOUND OF FORMULA I, lufenuron (490) + COMPOUND OF FORMULA I, lythidathion (1253) + COMPOUND OF FORMULA I, *m*-cumenyl methylcarbamate (IUPAC name) (1014) + COMPOUND OF FORMULA I, magnesium phosphide (IUPAC name) (640) + COMPOUND OF FORMULA I, malathion (492) + COMPOUND OF FORMULA I, malonoben (1254) + COMPOUND OF FORMULA I, mazidox (1255) + COMPOUND OF FORMULA I, mecarbam (502) + COMPOUND OF FORMULA I, mecarphon (1258) + COMPOUND OF FORMULA I, menazon (1260) + COMPOUND OF FORMULA I, mephosfolan (1261) + COMPOUND OF FORMULA I, mercurous chloride (513) + COMPOUND OF FORMULA I, mesulfenfos (1263) + COMPOUND OF FORMULA I, metaflumizone (CCN) + COMPOUND OF FORMULA I, metam (519) + COMPOUND OF FORMULA I, metam-potassium (alternative name) (519) + COMPOUND OF FORMULA I, metam-sodium (519) + COMPOUND OF FORMULA I, methacrifos (1266) + COMPOUND OF FORMULA I, methamidophos (527) + COMPOUND OF FORMULA I, methanesulfonyl fluoride (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1268) + COMPOUND OF FORMULA I, methidathion (529) + COMPOUND OF FORMULA I, methiocarb (530) + COMPOUND OF FORMULA I, methocrotophos (1273) + COMPOUND OF FORMULA I, methomyl (531) + COMPOUND OF FORMULA I, methoprene (532) + COMPOUND OF FORMULA I, methoquin-butyl (1276) + COMPOUND OF FORMULA I, methothrin (alternative name) (533) + COMPOUND OF FORMULA I, methoxychlor (534) + COMPOUND OF FORMULA I, methoxyfenozide (535) + COMPOUND OF FORMULA I, methyl bromide (537) + COMPOUND OF FORMULA I, methyl isothiocyanate (543) + COMPOUND OF FORMULA I, methylchloroform (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, methylene chloride [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, metofluthrin [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, metolcarb (550) + COMPOUND OF FORMULA I, metoxadiazone (1288) + COMPOUND OF FORMULA I, mevinphos (556) + COMPOUND OF FORMULA I, mexacarbate (1290) + COMPOUND OF FORMULA I, milbemectin (557) + COMPOUND OF FORMULA I, milbemycin oxime (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, mipafox (1293) + COMPOUND OF FORMULA I, mirex (1294) + COMPOUND OF FORMULA I, monocrotophos (561) + COMPOUND OF FORMULA I, morphothion (1300) + COMPOUND OF FORMULA I, moxidectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, naftalofos (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, naled (567) + COMPOUND OF FORMULA I, naphthalene (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1303) + COMPOUND OF FORMULA I, NC-170 (development code) (1306) + COMPOUND OF FORMULA I, NC-184 (compound

code) + COMPOUND OF FORMULA I, nicotine (578) + COMPOUND OF FORMULA I, nicotine sulfate (578) + COMPOUND OF FORMULA I, nifluridide (1309) + COMPOUND OF FORMULA I, nitenpyram (579) + COMPOUND OF FORMULA I, nithiazine (1311) + COMPOUND OF FORMULA I, nitrilacarb (1313) + COMPOUND OF FORMULA I, nitrilacarb 1:1 zinc chloride complex (1313) + COMPOUND OF FORMULA I, NNI-0101 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, NNI-0250 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, nornicotine (traditional name) (1319) + COMPOUND OF FORMULA I, novaluron (585) + COMPOUND OF FORMULA I, noviflumuron (586) + COMPOUND OF FORMULA I, *O*-5-dichloro-4-iodophenyl *O*-ethyl ethylphosphonothioate (IUPAC name) (1057) + COMPOUND OF FORMULA I, *O,O*-diethyl *O*-4-methyl-2-oxo-2*H*-chromen-7-yl phosphorothioate (IUPAC name) (1074) + COMPOUND OF FORMULA I, *O,O*-diethyl *O*-6-methyl-2-propylpyrimidin-4-yl phosphorothioate (IUPAC name) (1075) + COMPOUND OF FORMULA I, *O,O,O',O'*-tetrapropyl dithiopyrophosphate (IUPAC name) (1424) + COMPOUND OF FORMULA I, oleic acid (IUPAC name) (593) + COMPOUND OF FORMULA I, omethoate (594) + COMPOUND OF FORMULA I, oxamyl (602) + COMPOUND OF FORMULA I, oxydemeton-methyl (609) + COMPOUND OF FORMULA I, oxydeprofos (1324) + COMPOUND OF FORMULA I, oxydisulfoton (1325) + COMPOUND OF FORMULA I, pp'-DDT (219) + COMPOUND OF FORMULA I, para-dichlorobenzene [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, parathion (615) + COMPOUND OF FORMULA I, parathion-methyl (616) + COMPOUND OF FORMULA I, penfluron (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, pentachlorophenol (623) + COMPOUND OF FORMULA I, pentachlorophenyl laurate (IUPAC name) (623) + COMPOUND OF FORMULA I, permethrin (626) + COMPOUND OF FORMULA I, petroleum oils (alternative name) (628) + COMPOUND OF FORMULA I, PH 60-38 (development code) (1328) + COMPOUND OF FORMULA I, phenkapton (1330) + COMPOUND OF FORMULA I, phenothrin (630) + COMPOUND OF FORMULA I, phenthoate (631) + COMPOUND OF FORMULA I, phorate (636) + COMPOUND OF FORMULA I, phosalone (637) + COMPOUND OF FORMULA I, phosfolan (1338) + COMPOUND OF FORMULA I, phosmet (638) + COMPOUND OF FORMULA I, phosnichlor (1339) + COMPOUND OF FORMULA I, phosphamidon (639) + COMPOUND OF FORMULA I, phosphine (IUPAC name) (640) + COMPOUND OF FORMULA I, phoxim (642) + COMPOUND OF FORMULA I, phoxim-methyl (1340) + COMPOUND OF FORMULA I, pirimetaphos (1344) + COMPOUND OF FORMULA I, pirimicarb (651) + COMPOUND OF FORMULA I, pirimiphos-ethyl (1345) + COMPOUND OF FORMULA I, pirimiphos-methyl (652) + COMPOUND OF FORMULA I, polychlorodicyclopentadiene isomers (IUPAC name) (1346) + COMPOUND OF FORMULA I, polychloroterpenes (traditional name) (1347) +

COMPOUND OF FORMULA I, potassium arsenite [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, potassium thiocyanate [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, prallethrin (655) + COMPOUND OF FORMULA I, precocene I (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, precocene II (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, precocene III (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, primidophos (1349) + COMPOUND OF FORMULA I, profenofos (662) + COMPOUND OF FORMULA I, profluthrin [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, promacyl (1354) + COMPOUND OF FORMULA I, promecarb (1355) + COMPOUND OF FORMULA I, propaphos (1356) + COMPOUND OF FORMULA I, propetamphos (673) + COMPOUND OF FORMULA I, propoxur (678) + COMPOUND OF FORMULA I, prothidathion (1360) + COMPOUND OF FORMULA I, prothiofos (686) + COMPOUND OF FORMULA I, prothoate (1362) + COMPOUND OF FORMULA I, protrifenbute [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, pymetrozine (688) + COMPOUND OF FORMULA I, pyraclofos (689) + COMPOUND OF FORMULA I, pyrazophos (693) + COMPOUND OF FORMULA I, pyresmethrin (1367) + COMPOUND OF FORMULA I, pyrethrin I (696) + COMPOUND OF FORMULA I, pyrethrin II (696) + COMPOUND OF FORMULA I, pyrethrins (696) + COMPOUND OF FORMULA I, pyridaben (699) + COMPOUND OF FORMULA I, pyridalyl (700) + COMPOUND OF FORMULA I, pyridaphenthion (701) + COMPOUND OF FORMULA I, pyrimidifen (706) + COMPOUND OF FORMULA I, pyrimitate (1370) + COMPOUND OF FORMULA I, pyriproxyfen (708) + COMPOUND OF FORMULA I, quassia (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, quinalphos (711) + COMPOUND OF FORMULA I, quinalphos-methyl (1376) + COMPOUND OF FORMULA I, quinothion (1380) + COMPOUND OF FORMULA I, quintiofos (1381) + COMPOUND OF FORMULA I, R-1492 (development code) (1382) + COMPOUND OF FORMULA I, rafoxanide (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, resmethrin (719) + COMPOUND OF FORMULA I, rotenone (722) + COMPOUND OF FORMULA I, RU 15525 (development code) (723) + COMPOUND OF FORMULA I, RU 25475 (development code) (1386) + COMPOUND OF FORMULA I, ryania (alternative name) (1387) + COMPOUND OF FORMULA I, ryanodine (traditional name) (1387) + COMPOUND OF FORMULA I, sabadilla (alternative name) (725) + COMPOUND OF FORMULA I, schradan (1389) + COMPOUND OF FORMULA I, sebufos (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, selamectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, SI-0009 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, SI-0205 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, SI-0404 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, SI-0405 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, silafluofen (728) + COMPOUND OF FORMULA I, SN 72129 (development

code) (1397) + COMPOUND OF FORMULA I, sodium arsenite [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, sodium cyanide (444) + COMPOUND OF FORMULA I, sodium fluoride (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1399) + COMPOUND OF FORMULA I, sodium hexafluorosilicate (1400) + COMPOUND OF FORMULA I, sodium pentachlorophenoxide (623) + COMPOUND OF FORMULA I, sodium selenate (IUPAC name) (1401) + COMPOUND OF FORMULA I, sodium thiocyanate [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, sophamide (1402) + COMPOUND OF FORMULA I, spinosad (737) + COMPOUND OF FORMULA I, spiromesifen (739) + COMPOUND OF FORMULA I, spirotetrmat (CCN) + COMPOUND OF FORMULA I, sulcofuron (746) + COMPOUND OF FORMULA I, sulcofuron-sodium (746) + COMPOUND OF FORMULA I, sulfluramid (750) + COMPOUND OF FORMULA I, sulfotep (753) + COMPOUND OF FORMULA I, sulfuryl fluoride (756) + COMPOUND OF FORMULA I, sulprofos (1408) + COMPOUND OF FORMULA I, tar oils (alternative name) (758) + COMPOUND OF FORMULA I, tau-fluvalinate (398) + COMPOUND OF FORMULA I, tazimcarb (1412) + COMPOUND OF FORMULA I, TDE (1414) + COMPOUND OF FORMULA I, tebufenozide (762) + COMPOUND OF FORMULA I, tebufenpyrad (763) + COMPOUND OF FORMULA I, tebupirimfos (764) + COMPOUND OF FORMULA I, teflubenzuron (768) + COMPOUND OF FORMULA I, tefluthrin (769) + COMPOUND OF FORMULA I, temephos (770) + COMPOUND OF FORMULA I, TEPP (1417) + COMPOUND OF FORMULA I, terallethrin (1418) + COMPOUND OF FORMULA I, terbam (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, terbufos (773) + COMPOUND OF FORMULA I, tetrachloroethane [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, tetrachlorvinphos (777) + COMPOUND OF FORMULA I, tetramethrin (787) + COMPOUND OF FORMULA I, theta-cypermethrin (204) + COMPOUND OF FORMULA I, thiacloprid (791) + COMPOUND OF FORMULA I, thiafenox (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, thiamethoxam (792) + COMPOUND OF FORMULA I, thicrofos (1428) + COMPOUND OF FORMULA I, thiocarboxime (1431) + COMPOUND OF FORMULA I, thiocyclam (798) + COMPOUND OF FORMULA I, thiocyclam hydrogen oxalate (798) + COMPOUND OF FORMULA I, thiodicarb (799) + COMPOUND OF FORMULA I, thiofanox (800) + COMPOUND OF FORMULA I, thiometon (801) + COMPOUND OF FORMULA I, thionazin (1434) + COMPOUND OF FORMULA I, thiosultap (803) + COMPOUND OF FORMULA I, thiosultap-sodium (803) + COMPOUND OF FORMULA I, thuringiensin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, tolfenpyrad (809) + COMPOUND OF FORMULA I, tralomethrin (812) + COMPOUND OF FORMULA I, transfluthrin (813) + COMPOUND OF FORMULA I, transpermethrin (1440) + COMPOUND OF FORMULA I, triamiphos (1441) + COMPOUND OF FORMULA I, triazamate (818) + COMPOUND OF FORMULA I,

triazophos (820) + COMPOUND OF FORMULA I, triazuron (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, trichlorfon (824) + COMPOUND OF FORMULA I, trichlormetaphos-3 (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, trichloronat (1452) + COMPOUND OF FORMULA I, trifenofos (1455) + COMPOUND OF FORMULA I, triflumuron (835) + COMPOUND OF FORMULA I, trimethacarb (840) + COMPOUND OF FORMULA I, triprene (1459) + COMPOUND OF FORMULA I, vamidothion (847) + COMPOUND OF FORMULA I, vaniliprole [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, veratridine (alternative name) (725) + COMPOUND OF FORMULA I, veratrine (alternative name) (725) + COMPOUND OF FORMULA I, XMC (853) + COMPOUND OF FORMULA I, xylylcarb (854) + COMPOUND OF FORMULA I, YI-5302 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, zeta-cypermethrin (205) + COMPOUND OF FORMULA I, zetamethrin (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, zinc phosphide (640) + COMPOUND OF FORMULA I, zolaprofos (1469) and ZXI 8901 (development code) (858) + COMPOUND OF FORMULA I,

a molluscicide selected from the group of substances consisting of bis(tributyltin) oxide (IUPAC name) (913) + COMPOUND OF FORMULA I, bromoacetamide [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, calcium arsenate [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, cloethocarb (999) + COMPOUND OF FORMULA I, copper acetoarsenite [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, copper sulfate (172) + COMPOUND OF FORMULA I, fentin (347) + COMPOUND OF FORMULA I, ferric phosphate (IUPAC name) (352) + COMPOUND OF FORMULA I, metaldehyde (518) + COMPOUND OF FORMULA I, methiocarb (530) + COMPOUND OF FORMULA I, niclosamide (576) + COMPOUND OF FORMULA I, niclosamide-olamine (576) + COMPOUND OF FORMULA I, pentachlorophenol (623) + COMPOUND OF FORMULA I, sodium pentachlorophenoxide (623) + COMPOUND OF FORMULA I, tazimcarb (1412) + COMPOUND OF FORMULA I, thiodicarb (799) + COMPOUND OF FORMULA I, tributyltin oxide (913) + COMPOUND OF FORMULA I, trifenmorph (1454) + COMPOUND OF FORMULA I, trimethacarb (840) + COMPOUND OF FORMULA I, triphenyltin acetate (IUPAC name) (347) and triphenyltin hydroxide (IUPAC name) (347) + COMPOUND OF FORMULA I,

a nematicide selected from the group of substances consisting of AKD-3088 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, 1,2-dibromo-3-chloropropane (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1045) + COMPOUND OF FORMULA I, 1,2-dichloropropane (IUPAC/ Chemical Abstracts name) (1062) + COMPOUND OF FORMULA I, 1,2-dichloropropane with 1,3-dichloropropene (IUPAC name) (1063) + COMPOUND OF FORMULA I, 1,3-dichloropropene (233) + COMPOUND OF FORMULA I, 3,4-dichlorotetrahydrothiophene 1,1-dioxide (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1065) +

COMPOUND OF FORMULA I, 3-(4-chlorophenyl)-5-methylrhodanine (IUPAC name) (980) + COMPOUND OF FORMULA I, 5-methyl-6-thioxo-1,3,5-thiadiazinan-3-ylacetic acid (IUPAC name) (1286) + COMPOUND OF FORMULA I, 6-isopentenylaminopurine (alternative name) (210) + COMPOUND OF FORMULA I, abamectin (1) + COMPOUND OF FORMULA I, acetoprole [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, alanycarb (15) + COMPOUND OF FORMULA I, aldicarb (16) + COMPOUND OF FORMULA I, aldoxycarb (863) + COMPOUND OF FORMULA I, AZ 60541 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, benclothiaz [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, benomyl (62) + COMPOUND OF FORMULA I, butylpyridaben (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, cadusafos (109) + COMPOUND OF FORMULA I, carbofuran (118) + COMPOUND OF FORMULA I, carbon disulfide (945) + COMPOUND OF FORMULA I, carbosulfan (119) + COMPOUND OF FORMULA I, chloropicrin (141) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorpyrifos (145) + COMPOUND OF FORMULA I, cloethocarb (999) + COMPOUND OF FORMULA I, cytokinins (alternative name) (210) + COMPOUND OF FORMULA I, dazomet (216) + COMPOUND OF FORMULA I, DBCP (1045) + COMPOUND OF FORMULA I, DCIP (218) + COMPOUND OF FORMULA I, diamidafos (1044) + COMPOUND OF FORMULA I, dichlofenthion (1051) + COMPOUND OF FORMULA I, dicliphos (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, dimethoate (262) + COMPOUND OF FORMULA I, doramectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, emamectin (291) + COMPOUND OF FORMULA I, emamectin benzoate (291) + COMPOUND OF FORMULA I, eprinomectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, ethoprophos (312) + COMPOUND OF FORMULA I, ethylene dibromide (316) + COMPOUND OF FORMULA I, fenamiphos (326) + COMPOUND OF FORMULA I, fenpyrad (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, fensulfothion (1158) + COMPOUND OF FORMULA I, fosthiazate (408) + COMPOUND OF FORMULA I, fosthietan (1196) + COMPOUND OF FORMULA I, furfural (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, GY-81 (development code) (423) + COMPOUND OF FORMULA I, heterophos [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, iodomethane (IUPAC name) (542) + COMPOUND OF FORMULA I, isamidofos (1230) + COMPOUND OF FORMULA I, isazofos (1231) + COMPOUND OF FORMULA I, ivermectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, kinetin (alternative name) (210) + COMPOUND OF FORMULA I, mecarphon (1258) + COMPOUND OF FORMULA I, metam (519) + COMPOUND OF FORMULA I, metam-potassium (alternative name) (519) + COMPOUND OF FORMULA I, metam-sodium (519) + COMPOUND OF FORMULA I, methyl bromide (537) + COMPOUND OF FORMULA I, methyl isothiocyanate (543) + COMPOUND OF FORMULA I, milbemycin oxime

(alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, moxidectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, *Myrothecium verrucaria* composition (alternative name) (565) + COMPOUND OF FORMULA I, NC-184 (compound code) + COMPOUND OF FORMULA I, oxamyl (602) + COMPOUND OF FORMULA I, phorate (636) + COMPOUND OF FORMULA I, phosphamidon (639) + COMPOUND OF FORMULA I, phosphocarb [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, sebufos (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, selamectin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, spinosad (737) + COMPOUND OF FORMULA I, terbam (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, terbufos (773) + COMPOUND OF FORMULA I, tetrachlorothiophene (IUPAC/ Chemical Abstracts name) (1422) + COMPOUND OF FORMULA I, thiafenox (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, thionazin (1434) + COMPOUND OF FORMULA I, triazophos (820) + COMPOUND OF FORMULA I, triazuron (alternative name) + COMPOUND OF FORMULA I, xylenols [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, YI-5302 (compound code) and zeatin (alternative name) (210) + COMPOUND OF FORMULA I,

a nitrification inhibitor selected from the group of substances consisting of potassium ethylxanthate [CCN] and nitrapyrin (580) + COMPOUND OF FORMULA I,

a plant activator selected from the group of substances consisting of acibenzolar (6) + COMPOUND OF FORMULA I, acibenzolar-*S*-methyl (6) + COMPOUND OF FORMULA I, probenazole (658) and *Reynoutria sachalinensis* extract (alternative name) (720) + COMPOUND OF FORMULA I,

a rodenticide selected from the group of substances consisting of 2-isovalerylindan-1,3-dione (IUPAC name) (1246) + COMPOUND OF FORMULA I, 4-(quinoxalin-2-ylamino)benzenesulfonamide (IUPAC name) (748) + COMPOUND OF FORMULA I, alpha-chlorohydrin [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, aluminium phosphide (640) + COMPOUND OF FORMULA I, antu (880) + COMPOUND OF FORMULA I, arsenous oxide (882) + COMPOUND OF FORMULA I, barium carbonate (891) + COMPOUND OF FORMULA I, bisthiosemi (912) + COMPOUND OF FORMULA I, brodifacoum (89) + COMPOUND OF FORMULA I, bromadiolone (91) + COMPOUND OF FORMULA I, bromethalin (92) + COMPOUND OF FORMULA I, calcium cyanide (444) + COMPOUND OF FORMULA I, chloralose (127) + COMPOUND OF FORMULA I, chlorophacinone (140) + COMPOUND OF FORMULA I, cholecalciferol (alternative name) (850) + COMPOUND OF FORMULA I, coumachlor (1004) + COMPOUND OF FORMULA I, coumafuryl (1005) + COMPOUND OF FORMULA I, coumatetralyl (175) + COMPOUND OF FORMULA I, crimidine (1009) + COMPOUND OF FORMULA I, difenacoum (246) + COMPOUND OF FORMULA I, difethialone (249) + COMPOUND OF FORMULA I,

diphacinone (273) + COMPOUND OF FORMULA I, ergocalciferol (301) + COMPOUND OF FORMULA I, flocoumafen (357) + COMPOUND OF FORMULA I, fluoroacetamide (379) + COMPOUND OF FORMULA I, flupropadine (1183) + COMPOUND OF FORMULA I, flupropadine hydrochloride (1183) + COMPOUND OF FORMULA I, gamma-HCH (430) + COMPOUND OF FORMULA I, HCH (430) + COMPOUND OF FORMULA I, hydrogen cyanide (444) + COMPOUND OF FORMULA I, iodomethane (IUPAC name) (542) + COMPOUND OF FORMULA I, lindane (430) + COMPOUND OF FORMULA I, magnesium phosphide (IUPAC name) (640) + COMPOUND OF FORMULA I, methyl bromide (537) + COMPOUND OF FORMULA I, norbormide (1318) + COMPOUND OF FORMULA I, phosacetim (1336) + COMPOUND OF FORMULA I, phosphine (IUPAC name) (640) + COMPOUND OF FORMULA I, phosphorus [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, pindone (1341) + COMPOUND OF FORMULA I, potassium arsenite [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, pyrinuron (1371) + COMPOUND OF FORMULA I, scilliroside (1390) + COMPOUND OF FORMULA I, sodium arsenite [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, sodium cyanide (444) + COMPOUND OF FORMULA I, sodium fluoroacetate (735) + COMPOUND OF FORMULA I, strychnine (745) + COMPOUND OF FORMULA I, thallium sulfate [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, warfarin (851) and zinc phosphide (640) + COMPOUND OF FORMULA I,

a synergist selected from the group of substances consisting of 2-(2-butoxyethoxy)-ethyl piperonylate (IUPAC name) (934) + COMPOUND OF FORMULA I, 5-(1,3-benzodioxol-5-yl)-3-hexylcyclohex-2-enone (IUPAC name) (903) + COMPOUND OF FORMULA I, farnesol with nerolidol (alternative name) (324) + COMPOUND OF FORMULA I, MB-599 (development code) (498) + COMPOUND OF FORMULA I, MGK 264 (development code) (296) + COMPOUND OF FORMULA I, piperonyl butoxide (649) + COMPOUND OF FORMULA I, piprotal (1343) + COMPOUND OF FORMULA I, propyl isomer (1358) + COMPOUND OF FORMULA I, S421 (development code) (724) + COMPOUND OF FORMULA I, sesamex (1393) + COMPOUND OF FORMULA I, sesasmolin (1394) and sulfoxide (1406) + COMPOUND OF FORMULA I,

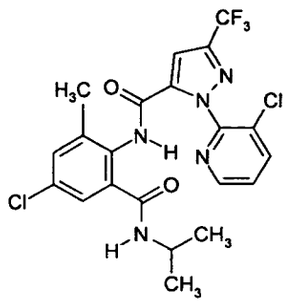
an animal repellent selected from the group of substances consisting of anthraquinone (32) + COMPOUND OF FORMULA I, chloralose (127) + COMPOUND OF FORMULA I, copper naphthenate [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I, copper oxychloride (171) + COMPOUND OF FORMULA I, diazinon (227) + COMPOUND OF FORMULA I, dicyclopentadiene (chemical name) (1069) + COMPOUND OF FORMULA I, guazatine (422) + COMPOUND OF FORMULA I, guazatine acetates (422) + COMPOUND OF FORMULA I, methiocarb (530) + COMPOUND OF FORMULA I, pyridin-4-amine (IUPAC name) (23) + COMPOUND OF FORMULA I, thiram (804) + COMPOUND OF

FORMULA I, trimethacarb (840) + COMPOUND OF FORMULA I, zinc naphthenate [CCN] and ziram (856) + COMPOUND OF FORMULA I,

a virucide selected from the group of substances consisting of imanin (alternative name) [CCN] and ribavirin (alternative name) [CCN] + COMPOUND OF FORMULA I,

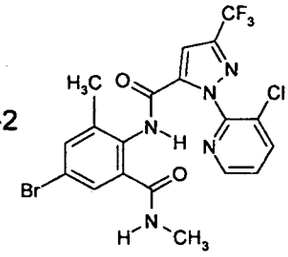
a wound protectant selected from the group of substances consisting of mercuric oxide (512) + COMPOUND OF FORMULA I, octhilinone (590) and thiophanate-methyl (802) + COMPOUND OF FORMULA I,

an insecticide selected from the group consisting of the compound of the formula A-1



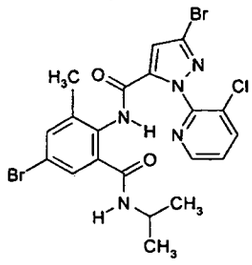
(A-1) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-2

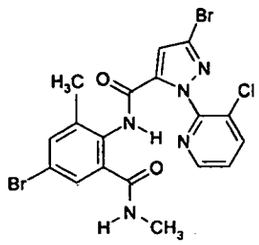


(A-2) + COMPOUND OF FORMULA I,

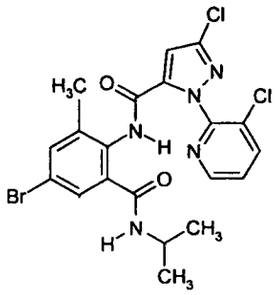
the formula A-3



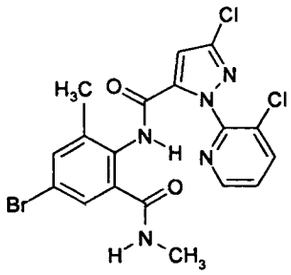
(A-3) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-4  (A-4) + COMPOUND OF FORMULA I,

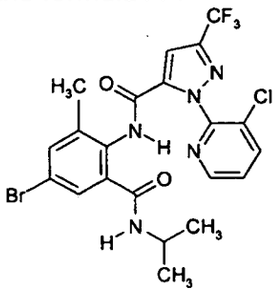
the formula A-5



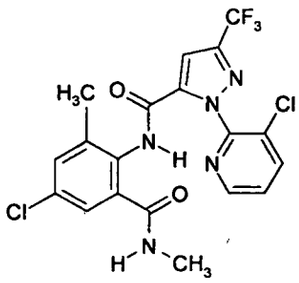
(A-5) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-6  (A-6) + COMPOUND OF FORMULA I,

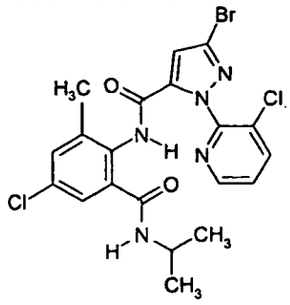
the formula A-7



(A-7) + COMPOUND OF FORMULA I,

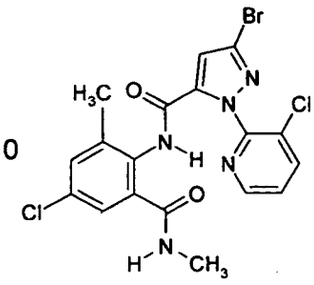
the formula A-8  (A-8) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-9



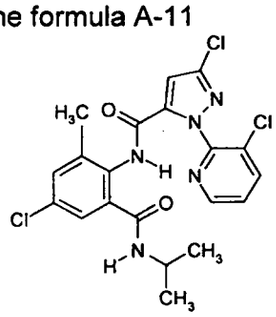
(A-9) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-10



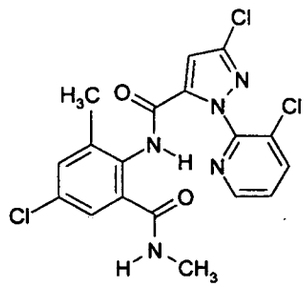
(A-10) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-11



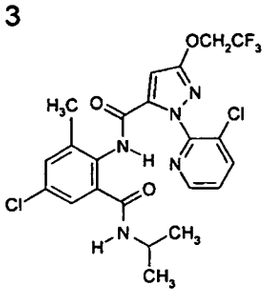
(A-11) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-12



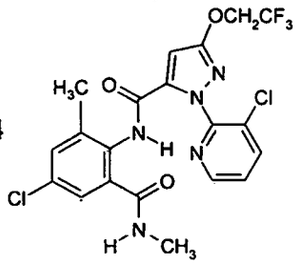
(A-12) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-13



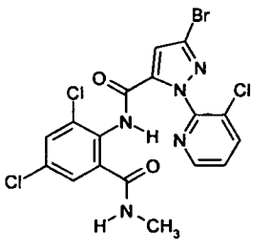
(A-13) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-14



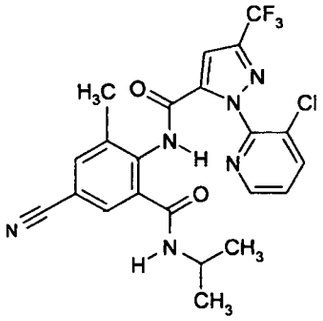
(A-14) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-15

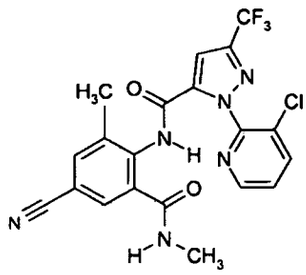


(A-15) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-16

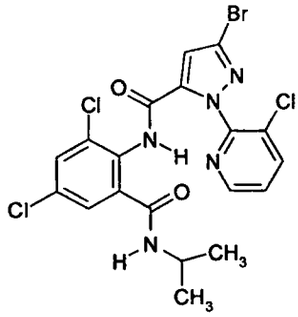


(A-16) + COMPOUND OF FORMULA I,



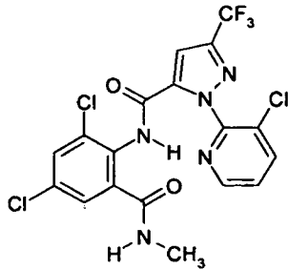
(A-17) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-17

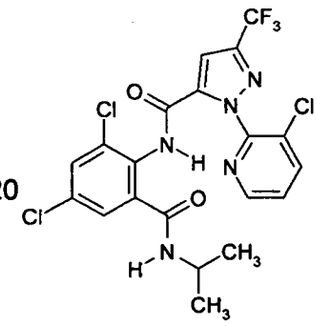


the formula A-18 (A-18) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-19

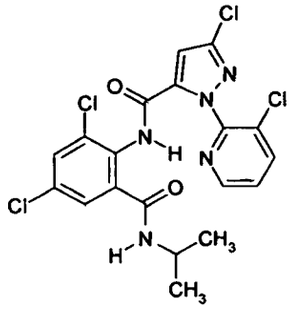


(A-19) + COMPOUND OF FORMULA I,



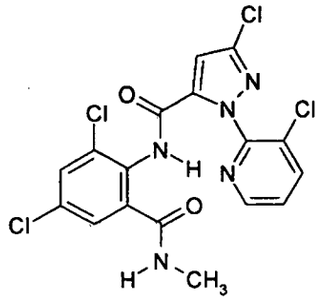
the formula A-20 (A-20) + COMPOUND OF FORMULA I,

5



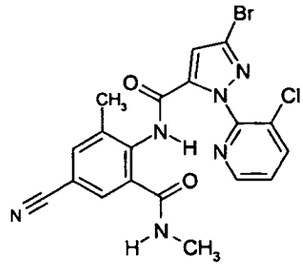
(A-21) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-21

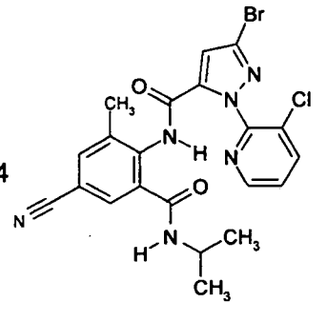


the formula A-22 (A-22) + COMPOUND OF FORMULA I,

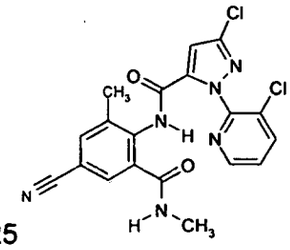
the formula A-23



(A-23) + COMPOUND OF FORMULA I,

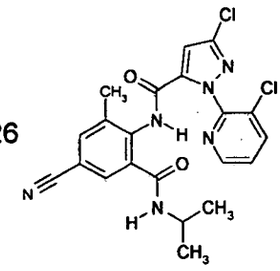


the formula A-24 (A-24) + COMPOUND OF FORMULA I,



(A-25) + COMPOUND OF FORMULA I,

the formula A-25

and the formula A-26  (A-26) + COMPOUND OF FORMULA I.

The references in brackets behind the active ingredients, e.g. *[3878-19-1]* refer to the Chemical Abstracts Registry number. The compounds of the formula A-1 to A-26 are described in WO 03/015518 or in WO 04/067528. The above described mixing partners are known. Where the active ingredients are included in "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual - A World Compendium; Thirteenth Edition; Editor: C. D. S. TomLin; The British Crop Protection Council], they are described therein under the entry number given in round brackets hereinabove for the particular compound; for example, the compound "abamectin" is described under entry number (1). Where "[CCN]" is added hereinabove to the particular compound, the compound in question is included in the "Compendium of Pesticide Common Names", which is accessible on the internet [A. Wood; Compendium of Pesticide Common Names, Copyright © 1995-2004]; for example, the compound "acetoprole" is described under the internet address http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.htmL.

Most of the active ingredients described above are referred to hereinabove by a so-called "common name", the relevant "ISO common name" or another "common name" being used in individual cases. If the designation is not a "common name", the nature of the designation used instead is given in round brackets for the particular compound; in that case, the IUPAC name, the IUPAC/Chemical Abstracts name, a "chemical name", a "traditional name", a "compound name" or a "develoment code" is used or, if neither one of those designations nor a "common name" is used, an "alternative name" is employed. "CAS Reg. No" means the Chemical Abstracts Registry Number.

Examples of fungicidal compounds which may be included in the composition of the invention are (*E*)-*N*-methyl-2-[2-(2,5-dimethylphenoxymethyl)phenyl]-2-methoxyiminoacetamide (SSF-129), 4-bromo-2-cyano-*N*,*N*-dimethyl-6-trifluoromethylbenzimidazole-1-sulphonamide, α-[*N*-(3-chloro-2,6-xylyl)-2-methoxyacetamido]-γ-butyrolactone, 4-chloro-2-cyano-*N*,*N*-dimethyl-5-*p*-tolylimidazole-1-sulfonamide (IKF-916, cyamidazosulfamid),

3-5-dichloro-*N*-(3-chloro-1-ethyl-1-methyl-2-oxopropyl)-4-methylbenzamide (RH-7281, zoxamide), *N*-allyl-4,5,-dimethyl-2-trimethylsilylthiophene-3-carboxamide (MON65500), *N*-(1-cyano-1,2-dimethylpropyl)-2-(2,4-dichlorophenoxy)propionamide (AC382042), *N*-(2-methoxy-5-pyridyl)-cyclopropane carboxamide, acibenzolar, alanycarb, aldimorph, anilazine, azaconazole, azoxystrobin, benalaxyl, benomyl, biloxazol, bitertanol, blasticidin S, bromuconazole, bupirimate, captafol, captan, carbendazim, carbendazim chlorhydrate, carboxin, carpropamid, carvone, CGA41396, CGA41397, chinomethionate, chlorothalonil, chlorozolinate, clozylacon, copper containing compounds such as copper oxychloride, copper oxyquinolate, copper sulphate, copper tallate and Bordeaux mixture, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, debacarb, di-2-pyridyl disulphide 1,1'-dioxide, dichlofluanid, diclomezine, dicloran, diethofencarb, difenoconazole, difenzoquat, diflumetorim, *O*,*O*-di-*iso*-propyl-*S*-benzyl thiophosphate, dimefluazole, dimetconazole, dimethomorph, dimethirimol, diniconazole, dinocap, dithianon, dodecyl dimethyl ammonium chloride, dodemorph, dodine, doguadine, edifenphos, epoxiconazole, ethirimol, ethyl(*Z*)-*N*-benzyl-*N*-([methyl(methyl-thioethylideneaminooxycarbonyl)amino]thio)-β-alaninate, etridiazole, famoxadone, fenamidone (RPA407213), fenarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenhexamid (KBR2738), fenpiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin acetate, fentin hydroxide, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluoroimide, fluquinconazole, flusilazole, flutolanil, flutriafol, folpet, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, guazatine, hexaconazole, hydroxyisoxazole, hymexazole, imazalil, imibenconazole, iminoctadine, iminoctadine triacetate, ipconazole, iprobenfos, iprodione, iprovalicarb (SZX0722), isopropanyl butyl carbamate, isoprothiolane, kasugamycin, kresoxim-methyl, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipyrim, mepronil, metalaxyl, metconazole, metiram, metiram-zinc, metominostrobin, myclobutanil, neoasozin, nickel dimethyldithiocarbamate, nitrothal-*iso*propyl, nuarimol, ofurace, organomercury compounds, oxadixyl, oxasulfuron, oxolinic acid, oxpoconazole, oxycarboxin, pefurazoate, penconazole, pencycuron, phenazin oxide, phosetyl-Al, phosphorus acids, phthalide, picoxystrobin (ZA1963), polyoxin D, polyram, probenazole, prochloraz, procymidone, propamocarb, propiconazole, propineb, propionic acid, pyrazophos, pyrifenox, pyrimethanil, pyroquilon, pyroxyfur, pyrrolnitrin, quaternary ammonium compounds, quinomethionate, quinoxyfen, quintozene, sipconazole (F-155), sodium pentachlorophenate, spiroxamine, streptomycin, sulphur, tebuconazole, tecloftalam, tecnazene, tetraconazole, thiabendazole, thifluzamid, 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole, thiophanate-methyl, thiram, timibenconazole, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazoxide, tricyclazole, tridemorph, trifloxystrobin, triforine, triflumizole, triticonazole, validamycin A, vapam, vinclozolin, zineb and ziram.

The compounds of formula I may be mixed with soil, peat or other rooting media for the protection of plants against seed-borne, soil-borne or foliar fungal diseases.

Examples of suitable synergists for use in the compositions include piperonyl butoxide, sesamex, safroxan and dodecyl imidazole.

The compounds of formula I according to the invention can also be used in combination with one or more other herbicides. In particular, the following mixtures of the compound of formula I, preferably selected from one of the following Tables 1 to 22 are important: compound of formula I + acetochlor, compound of formula I + acifluorfen, compound of formula I + acifluorfen-sodium, compound of formula I + aclonifen, compound of formula I + acrolein, compound of formula I + alachlor, compound of formula I + alloxydim, compound of formula I + allyl alcohol, compound of formula I + ametryn, compound of formula I + amicarbazone, compound of formula I + amidosulfuron, compound of formula I + aminopyralid, compound of formula I + amitrole, compound of formula I + ammonium sulfamate, compound of formula I + anilofos, compound of formula I + asulam, compound of formula I + atraton, compound of formula I + atrazine, compound of formula I + azimsulfuron, compound of formula I + BCPC, compound of formula I + beflubutamid, compound of formula I + benazolin, compound of formula I + benfluralin, compound of formula I + benfuresate, compound of formula I + bensulfuron, compound of formula I + bensulfuron-methyl, compound of formula I + bensulide, compound of formula I + bentazone, compound of formula I + benzfendizone, compound of formula I + benzobicyclon, compound of formula I + benzofenap, compound of formula I + bifenox, compound of formula I + bilanafos, compound of formula I + bispyribac, compound of formula I + bispyribac-sodium, compound of formula I + borax, compound of formula I + bromacil, compound of formula I + bromobutide, compound of formula I + bromoxynil, compound of formula I + butachlor, compound of formula I + butafenacil, compound of formula I + butamifos, compound of formula I + butralin, compound of formula I + butroxydim, compound of formula I + butylate, compound of formula I + cacodylic acid, compound of formula I + calcium chlorate, compound of formula I + cafenstrole, compound of formula I + carbetamide, compound of formula I + carfentrazone, compound of formula I + carfentrazone-ethyl, compound of formula I + CDEA, compound of formula I + CEPC, compound of formula I + chlorflurenol, compound of formula I + chlorflurenol-methyl, compound of formula I + chloridazon, compound of formula I + chlorimuron, compound of formula I + chlorimuron-ethyl, compound of formula I + chloroacetic acid, compound of

formula I + chlorotoluron, compound of formula I + chlorpropham, compound of formula I + chlorsulfuron, compound of formula I + chlorthal, compound of formula I + chlorthal-dimethyl, compound of formula I + cinidon-ethyl, compound of formula I + cinmethylin, compound of formula I + cinosulfuron, compound of formula I + cisanilide, compound of formula I + clethodim, compound of formula I + clodinafop, compound of formula I + clodinafop-propargyl, compound of formula I + clomazone, compound of formula I + clomeprop, compound of formula I + clopyralid, compound of formula I + cloransulam, compound of formula I + cloransulam-methyl, compound of formula I + CMA, compound of formula I + 4-CPB, compound of formula I + CPMF, compound of formula I + 4-CPP, compound of formula I + CPPC, compound of formula I + cresol, compound of formula I + cumyluron, compound of formula I + cyanamide, compound of formula I + cyanazine, compound of formula I + cycloate, compound of formula I + cyclosulfamuron, compound of formula I + cycloxydim, compound of formula I + cyhalofop, compound of formula I + cyhalofop-butyl, compound of formula I + 2,4-D, compound of formula I + 3,4-DA, compound of formula I + daimuron, compound of formula I + dalapon, compound of formula I + dazomet, compound of formula I + 2,4-DB, compound of formula I + 3,4-DB, compound of formula I + 2,4-DEB, compound of formula I + desmedipham, compound of formula I + dicamba, compound of formula I + dichlobenil, compound of formula I + ortho-dichlorobenzene, compound of formula I + para-dichlorobenzene, compound of formula I + dichlorprop, compound of formula I + dichlorprop-P, compound of formula I + diclofop, compound of formula I + diclofop-methyl, compound of formula I + diclosulam, compound of formula I + difenzoquat, compound of formula I + difenzoquat metilsulfate, compound of formula I + diflufenican, compound of formula I + diflufenzopyr, compound of formula I + dimefuron, compound of formula I + dimepiperate, compound of formula I + dimethachlor, compound of formula I + dimethametryn, compound of formula I + dimethenamid, compound of formula I + dimethenamid-P, compound of formula I + dimethipin, compound of formula I + dimethylarsinic acid, compound of formula I + dinitramine, compound of formula I + dinoterb, compound of formula I + diphenamid, compound of formula I + diquat, compound of formula I + diquat dibromide, compound of formula I + dithiopyr, compound of formula I + diuron, compound of formula I + DNOC, compound of formula I + 3,4-DP, compound of formula I + DSMA, compound of formula I + EBEP, compound of formula I + endothal, compound of formula I + EPTC, compound of formula I + esprocarb, compound of formula I + ethalfluralin, compound of formula I + ethametsulfuron, compound of formula I + ethametsulfuron-methyl, compound of formula I + ethofumesate, compound of formula I + ethoxyfen, compound of formula I + ethoxysulfuron, compound of formula I + etobenzanid, compound of formula I + fenoxaprop-P, compound of formula I + fenoxaprop-

P-ethyl, compound of formula I + fentrazamide, compound of formula I + ferrous sulfate, compound of formula I + flamprop-M, compound of formula I + flazasulfuron, compound of formula I + florasulam, compound of formula I + fluazifop, compound of formula I + fluazifop-butyl, compound of formula I + fluazifop-P, compound of formula I + fluazifop-P-butyl, compound of formula I + flucarbazone, compound of formula I + flucarbazone-sodium, compound of formula I + flucetosulfuron, compound of formula I + fluchloralin, compound of formula I + flufenacet, compound of formula I + flufenpyr, compound of formula I + flufenpyr-ethyl, compound of formula I + flumetsulam, compound of formula I + flumiclorac, compound of formula I + flumiclorac-pentyl, compound of formula I + flumioxazin, compound of formula I + fluometuron, compound of formula I + fluoroglycofen, compound of formula I + fluoroglycofen-ethyl, compound of formula I + flupropanate, compound of formula I + flupyrsulfuron, compound of formula I + flupyrsulfuron-methyl-sodium, compound of formula I + flurenol, compound of formula I + fluridone, compound of formula I + flurochloridone, compound of formula I + fluroxypyr, compound of formula I + flurtamone, compound of formula I + fluthiacet, compound of formula I + fluthiacet-methyl, compound of formula I + fomesafen, compound of formula I + foramsulfuron, compound of formula I + fosamine, compound of formula I + glufosinate, compound of formula I + glufosinate-ammonium, compound of formula I + glyphosate, compound of formula I + halosulfuron, compound of formula I + halosulfuron-methyl, compound of formula I + haloxyfop, compound of formula I + haloxyfop-P, compound of formula I + HC-252, compound of formula I + hexazinone, compound of formula I + imazamethabenz, compound of formula I + imazamethabenz-methyl, compound of formula I + imazamox, compound of formula I + imazapic, compound of formula I + imazapyr, compound of formula I + imazaquin, compound of formula I + imazethapyr, compound of formula I + imazosulfuron, compound of formula I + indanofan, compound of formula I + iodomethane, compound of formula I + iodosulfuron, compound of formula I + iodosulfuron-methyl-sodium, compound of formula I + ioxynil, compound of formula I + isoproturon, compound of formula I + isouron, compound of formula I + isoxaben, compound of formula I + isoxachlortole, compound of formula I + isoxaflutole, compound of formula I + karbutilate, compound of formula I + lactofen, compound of formula I + lenacil, compound of formula I + linuron, compound of formula I + MAA, compound of formula I + MAMA, compound of formula I + MCPA, compound of formula I + MCPA-thioethyl, compound of formula I + MCPB, compound of formula I + mecoprop, compound of formula I + mecoprop-P, compound of formula I + mefenacet, compound of formula I + mefluidide, compound of formula I + mesosulfuron, compound of formula I + mesosulfuron-methyl, compound of formula I + mesotrione, compound of formula I + metam, compound of formula I +

metamifop, compound of formula I + metamitron, compound of formula I + metazachlor, compound of formula I + methabenzthiazuron, compound of formula I + methylarsonic acid, compound of formula I + methyldymron, compound of formula I + methyl isothiocyanate, compound of formula I + metobenzuron, compound of formula I + metolachlor, compound of formula I + S-metolachlor, compound of formula I + metosulam, compound of formula I + metoxuron, compound of formula I + metribuzin, compound of formula I + metsulfuron, compound of formula I + metsulfuron-methyl, compound of formula I + MK-616, compound of formula I + molinate, compound of formula I + monolinuron, compound of formula I + MSMA, compound of formula I + naproanilide, compound of formula I + napropamide, compound of formula I + naptalam, compound of formula I + neburon, compound of formula I + nicosulfuron, compound of formula I + nonanoic acid, compound of formula I + norflurazon, compound of formula I + oleic acid (fatty acids), compound of formula I + orbencarb, compound of formula I + orthosulfamuron, compound of formula I + oryzalin, compound of formula I + oxadiargyl, compound of formula I + oxadiazon, compound of formula I + oxasulfuron, compound of formula I + oxaziclomefone, compound of formula I + oxyfluorfen, compound of formula I + paraquat, compound of formula I + paraquat dichloride, compound of formula I + pebulate, compound of formula I + pendimethalin, compound of formula I + penoxsulam, compound of formula I + pentachlorophenol, compound of formula I + pentanochlor, compound of formula I + pentoxazone, compound of formula I + pethoxamid, compound of formula I + petrolium oils, compound of formula I + phenmedipham, compound of formula I + phenmedipham-ethyl, compound of formula I + picloram, compound of formula I + picolinafen, compound of formula I + pinoxaden, compound of formula I + piperophos, compound of formula I + potassium arsenite, compound of formula I + potassium azide, compound of formula I + pretilachlor, compound of formula I + primisulfuron, compound of formula I + primisulfuron-methyl, compound of formula I + prodiamine, compound of formula I + profluazol, compound of formula I + profoxydim, compound of formula I + prometon, compound of formula I + prometryn, compound of formula I + propachlor, compound of formula I + propanil, compound of formula I + propaquizafop, compound of formula I + propazine, compound of formula I + propham, compound of formula I + propisochlor, compound of formula I + propoxycarbazone, compound of formula I + propoxycarbazone-sodium, compound of formula I + propyzamide, compound of formula I + prosulfocarb, compound of formula I + prosulfuron, compound of formula I + pyraclonil, compound of formula I + pyraflufen, compound of formula I + pyraflufen-ethyl, compound of formula I + pyrazolynate, compound of formula I + pyrazosulfuron, compound of formula I + pyrazosulfuron-ethyl, compound of formula I + pyrazoxyfen, compound of formula I + pyribenzoxim, compound of formula I +

pyributicarb, compound of formula I + pyridafol, compound of formula I + pyridate, compound of formula I + pyriftalid, compound of formula I + pyriminobac, compound of formula I + pyriminobac-methyl, compound of formula I + pyrimisulfan, compound of formula I + pyrithiobac, compound of formula I + pyrithiobac-sodium, compound of formula I + quinclorac, compound of formula I + quinmerac, compound of formula I + quinoclamine, compound of formula I + quizalofop, compound of formula I + quizalofop-P, compound of formula I + rimsulfuron, compound of formula I + sethoxydim, compound of formula I + siduron, compound of formula I + simazine, compound of formula I + simetryn, compound of formula I + SMA, compound of formula I + sodium arsenite, compound of formula I + sodium azide, compound of formula I + sodium chlorate, compound of formula I + sulcotrione, compound of formula I + sulfentrazone, compound of formula I + sulfometuron, compound of formula I + sulfometuron-methyl, compound of formula I + sulfosate, compound of formula I + sulfosulfuron, compound of formula I + sulfuric acid, compound of formula I + tar oils, compound of formula I + 2,3,6-TBA, compound of formula I + TCA, compound of formula I + TCA-sodium, compound of formula I + tebuthiuron, compound of formula I + tepraloxydim, compound of formula I + terbacil, compound of formula I + terbumeton, compound of formula I + terbuthylazine, compound of formula I + terbutryn, compound of formula I + thenylchlor, compound of formula I + thiazopyr, compound of formula I + thifensulfuron, compound of formula I + thifensulfuron-methyl, compound of formula I + thiobencarb, compound of formula I + tiocarbazil, compound of formula I + topramezone, compound of formula I + tralkoxydim, compound of formula I + tri-allate, compound of formula I + triasulfuron, compound of formula I + triaziflam, compound of formula I + tribenuron, compound of formula I + tribenuron-methyl, compound of formula I + tricamba, compound of formula I + triclopyr, compound of formula I + trietazine, compound of formula I + trifloxysulfuron, compound of formula I + trifloxysulfuron-sodium, compound of formula I + trifluralin, compound of formula I + triflusulfuron, compound of formula I + triflusulfuron-methyl, compound of formula I + trihydroxytriazine, compound of formula I + tritosulfuron, compound of formula I + [3-[2-chloro-4-fluoro-5-(1-methyl-6-trifluoromethyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-3-yl)phenoxy]-2-pyridyloxy]acetic acid ethyl ester (CAS RN 353292-31-6), compound of formula I + 4-[(4,5-dihydro-3-methoxy-4-methyl-5-oxo)-1H-1,2,4-triazol-1-ylcarbonylsulfamoyl]-5-methylthiophene-3-carboxylic acid (BAY636), compound of formula I + BAY747 (CAS RN 335104-84-2), compound of formula I + topramezone (CAS RN 210631-68-8), compound of formula I + 4-hydroxy-3-[[2-[(2-methoxyethoxy)methyl]-6-(trifluoromethyl)-3-pyridinyl]carbonyl]-bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-one (CAS RN 352010-68-5), and compound of formula I + 4-hydroxy-3-[[2-(3-methoxypropyl)-6-(difluoromethyl)-3-pyridinyl]carbonyl]-bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-one.

The mixing partners of the compound of formula I may also be in the form of esters or salts, as mentioned e.g. in The Pesticide Manual, 12th Edition (BCPC), 2000.

In the above list, the compound of the formula I is preferably a compound of Tables 1 to 22, and more preferably, a compound of Tables A to F.

The mixing ratio of the compound of formula I to the mixing partner is preferably from 1: 100 to 1000:1.

The mixtures can advantageously be used in the above-mentioned formulations (in which case "active ingredient" relates to the respective mixture of compound of formula I with the mixing partner).

Some mixtures may comprise active ingredients which have significantly different physical, chemical or biological properties such that they do not easily lend themselves to the same conventional formulation type. In these circumstances other formulation types may be prepared. For example, where one active ingredient is a water insoluble solid and the other a water insoluble liquid, it may nevertheless be possible to disperse each active ingredient in the same continuous aqueous phase by dispersing the solid active ingredient as a suspension (using a preparation analogous to that of an SC) but dispersing the liquid active ingredient as an emulsion (using a preparation analogous to that of an EW). The resultant composition is a suspoemulsion (SE) formulation.

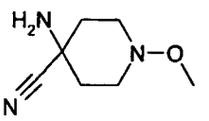
The mixtures comprising a compound of formula I selected from Tables 1 to 22 and one or more active ingredients as described above can be applied, for example, in a single "ready-mix" form, in a combined spray mixture composed from separate formulations of the single active ingredient components, such as a "tank-mix", and in a combined use of the single active ingredients when applied in a sequential manner, i.e. one after the other with a reasonably short period, such as a few hours or days. The order of applying the compounds of formula I selected from Tables 1 to 22 and the active ingredients as described above is not essential for working the present invention.

The invention is illustrated by the following Examples:

EXAMPLE 1

Example P1: Preparation of carbonic acid 3-(2,5-dimethyl-phenyl)-8-methoxy-2-oxo-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-4-yl ester methyl ester (compound A1)

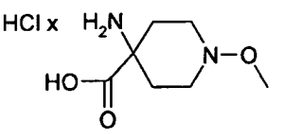
Step P1.1: 4-Amino-1-methoxy-piperidine-4-carbonitrile



To 10g of N-methoxy-4-piperidone (Journal of Organic Chemistry (1961), 26, 1867-74) in 240ml of ammonium hydroxide (25% in water) was added 6.2g of ammonium chloride and 4.6g of sodium cyanide. After stirring for 18 hours at 25°C the reaction mixture was diluted with 200ml of water and extracted with ethyl acetate. The organic phase was separated, dried over sodium sulfate and evaporated. 8.25g of 4-amino-1-methoxy-piperidine-4-carbonitrile was obtained as a light brown oil, which was used without further purification in the next step.

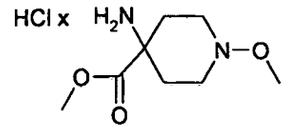
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.61-2.22 (br signals, total 6H), 2.61-3.43 (br signals, total 4H), 3.51 (s, 3H).

Step P1.2: 4-Amino-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid hydrochloride salt



A mixture of 8.25g of 4-amino-1-methoxy-piperidine-4-carbonitrile and 30ml of hydrochloric acid 32% was heated to 100°C. After 16 hours the reacton mixture was evaporated. The solid residue was suspended in ethanol, filtered and dried to obtain 12.5g of 4-amino-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid as the hydrochloride salt.

Step P1.3: 4-Amino-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester hydrochloride salt

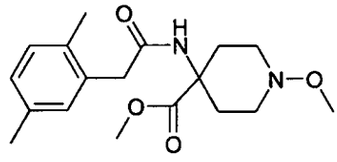


25.7g of thionyl chloride was added at a temperature of 0-10°C within 40 minutes to a suspension of 12.5g of 4-amino-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid in 100ml of methanol. The reaction mixture was then heated up to 60°C for 48h. After cooling to 20°C, the solids were filtered and the filtrate was evaporated to give 13.2g of 4-amino-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester hydrochloride salt as a brown crystalline solid, mp: 198°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, free base): δ 1.40-1.72 (br signals, total 2H), 1.58 (s, 2H), 2.02-2.37 (br signals, total 2H), 2.58-2.90 (br signals, total 2H), 3.04-3.32 (br signals, total 2H), 3.52 (s, 3H), 3.73 (s, 3H).

LC-MS (EI, ES+): 189 $(M+H)^+$ of the free base.

Step P1.4: 4-[2-(2,5-dimethyl-phenyl)-acetylamino]-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester

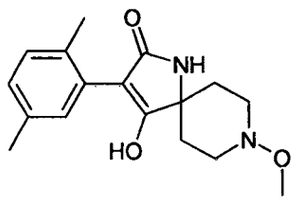


To 5.4g of potassium carbonate and 2g of 4-amino-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester hydrochloride in 10ml of acetonitrile was added 1.94g of (2,5-dimethyl-phenyl)-acetyl chloride in 5ml of acetonitrile at a temperature of 0-5°C. After stirring for 22 hours at room temperature, the reaction mixture was poured on ice water and extracted with ethyl acetate. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and evaporated to yield 2.13g of 4-[2-(2,5-dimethyl-phenyl)-acetylamino]-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester as a beige crystalline solid, mp: 91-93°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.95-2.30 (br signals, total 4H), 2.27 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.77-3.23 (br signals, total 4H), 3.48 (s, 3H), 3.54 (s, 2H), 3.71 (s, 3H), 5.40 (br s, 1H), 7.02 (s, 1H), 7.04 (d, 1H), 7.11 (d, 1H).

LC-MS (EI, ES+): 335 $(M+H)^+$

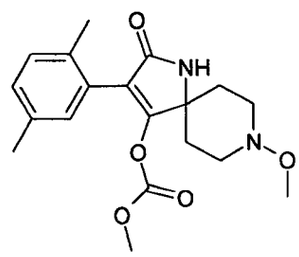
Step P1.5: 3-(2,5-dimethyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound C1)



To 0.82g of sodium methylate in 20ml of dimethylformamide was added a solution of 4-[2-(2,5-dimethyl-phenyl)-acetylamino]-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester in 10ml of dimethylformamide at a temperature of 60°C. After stirring for 3 hours at 60°C, the reaction mixture was evaporated. The residue was diluted with 10ml of water, neutralized with 10% hydrochloric acid and extracted with ethyl acetate. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and evaporated to yield 1.23g of 3-(2,5-dimethyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound C1) as a light brown resin. This material was triturated with diethyl ether/hexane, filtered and dried to afford a solid, mp: 176-177°C.

LC-MS (EI, ES+): 303 $(M+H)^+$

Step P1.6: Carbonic acid 3-(2,5-dimethyl-phenyl)-8-methoxy-2-oxo-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-4-yl ester methyl ester (compound A1)



To a solution of 200mg of 3-(2,5-dimethyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one and 0.14ml of ethyl diisopropyl amine in 2ml of chlorobenzene was added a solution of 66mg of methyl chloroformate in 0.5ml of chlorobenzene at 50°C. After stirring for 1 hour at 50°C, the reaction mixture was cooled to room temperature, diluted with 5 ml of chlorobenzene and washed with cold 5% aqueous sodium hydroxide and water. The organic phase was separated, dried over sodium sulfate, filtered and evaporated. The residue was purified by flash chromatography on silica gel. Yield: 120mg

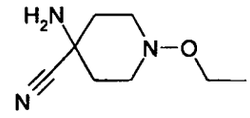
of carbonic acid 3-(2,5-dimethyl-phenyl)-8-methoxy-2-oxo-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-4-yl ester methyl ester (title compound A1). This material was triturated with ethyl acetate/ hexane, filtered and dried to afford a solid, mp: 186-188°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.73 (m, 2H), 2.21 (s, 3H), 2.24 (m, 2H), 2.30 (s, 3H), 2.52 (m, 2H), 3.46 (m, 2H), 3.56 (br s, 3H), 3.63 (s, 3H), 6.78 (br s, 1H), 6.98 (s, 1H), 7.05 (d, 1H), 7.11 (d, 1H).

LC-MS (EI, ES+): 361 $(M+H)^+$

Example P2: Preparation of 2,2-dimethyl-propionic acid 8-ethoxy-2-oxo-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-4-yl ester (compound A54)

Step P2.1: 4-Amino-1-ethoxy-piperidine-4-carbonitrile

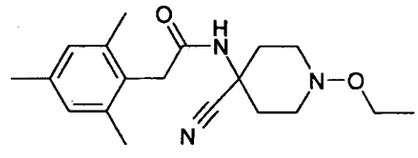


4-Amino-1-ethoxy-piperidine-4-carbonitrile was prepared analogously to the synthesis of 4-amino-1-methoxy-piperidine-4-carbonitrile (preparation example P1, step P1.1) starting from N-ethoxy-4-piperidone (Journal of Organic Chemistry (1961), 26, 1867-74).

^{1}H-NMR (d_6-DMSO, 88°C): δ 1.08 (t, 3H), 1.71 (m, 2H), 1.93 (m, 2H), 2.38 (br s, 2H), 2.67 (m, 2H), 3.09 (m, 2H), 3.63 (q, 2H).

LC-MS (EI, ES+): 170 $(M+H)^+$

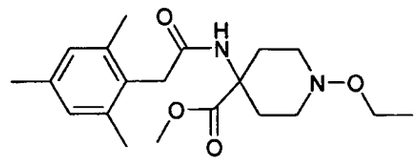
Step P2.2: N-(4-Cyano-1-ethoxy-piperidin-4-yl)-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-acetamide



3.0 g of (2,4,6-trimethyl-phenyl)-acetyl chloride and 10 g of potassium carbonate in 90 ml of acetonitrile were treated at 0°C with a solution of 3.6 g of 4-amino-1-ethoxy-piperidine-4-carbonitrile in 30 ml of acetonitrile. After stirring for 18 hours at room temperature the reaction mixture was poured into 100 ml of ice water and extracted with ethyl acetate. The organic phase was washed with brine and concentrated. Chromatography (heptane/ethyl

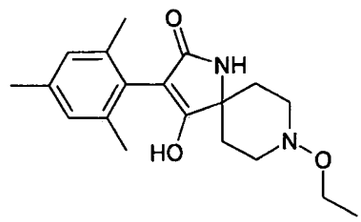
acetate 5:1) yielded 4.5 g of N-(4-cyano-1-ethoxy-piperidin-4-yl)-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-acetamide as a solid, mp: 194-195°C.
LC-MS (EI, ES+): 330 $(M+H)^+$

Step P2.3: 1-Ethoxy-4-[2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-acetylamino]-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester



1.4 ml of concentrated sulfuric acid was slowly added to a solution of 4.3 g of N-(4-cyano-1-ethoxy-piperidin-4-yl)-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-acetamide in 11 ml of methanol. After stirring 20 hours under reflux, the reaction mixture was allowed to cool down to room temperature and diluted with ice water. Sodium carbonate was added and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate. The organic phase was dried over sodium sulfate, filtered and concentrated. Chromatography (dichloromethane + 1% of ethanol) gave 3.2 g of 1-ethoxy-4-[2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-acetylamino]-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester as a solid, mp: 131-132°C.
LC-MS (EI, ES+): 363 $(M+H)^+$

Step P2.4: 8-Ethoxy-4-hydroxy-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound C8)

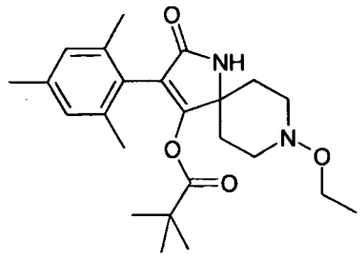


To a solution of 2.3 g of 1-ethoxy-4-[2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-acetylamino]-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester in 26 ml of dimethylformamide was added 3 g of sodium methoxide. The reaction mixture was heated to 65°C and stirred for 5 hours. The reaction mixture was poured into brine, neutralized and extracted with ethyl acetate. The organic phase was washed with brine, dried with sodium sulfate, filtered and concentrated. The

residue was subjected to column chromatography (heptane/ethyl acetate 2:1) to yield 510 mg of 8-ethoxy-4-hydroxy-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound C8) as a solid, mp: >250°C.

LC-MS (EI, ES+): 331 $(M+H)^+$

Step P2.5: 2,2-Dimethyl-propionic acid 8-ethoxy-2-oxo-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-4-yl ester (compound A54)



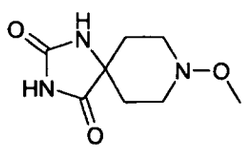
To 143 mg of 8-ethoxy-4-hydroxy-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one in 1 ml of tetrahydrofuran were added 36 µl of pyridine and 53 µl of pivaloyl chloride. After stirring at room temperature for 20 hours, water and ethyl acetate were added and the phases separated. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate, the combined organic phases dried with sodium sulfate, filtered and concentrated. Chromatography (heptane/ethyl acetate 2:1) yielded 117 mg of 2,2-dimethyl-propionic acid 8-ethoxy-2-oxo-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-4-yl ester (title compound A54) as a solid, mp: 230-231°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.05 (s, 9H), 1.18 (t, 3H), 1.70 (m, 2H), 2.12 (m, 2H), 2.14 (s, 6H), 2.22 (s, 3H), 2.51 (m, 2H), 3.38 (m, 2H), 3.75 (q, 2H), 6.42 (br s, 1H), 6.81 (s, 2H).

LC-MS (EI, ES+): 415 $(M+H)^+$

<u>Example P3: Preparation of 4-amino-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid hydrochloride salt</u>

Step P3.1: 8-Methoxy-1,3,8-triaza-spiro[4.5]decane-2,4-dione

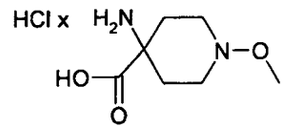


N-methoxy-4-piperidone (Journal of Organic Chemistry (1961), 26, 1867-74) (12.9 g) was added to a solution of ammonium carbonate (14.41 g) and potassium cyanide (13.02 g) in water (200 ml). The reaction mixture was stirred for 30 minutes at room temperature, then for 16 hours at 55-60°C and partially concentrated. The aqueous residue was treated with brine and extracted with ethyl acetate (8x). The combined organic phases were dried over sodium sulfate and concentrated. The crude product was triturated with diethyl ether, filtered and dried. Yield: 11.5 g of 8-methoxy-1,3,8-triaza-spiro[4.5]decane-2,4-dione as a solid, mp: 230-234°C.

^{1}H-NMR (d_6-DMSO): δ 1.26-1.71 (br signals, total 2H), 1.71-2.12 (br signals, total 2H), 2.50-2.68 and 2.91-3.26 (br signals, total 4H), 3.40 (s, 3H), 8.34 and 8.54 (each br s, total 1H), 10.64 (br s, 1H).

LC-MS (EI, ES+): 200 $(M+H)^+$

Step P3.2: 4-Amino-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid hydrochloride salt



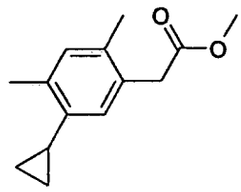
A solution of 8-methoxy-1,3,8-triaza-spiro[4.5]decane-2,4-dione (4.0 g) and sodium hydroxide (0.8 g) in water (25 ml) was heated at 160°C in an autoclave for 18 hours. The reaction mixture was concentrated, the white solid residue taken up in hot methanol, filtered and the filtrate evaporated. The residue was treated with toluol several times to remove water azeotropically until constant weight. Yield: 4.19 g of 4-amino-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid hydrochloride salt as a solid. This material was identical to the compound described above under preparation example P1, step P1.2.

^{1}H-NMR (d_4-MeOH): δ 2.13-2.64 (br signals, total 4H), 3.39-3.82 (br signals, total 4H), 3.85 (s, 3H).

LC-MS (EI, ES+): 175 $(M+H)^+$ of the free base.

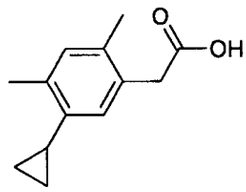
Example P4: Preparation of 3-(5-cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound C16)

Step P4.1: (5-Cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-acetic acid methyl ester



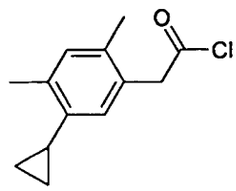
To a solution of 6.0 g of (5-bromo-2,4-dimethyl-phenyl)-acetic acid methyl ester (WO99/48869) in 100 ml of toluene was added 2,2 g of cyclopropylboronic acid and 20 g of potassium phosphate tribasic trihydrate at room temperature. The reaction mixture was stirred for 5 minutes under nitrogen atmosphere, followed by further addition of 1.2 g of tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0). After heating and stirring for 16 hours at 110°C, the reaction mixture was filtered, the solvent removed *in vacuo* and the residue was subjected to silica gel chromatography (isohexane/diethyl ether 2:1) to yield 2.5 g of (5-cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-acetic acid methyl ester.

Step P4.2: (5-Cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-acetic acid



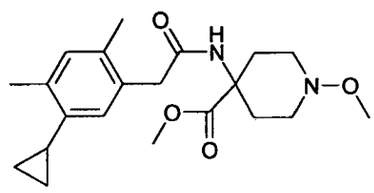
2.5 g of (5-cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-acetic acid methyl ester in 30 ml of methanol was kept at ice bath temperature and treated with 0.5 g of sodium hydroxide in 5 portions. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1.5 hours. The solvent was removed *in vacuo*, the residue poured into water and extracted with diethyl ether. The combined organic phases were dried with sodium sulfate, filtered and concentrated to afford 2.3 g of (5-cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-acetic acid.

Step P4.3: (5-Cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-acetyl chloride



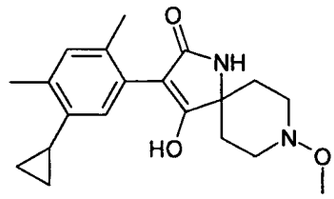
2.3 g of (5-cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-acetic acid in 20 ml of dichloromethane were treated with 2.1 g of oxalyl chloride and a catalytic amount of dimethylformamide. The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 hours. The solvent was removed *in vacuo* and the crude residue of (5-cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-acetyl chloride (2.5 g) was used for the next step.

Step P4.4: 4-[2-(5-Cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-acetylamino]-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester



To 4 g of potassium carbonate and 2.5 g of 4-amino-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester hydrochloride (preparation example P1, step P1.3) in 10 ml of acetonitrile was added at 0-5°C a solution of 2.1 g of crude (5-cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-acetyl chloride in 5 ml of acetonitrile. After stirring for 18 hours at room temperature, the solvent was removed *in vacuo* and the crude residue of 4-[2-(5-cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-acetylamino]-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester (3.2 g) was used without further purification in the next step.

Step P4.5: 3-(5-Cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound C16)

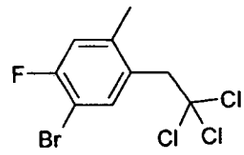


To 1.3 g of sodium methoxide in 10 ml of dimethylformamide was added a solution of 3.2 g of crude 4-[2-(5-cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-acetylamino]-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester in 10 ml of dimethylformamide and the reaction mixture was heated to 65°C for 2 hours. The mixture was poured into ice water, extracted with dichloromethane, the combined organic phases dried with sodium sulfate, filtered and

concentrated. The residue was subjected to column chromatography (dichloromethane/ methanol 95:5) to yield 700 mg of 3-(5-cyclopropyl-2,4-dimethyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (title compound C16) as a wax.
LC-MS (EI, ES+): 343 $(M+H)^+$

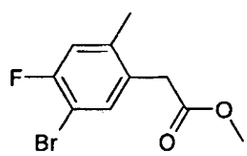
Example P5: Preparation of 3-(5-bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound C19) and 3-(4'-chloro-6-fluoro-4-methyl-biphenyl-3-yl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound A82)

Step P5.1: 1-Bromo-2-fluoro-4-methyl-5-(2,2,2-trichloro-ethyl)-benzene



To a solution of vinylidene chloride (127 ml), tert-butyl nitrite (19 ml) and copper(II)chloride (18.4 g) in acetonitrile (150 ml) was added a solution of 5-bromo-4-fluoro-2-methyl-phenylamine (Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters (2006), 16(2), 457-460) (21.5 g) in acetonitrile (100 ml) dropwise below 20°C. The reaction mixture was stirred at room temperature for 48 hours, poured on diluted HCl and extracted with *tert*-butyl methyl ether (3x). The combined organic layers were washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by chromatography on silica gel (ethyl acetate/cyclohexane 1:4). Yield: 29.20 g of 1-bromo-2-fluoro-4-methyl-5-(2,2,2-trichloro-ethyl)-benzene as an oil.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 2.42 (s, 3H), 3.93 (s, 2H), 7.00 (d, $^3J(H,F)$=9.2Hz, 1H), 7.69 (d, $^4J(H,F)$=7.0Hz, 1H).

Step P5.2: (5-Bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-acetic acid methyl ester

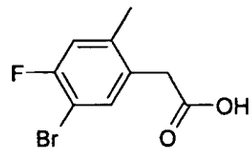


To a solution of 1-bromo-2-fluoro-4-methyl-5-(2,2,2-trichloro-ethyl)-benzene (29.2g) in methanol (100 ml) was added a sodium methoxide solution (30% in methanol, 78.2 ml)

dropwise. The reaction mixture was stirred at reflux for 24 hours, cooled to 5°C and treated with concentrated sulfuric acid (13.2 ml) dropwise. After further warming to reflux for 21 hours, the mixture was concentrated and the residue diluted with water/ethyl acetate. The aqueous layer was extracted with ethyl acetate, the combined organic layers were washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by chromatography on silica gel (ethyl acetate/cyclohexane 1:3). Yield: 18.76 g of (5-bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-acetic acid methyl ester as an oil.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 2.24 (s, 3H), 3.56 (s, 2H), 3.69 (s, 3H), 6.93 (d, ^{3}J(H,F)=9.3Hz, 1H), 7.35 (d, ^{4}J(H,F)=7.0Hz, 1H).

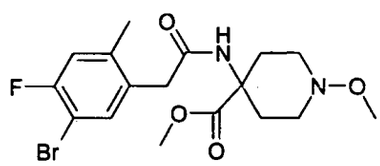
Step P5.3: (5-Bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-acetic acid



To a solution of (5-bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-acetic acid methyl ester (10.3 g) in methanol (50 ml) was added 1N aqueous sodium hydroxide (47.4 ml) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 18 hours. The mixture was concentrated, the residue treated with 1N hydrochloric acid, the resulting precipitate filtered off, washed with ice-water and dried. Yield: 8.60 g of (5-bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-acetic acid as a solid, mp: 100-101°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 2.26 (s, 3H), 3.60 (s, 2H), 6.95 (d, ^{3}J(H,F)=9.3Hz, 1H), 7.36 (d, ^{4}J(H,F)=7.0Hz, 1H), 8.6 (br s, 1H).

Step P5.4: 4-[2-(5-Bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-acetylamino]-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester



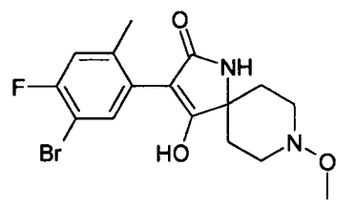
A suspension of (5-bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-acetic acid (preparation example P5.3) (8.0 g) and 1,1'-carbonyldiimidazole (5.8 g) in tetrahydrofuran (150 ml) was heated at reflux

for 30 minutes. Upon cooling to room temperature, triethylamine (9.0 ml) and 4-amino-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester hydrochloride salt (preparation example P1, step P1.3) (13.8 g) were added and warming at reflux was continued for 3 hours. The cold reaction mixture was poured on water/ethyl acetate, the layers separated, the organic phase washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was solubilised in ethyl acetate/cyclohexane 3:1 and purified by filtration on alumina. Yield: 6.83 g of 4-[2-(5-bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-acetylamino]-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester as a solid, mp: 192-193°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 2.04-2.54 (br signals, total 4H), 2.26 (s, 3H), 2.79-3.27 (br signals, total 4H), 3.49 (br s, 5H), 3.71 (s, 3H), 5.40 (br s, 1H), 6.99 (d, ^{3}J(H,F)=9.3Hz, 1H), 7.38 (d, ^{4}J(H,F)=6.9Hz, 1H).

MS (FIMS-EI, ES+): 417/419 $(M+H)^+$

Step P5.5: 3-(5-Bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound C19)

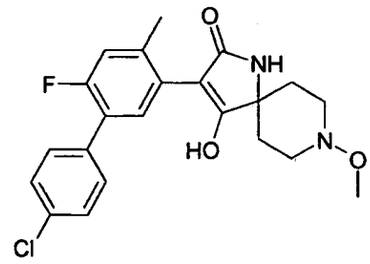


To a solution of 4-[2-(5-bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-acetylamino]-1-methoxy-piperidine-4-carboxylic acid methyl ester (6.0 g) in dimethylformamide (20 ml) at 100°C was added potassium *tert*-butoxide (3.23 g) and stirring continued at 100°C for 10 minutes. The reaction mixture was quenched at room temperature by addition of acetic acid (1.64 ml), diluted with water (20 ml) and extracted with *tert*-butyl methyl ether (3x). The combined organic layers were washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was triturated with acetonitrile, filtered and dried. Yield: 3.69 g of 3-(5-bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (title compound C19) as a solid, mp: 229-230°C.

^{1}H-NMR (d_6-DMSO): δ 1.45 (m, 2H), 2.09 (s, 3H), 2.15 (m, 2H), 2.62 (m, 2H), 3.25 (m, 2H), 3.42 (s, 3H), 6.93 (d, ^{3}J(H,F)=9.8Hz, 1H), 7.27 (d, ^{4}J(H,F)=7.3Hz, 1H), 7.92 (br s, 1H), 10.64 (br s, 1H).

MS (FIMS-EI, ES-): 383/385 $(M-H)^-$

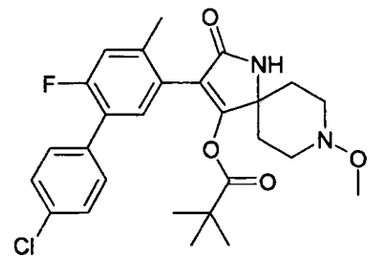
Step P5.6: 3-(4'-Chloro-6-fluoro-4-methyl-biphenyl-3-yl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound C24)



To a suspension of 3-(5-bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (230 mg) in dimethoxyethane (10 ml) under nitrogen atmosphere was added tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (35 mg) and the mixture stirred at room temperature for 15 minutes. After further addition of water (2 ml), 4-chlorophenylboronic acid (112 mg) and sodium carbonate (250 mg), the mixture was heated at reflux for 8 hours. The reaction mixture was acidified at room temperature with 1N hydrochloric acid and extracted with ethyl acetate (3x). The combined organic layers were washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by chromatography on silica gel (ethyl acetate/cyclohexane 5:1). Yield: 170 mg of 3-(4'-chloro-6-fluoro-4-methyl-biphenyl-3-yl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound C24) as a solid.

MS (FIMS-EI, ES+): 417/419 $(M+H)^+$; MS (FIMS-EI, ES-): 415/417 $(M-H)^-$

Step P5.7: 2,2-Dimethyl-propionic acid 3-(4'-chloro-6-fluoro-4-methyl-biphenyl-3-yl)-8-methoxy-2-oxo-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-4-yl ester (compound A82)

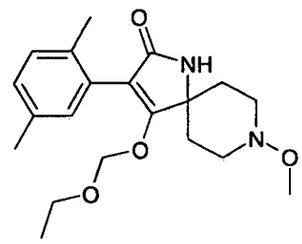


To a solution of 3-(4'-chloro-6-fluoro-4-methyl-biphenyl-3-yl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (170 mg) and pivaloyl chloride (98 mg) in acetonitrile (5 ml) was added pyridine (64 mg) and the reaction mixture stirred at room temperature for 8

hours. The mixture was poured on diluted HCl and extracted with ethyl acetate (3x). The combined organic layers were washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was triturated with heptane, filtered and dried. Yield: 100 mg of 2,2-dimethyl-propionic acid 3-(4'-chloro-6-fluoro-4-methyl-biphenyl-3-yl)-8-methoxy-2-oxo-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-4-yl ester (title compound A82) as a solid, mp: 150-151°C.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.09 (s, 9H), 1.72 (m, 2H), 2.10 (m, 2H), 2.29 (s, 3H), 2.49 (m, 2H), 3.44 (m, 2H), 3.55 (s, 3H), 6.59 (s, 1H), 7.02 (d, ^{3}J(H,F)=11.5Hz, 1H), 7.10 (d, ^{4}J(H,F)=8.0Hz, 1H), 7.36 (d, 2H), 7.41 (d, 2H).

Example P6: Preparation of 3-(2,5-dimethyl-phenyl)-4-ethoxymethoxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound A61)



To 250 mg of 3-(2,5-dimethyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound C1, preparation example P1, step P1.5) in 2.5 ml of tetrahydrofuran were added 160 µl of Hünig's base and 85 µl of chloromethyl ethyl ether. After stirring for 20 hours at room temperature, water and ethyl acetate were added and the layers were separated. The aqueous phase was extracted with ethyl acetate, the combined organic phases dried with sodium sulfate, filtered and concentrated. Chromatography (heptane/acetone 4:1) yielded 72 mg of 3-(2,5-dimethyl-phenyl)-4-ethoxymethoxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (title compound A61) as a solid, mp:150-152°C.

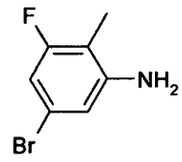
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.15 (t, 3H), 1.65 (m, 2H), 2.16 (s, 3H), 2.28 (s, 3H), 2.31 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 3.46 (m, 2H), 3.56 (s, 3H), 3.58 (q, 2H), 4.80 (s, 2H), 6.05 (br s, 1H), 6.97 (s, 1H), 7.03 (d, 1H), 7.08 (d, 1H).

LC-MS (EI, ES+): 361 $(M+H)^+$

Example P7: Preparation of 3-(5-bromo-3-fluoro-2-methyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound F3) and carbonic acid 3-(5-bromo-3-fluoro-

2-methyl-phenyl)-8-methoxy-2-oxo-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-4-yl ester ethyl ester (compound E4)

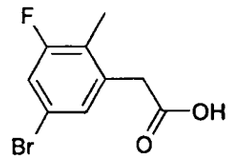
Step P7.1: 5-Bromo-3-fluoro-2-methyl-phenylamine



A mixture of 5-bromo-1-fluoro-2-methyl-3-nitro-benzene (9.96 g) and iron powder (11.9 g) in ethanol (100 ml), water (20 ml) and concentrated hydrochloric acid (2 ml) was heated at reflux for one hour. After cooling, the reaction mixture was filtered through hyflo (calcined diatomaceous earth) and concentrated. The residue was purified by chromatography on silica gel (ethyl acetate/cyclohexane 1:9 to 1:4). Yield: 7.06 g of 5-bromo-3-fluoro-2-methyl-phenylamine as an oil.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.99 (s, 3H), 3.78 (br s, 2H), 6.60 (s, 1H), 6.63 (d, ^{3}J(H,F)=9.0Hz, 1H).

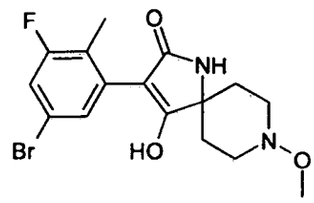
Step P7.2: (5-Bromo-3-fluoro-2-methyl-phenyl)-acetic acid



(5-Bromo-3-fluoro-2-methyl-phenyl)-acetic acid was prepared analogously to the synthesis of (5-bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-acetic acid (preparation example P5, step P5.3) starting from 5-bromo-3-fluoro-2-methyl-phenylamine (preparation example P7, step P7.1) by making use of the procedures described under step P5.1, step P5.2 and step P5.3. The title acid was obtained as a solid, mp: 147°C.

^{1}H-NMR (d_6-DMSO): δ 2.07 (d, ^{4}J(H,F)=2.1Hz, 3H), 3.67 (s, 2H), 7.30 (s, 1H), 7.37 (dd, ^{3}J(H,F)=9.2Hz, J=1.9Hz, 1H), 12.51 (br s, 1H).

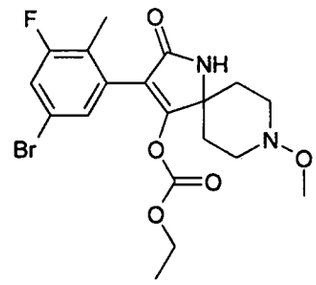
Step P7.3: 3-(5-Bromo-3-fluoro-2-methyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (compound F3)



3-(5-Bromo-3-fluoro-2-methyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (title compound F3) was prepared analogously to the synthesis of 3-(5-bromo-4-fluoro-2-methyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (preparation example P5, step P5.5) starting from (5-bromo-3-fluoro-2-methyl-phenyl)-acetic acid (preparation example P7, step P7.2) by making use of the procedures described under step P5.4 and step P5.5. The title compound F3 was obtained as a solid.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.58 (m, 2H), 1.99 (d, ^{4}J(H,F)=2.0Hz, 3H), 2.24 (m, 2H), 2.49 (m, 2H), 3.40 (m, 2H), 3.53 (s, 3H), 6.62 (br s, 1H), 7.06 (dd, 1H), 7.07 (s, 1H).

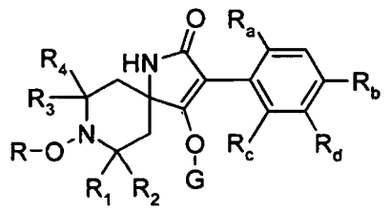
Step P7.4: Carbonic acid 3-(5-bromo-3-fluoro-2-methyl-phenyl)-8-methoxy-2-oxo-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-4-yl ester ethyl ester (compound E4)



To a solution of 3-(5-bromo-3-fluoro-2-methyl-phenyl)-4-hydroxy-8-methoxy-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-2-one (350 mg) and ethyl chloroformate (77 µl) in acetonitrile (2 ml) was added pyridine (80 µl) and the reaction mixture stirred at room temperature for one hour. The mixture was poured on diluted HCl and extracted with ethyl acetate (3x). The combined organic layers were washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by chromatography on silica gel (ethyl acetate/cyclohexane 3:1). Yield: 310 mg of carbonic acid 3-(5-bromo-3-fluoro-2-methyl-phenyl)-8-methoxy-2-oxo-1,8-diaza-spiro[4.5]dec-3-en-4-yl ester ethyl ester (title compound E4) as a solid.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 1.17 (t, 3H), 1.70 (m, 2H), 2.11 (d, ^{4}J(H,F)=2.1Hz, 3H), 2.25 (m, 2H), 2.51 (m, 2H), 3.45 (m, 2H), 3.55 (s, 3H), 4.09 (q, 2H), 6.83 (br s, 1H), 7.11 (s, 1H), 7.18 (dd, ^{3}J(H,F)=9.0Hz, J=1.9Hz, 1H).

Compounds of the formula (I-b) from Tables A, B, C and D can be prepared by analogous procedures.



(I-b)

Table A

Compounds of formula I-b, wherein R_1, R_2, R_3, and R_4 are H. Cyclo-C3 means cyclopropyl.

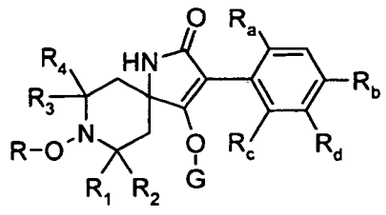
	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Mp.
A1	CH_3	C(=O)O-CH_3	CH_3	H	H	CH_3	186-188°C
A2	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	H	H	CH_3	170-173°C
A3	CH_3	C(=O)O-n-C_3H_7	CH_3	H	H	CH_3	133-136°C
A4	CH_3	C(=O)O-i-C_3H_7	CH_3	H	H	CH_3	207-209°C
A5	CH_3	C(=O)O-allyl	CH_3	H	H	CH_3	140-142°C
A6	CH_3	C(=O)O-vinyl	CH_3	H	H	CH_3	162-164°C
A7	CH_3	C(=O)O-propargyl	CH_3	H	H	CH_3	151-153°C
A8	CH_3	C(=O)O-t-C_4H_9	CH_3	H	H	CH_3	
A9	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	H	H	CH_3	158-159°C
A10	CH_3	C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)	CH_3	H	H	CH_3	
A11	CH_3	C(=O)NH(C_2H_5)	CH_3	H	H	CH_3	
A12	CH_3	C(=O)N(C_2H_5)$_2$	CH_3	H	H	CH_3	129-131°C
A13	CH_3	SO_2-i-C_3H_7	CH_3	H	H	CH_3	168-170°C
A14	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	203-205°C
A15	CH_3	CH_2O-CH_3	CH_3	H	H	CH_3	183-185°C
A16	CH_3	CH_2-(4-CH_3O-C_6H_4)	CH_3	H	H	CH_3	180-183°C
A17	CH_3	CH_2-(3,4,5-{CH_3O}$_3$-C_6H_2)	CH_3	H	H	CH_3	128-131°C
A18	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	H	193-195°C
A19	CH_3	C(=O)O-allyl	CH_3	CH_3	CH_3	H	174-176°C
A20	CH_3	C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)	CH_3	CH_3	CH_3	H	220-224°C
A21	CH_3	CH_2-(4-CH_3O-C_6H_4)	CH_3	CH_3	CH_3	H	
A22	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	Cl	Cl	H	H	187-189°C
A23	CH_3	C(=O)O-allyl	Cl	Cl	H	H	

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Mp.
A24	CH_3	$C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)$	Cl	Cl	H	H	171-172°C
A25	CH_3	CH_2-(4-CH_3O-C_6H_4)	Cl	Cl	H	H	111-113°C
A26	CH_3	$C(=O)O$-C_2H_5	Cl	H	Cl	H	229-232°C
A27	CH_3	C(=O)O-allyl	Cl	H	Cl	H	203-205°C
A28	CH_3	$C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)$	Cl	H	Cl	H	239-242°C
A29	CH_3	CH_2-(4-CH_3O-C_6H_4)	Cl	H	Cl	H	
A30	CH_3	$C(=O)O$-C_2H_5	CH_3	H	H	Br	205-209°C
A31	CH_3	C(=O)O-allyl	CH_3	H	H	Br	157-158°C
A32	CH_3	$C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)$	CH_3	H	H	Br	197-200°C
A33	CH_3	CH_2-(4-CH_3O-C_6H_4)	CH_3	H	H	Br	
A34	CH_3	$C(=O)O$-C_2H_5	CH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4	209-211°C
A35	CH_3	C(=O)O-allyl	CH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4	
A36	CH_3	$C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)$	CH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4	
A37	CH_3	CH_2-(4-CH_3O-C_6H_4)	CH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4	
A38	CH_3CH_2	$C(=O)O$-C_2H_5	CH_3	H	H	CH_3	167-168°C
A39	CH_3CH_2	C(=O)O-allyl	CH_3	H	H	CH_3	
A40	CH_3CH_2	$C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)$	CH_3	H	H	CH_3	
A41	CH_3CH_2	CH_2-(4-CH_3O-C_6H_4)	CH_3	H	H	CH_3	
A42	CH_3CH_2	$C(=O)O$-C_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	H	174-175°C
A43	CH_3CH_2	C(=O)O-allyl	CH_3	CH_3	CH_3	H	
A44	CH_3CH_2	$C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)$	CH_3	CH_3	CH_3	H	
A45	CH_3CH_2	CH_2-(4-CH_3O-C_6H_4)	CH_3	CH_3	CH_3	H	
A46	CH_3CH_2	$C(=O)O$-C_2H_5	Cl	Cl	H	H	183-184°C
A47	CH_3CH_2	C(=O)O-allyl	Cl	Cl	H	H	
A48	CH_3CH_2	$C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)$	Cl	Cl	H	H	
A49	CH_3CH_2	CH_2-(4-CH_3O-C_6H_4)	Cl	Cl	H	H	
A50	CH_3	$C(=O)O$-$CH_2C(CH_3)_3$	CH_3	H	H	CH_3	196-197°C
A51	CH_3	C(=O)-CH_3	CH_3	H	H	CH_3	233-236°C
A52	CH_3	C(=O)-CH_2CH_3	CH_3	H	H	CH_3	202-204°C
A53	CH_3CH_2	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	H	H	CH_3	169-170°C
A54	CH_3CH_2	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	CH_3	CH_3	H	230-231°C
A55	CH_3CH_2	C(=O)-t-C_4H_9	Cl	Cl	H	H	165-166°C
A56	CH_3	$C(=O)O$-C_2H_5	H	Cl	H	Cl	222-224°C
A57	CH_3	$C(=O)O$-C_2H_5	OCH_3	H	H	OCH_3	192-193°C
A58	CH_3	CH_2CH_2O-CH_3	CH_3	H	H	CH_3	161-164°C
A59	CH_3	C(=O)-i-C_3H_7	CH_3	H	H	CH_3	201-203°C

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Mp.
A60	CH_3	CH_2CN	CH_3	H	H	CH_3	104-106°C
A61	CH_3	CH_2O-CH_2CH_3	CH_3	H	H	CH_3	150-152°C
A62	CH_3	allyl	CH_3	H	H	CH_3	173-174°C
A63	CH_3	propargyl	CH_3	H	H	CH_3	184-185°C
A64	CH_3	C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)	H	Cl	H	Cl	56-59°C
A65	CH_3	C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)	OCH_3	H	H	OCH_3	187-189°C
A66	CH_3	C(=O)O-allyl	H	Cl	H	Cl	210-213°C
A67	CH_3	C(=O)O-allyl	OCH_3	H	H	OCH_3	156-157°C
A68	CH_3	C(=O)O-allyl	CH_3	Br	CH_3	H	207-211°C
A69	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	Br	CH_3	H	185-187°C
A70	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	cyclo-C3	CH_3	H	215-216°C
A71	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	CH_3	H	Br	206-209°C
A72	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	CH_3	H	Br	225-226°C
A73	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	CH_3	H	4-Cl-C_6H_4	211-213°C
A74	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	CH_3	H	4-Cl-C_6H_4	229-230°C
A75	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	CH_3	H	cyclo-C3	174-176°C
A76	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	CH_3	H	cyclo-C3	218-219°C
A77	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	cyclo-C3	CH_3	H	>200°C
A78	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	Cl	cyclo-C3	H	H	190-192°C
A79	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	Cl	cyclo-C3	H	H	195-197°C
A80	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	cyclo-C3	H	H	193-195°C
A81	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	cyclo-C3	H	H	244-245°C
A82	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	F	H	4-Cl-C_6H_4	150-151°C
A83	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	F	H	Br	216-217°C
A84	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	Cl	Br	H	H	199-201°C
A85	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	Cl	Br	H	H	223-225°C
A86	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	Br	H	H	201-203°C
A87	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	Br	H	H	239-240°C
A88	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	4-Cl-C_6H_4	CH_3	H	217-219°C
A89	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	4-Cl-C_6H_4	CH_3	H	>250°C
A90	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	F	H	4-F-C_6H_4	101-104°C

Table B

Compounds of formula I-b, wherein R_1, R_2, R_3, and R_4 are CH_3.



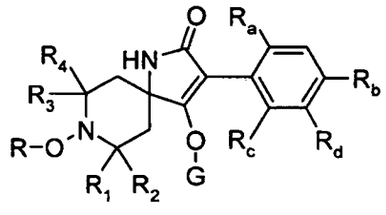
(I-b)

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Phys. data
B1	CH_3	C(=O)O-CH_3	CH_3	H	H	CH_3	solid, LC-MS: 417 $(M+H)^+$
B2	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	H	H	CH_3	
B3	CH_3	C(=O)O-n-C_3H_7	CH_3	H	H	CH_3	
B4	CH_3	C(=O)O-i-C_3H_7	CH_3	H	H	CH_3	
B5	CH_3	C(=O)O-allyl	CH_3	H	H	CH_3	solid, LC-MS: 443 $(M+H)^+$
B6	CH_3	C(=O)O-vinyl	CH_3	H	H	CH_3	
B7	CH_3	C(=O)O-propargyl	CH_3	H	H	CH_3	
B8	CH_3	C(=O)O-t-C_4H_9	CH_3	H	H	CH_3	
B9	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	H	H	CH_3	
B10	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	H	
B11	CH_3	C(=O)O-allyl	CH_3	CH_3	CH_3	H	
B12	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	CH_3	CH_3	H	
B13	CH_3CH_2	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	H	H	CH_3	
B14	CH_3CH_2	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	H	

Table C

Compounds of formula I-b, wherein R_1, R_2, R_3, and R_4 are H, G is hydrogen.

(Cyclo-C3 means cyclopropyl.)



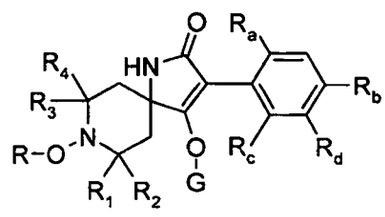
(I-b)

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Phys. data
C1	CH_3	H	CH_3	H	H	CH_3	176-177°C
C2	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	H	253-255°C
C3	CH_3	H	Cl	Cl	H	H	221-223°C

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Phys. data
C4	CH_3	H	Cl	H	Cl	H	257-260°C
C5	CH_3	H	CH_3	H	H	Br	194-196°C
C6	CH_3	H	CH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4	solid, LC-MS: 399/401 $(M+H)^+$
C7	CH_3CH_2	H	CH_3	H	H	CH_3	166-167°C
C8	CH_3CH_2	H	CH_3	CH_3	CH_3	H	>250°C
C9	CH_3CH_2	H	Cl	Cl	H	H	244-245°C
C10	CH_3	H	H	Cl	H	Cl	239-242°C
C11	CH_3	H	OCH_3	H	H	OCH_3	194-196°C
C12	CH_3	H	CH_3	Br	CH_3	H	260-264°C
C13	CH_3	H	CH_3	cyclo-C3	CH_3	H	>250°C
C14	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	Br	solid, LC-MS: 381/383 $(M+H)^+$
C15	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	4-Cl-C_6H_4	168-169°C
C16	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	cyclo-C3	wax, LC-MS: 343 $(M+H)^+$
C17	CH_3	H	Cl	cyclo-C3	H	H	206-207°C
C18	CH_3	H	CH_3	cyclo-C3	H	H	191-194°C
C19	CH_3	H	CH_3	F	H	Br	229-230°C
C20	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	Cl	>200°C
C21	CH_3	H	Cl	Br	H	H	167-169°C
C22	CH_3	H	CH_3	Br	H	H	187-189°C
C23	CH_3	H	CH_3	4-Cl-C_6H_4	CH_3	H	255-257°C
C24	CH_3	H	CH_3	F	H	4-Cl-C_6H_4	MS: 417/419 $(M+H)^+$
C25	CH_3	H	CH_3	F	H	4-F-C_6H_4	

Table D

Compounds of formula I-b, wherein R_1, R_2, R_3, and R_4 are CH_3, G is hydrogen.

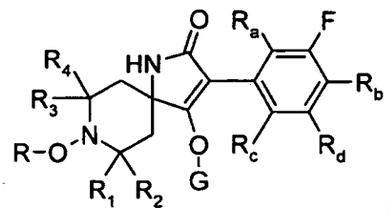


(I-b)

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Phys. data
D1	CH_3	H	CH_3	H	H	CH_3	223-225°C

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Phys. data
D2	CH_3CH_2	H	CH_3	H	H	CH_3	
D3	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	H	
D4	CH_3CH_2	H	CH_3	CH_3	CH_3	H	

Compounds of the formula (I-c) from Tables E and F can be prepared by analogous procedures.



(I-c)

Table E

Compounds of formula I-c, wherein R_1, R_2, R_3, and R_4 are H.

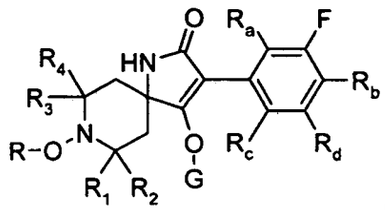
(Cyclo-C3 means cyclopropyl.)

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Phys. data
E1	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	H	H	4-F-C_6H_4	gum
E2	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	H	H	cyclo-C3	gum
E3	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	H	H	4-F-C_6H_4	gum
E4	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	H	H	Br	solid, 1H-NMR see preparation example P7, step P7.4
E5	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	H	H	CH_3	
E6	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4	
E7	CH_3	C(=O)O-C_2H_5	CH_3	H	H	cyclo-C3	
E8	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4	
E9	CH_3	C(=O)-t-C_4H_9	CH_3	H	H	Br	

Table F

Compounds of formula I-c, wherein R_1, R_2, R_3, and R_4 are H, G is hydrogen.

(Cyclo-C3 means cyclopropyl.)



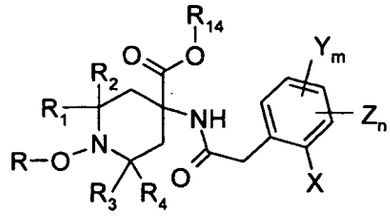
(I-c)

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Phys. Data
F1	CH_3	H	CH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4	solid
F2	CH_3	H	CH_3	H	H	cyclo-C3	solid
F3	CH_3	H	CH_3	H	H	Br	solid, 1H-NMR see preparation example P7, step P7.3
F4	CH_3	H	CH_3	H	H	CH_3	
F5	CH_3	H	CH_3	H	H	4-F-C_6H_4	solid
F6	CH_3CH_2	H	CH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4	

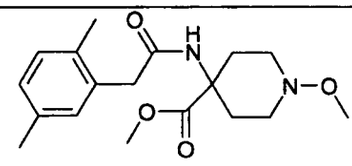
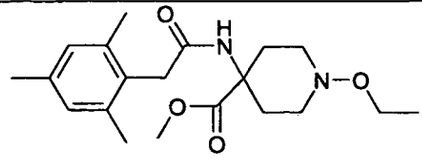
Intermediates: compounds of the formula (IV), (V), (VII), (VIII) and (XI) from Tables G, H and J can be prepared by analogous procedures.

Table G

Compounds of formula IV



(IV)

Structure	Mp. or MS / NMR
	Preparation example P1, step P1.4
	Preparation example P2, step P2.3

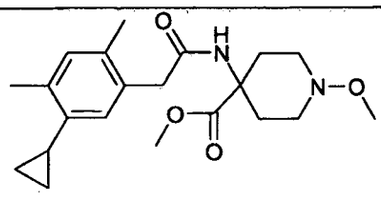
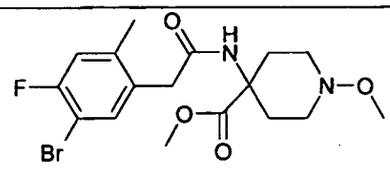
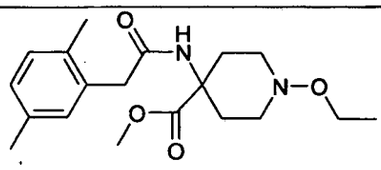
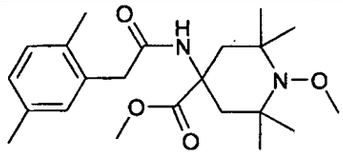
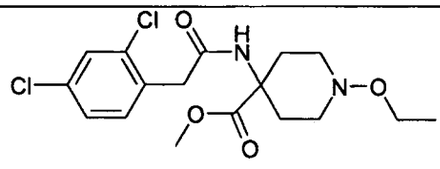
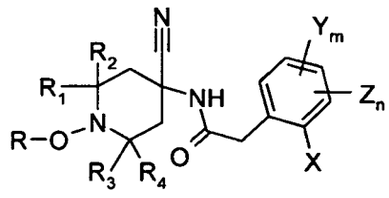
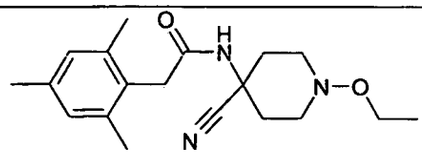
Structure	Mp. or MS / NMR
	Preparation example P4, step P4.4
	Preparation example P5, step P5.4
	132-133°C
	solid, LC-MS: 391 $(M+H)^+$
	166-167°C

Table H

Compounds of formula XI



(XI)

Structure	Mp. or MS / NMR
	Preparation example P2, step P2.2

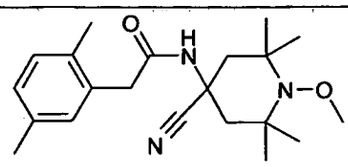
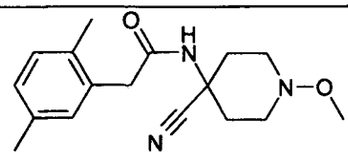
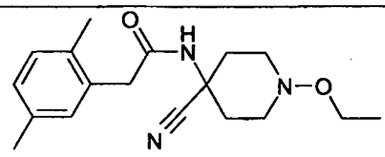
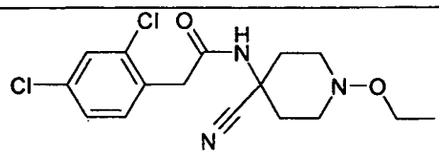
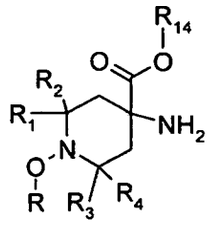
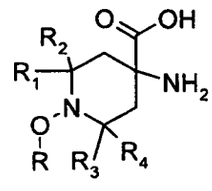
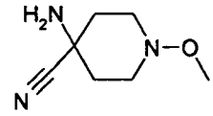
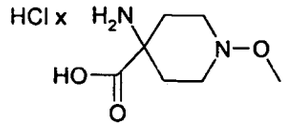
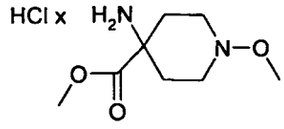
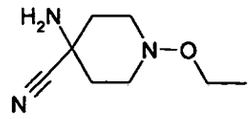
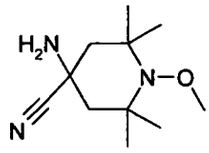
Structure	Mp. or MS / NMR
	219-220°C
	208-210°C
	159-160°C
	169-170°C

Table J

Compounds of formula V, VII or VIII

 (V),  (VII),  (VIII)

Structure	Mp. or MS / NMR
	Preparation example P1, step P1.1
	Preparation example P1, step P1.2 and preparation example P3, step P3.2
	Preparation example P1, step P1.3

Structure	Mp. or MS / NMR
	Preparation example P2, step P2.1
	^{1}H-NMR (d_6-DMSO, major isomer): 1.14 (s, 6H), 1.29 (s, 6H), 1.51 (d, 2H), 2.00 (d, 2H), 2.64 (br s, 2H), 3.55 (s, 3H); LC-MS (EI, ES+): 212 $(M+H)^+$

EXAMPLE 2

Formulation examples (% = percent by weight)

Example F1: Emulsion concentrates	a)	b)	c)
Active ingredient	25 %	40 %	50 %
Calcium dodecylbenzenesulfonate	5 %	8 %	6 %
Castor oil polyethylene glycol ether (36 mol of EO)	5 %	-	-
Tributylphenoxypolyethylene glycol ether (30 mol of EO)	-	12 %	4 %
Cyclohexanone	-	15 %	20 %
Xylene mixture	65 %	25 %	20 %

Emulsions of any desired concentration can be prepared from such concentrates by dilution with water.

Example F2: Solutions	a)	b)	c)	d)
Active ingredient	80 %	10 %	5 %	95 %
Ethylene glycol monomethyl ether	20 %	-	-	-
Polyethylene glycol MW 400	-	70 %	-	-
N-Methylpyrrolid-2-one	-	20 %	-	-
Epoxidized coconut oil	-	-	1 %	5 %
Petroleum ether (boiling range: 160-190°)	-	-	94 %	-

The solutions are suitable for use in the form of microdrops.

Example F3: Granules	a)	b)	c)	d)

Active ingredient	5 %	10 %	8 %	21 %
Kaolin	94 %	-	79 %	54 %
Highly disperse silica	1 %	-	13 %	7 %
Attapulgite	-	90 %	-	18 %

The active ingredient is dissolved in dichloromethane, the solution is sprayed onto the carrier(s), and the solvent is subsequently evaporated in vacuo.

Example F4: Dusts	a)	b)
Active ingredient	2 %	5 %
Highly disperse silica	1 %	5 %
Talc	97 %	-
Kaolin	-	90 %

Ready-to-use dusts are obtained by intimately mixing the carriers and the active ingredient.

Example F5: Wettable powders	a)	b)	c)
Active ingredient	25 %	50 %	75 %
Sodium lignosulfonate	5 %	5 %	-
Sodium lauryl sulfate	3 %	-	5 %
Sodium diisobutylnaphthalenesulfonate	-	6 %	10 %
Octylphenoxypolyethylene glycol ether (7-8 mol of EO)	-	2 %	-
Highly disperse silica	5 %	10 %	10 %
Kaolin	62 %	27 %	-

The active ingredient is mixed with the additives and the mixture is ground thoroughly in a suitable mill. This gives wettable powders, which can be diluted with water to give suspensions of any desired concentration.

Example F6: Extruder granules	
Active ingredient	10 %
Sodium lignosulfonate	2 %
Carboxymethylcellulose	1 %
Kaolin	87 %

The active ingredient is mixed with the additives, and the mixture is ground, moistened with water, extruded, granulated and dried in a stream of air.

Example F7: Coated granules

Active ingredient	3 %
Polyethylene glycol (MW 200)	3 %
Kaolin	94 %

In a mixer, the finely ground active ingredient is applied uniformLy to the kaolin, which has been moistened with the polyethylene glycol. This gives dust-free coated granules.

Example F8: Suspension concentrate

Active ingredient	40 %
Ethylene glycol	10 %
Nonylphenoxypolyethylene glycol ether (15 mol of EO)	6 %
Sodium lignosulfonate	10 %
Carboxymethylcellulose	1 %
37 % aqueous formaldehyde solution	0.2 %
Silicone oil (75 % aqueous emulsion)	0.8 %
Water	32 %

The finely ground active ingredient is mixed intimately with the additives. Suspensions of any desired concentration can be prepared from the thus resulting suspension concentrate by dilution with water.

Example F9: Powders for dry seed treatment	a)	b)	c)
active ingredient	25 %	50 %	75 %
light mineral oil	5 %	5 %	5 %
highly dispersed silicic acid	5 %	5 %	-
Kaolin	65 %	40 %	-
Talcum	-		20 %

The active ingredient is thoroughly mixed with the adjuvants and the mixture is thoroughly ground in a suitable mill, affording powders that can be used directly for seed treatment.

Example F10: Flowable concentrate for seed treatment

active ingredient	40 %
propylene glycol	5 %
copolymer butanol PO/EO	2 %
tristyrenephenole with 10-20 moles EO	2 %
1,2-benzisothiazolin-3-one (in the form of a 20% solution in water)	0.5 %
monoazo-pigment calcium salt	5 %
Silicone oil (in the form of a 75 % emulsion in water)	0.2 %
Water	45.3 %

The finely ground active ingredient is intimately mixed with the adjuvants, giving a suspension concentrate from which suspensions of any desired dilution can be obtained by dilution with water. Using such dilutions, living plants as well as plant propagation material can be treated and protected against infestation by microorganisms, by spraying, pouring or immersion.

EXAMPLE 3

This Example illustrates the pesticidal/insecticidal properties of compounds of formula I.

Example B1: Activity against *Myzus persicae* (green peach aphid)

(mixed population, feeding/residual contact activity, preventive)

Sunflower leaf discs are placed on agar in a 24-well microtiter plate and sprayed with test solutions. After drying, the leaf discs are infested with an aphid population of mixed ages. After an incubation period of 6 days, samples are checked for mortality and special effects (e.g. phytotoxicity).

In this test, compounds listed in the Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. In particular compounds F1, F2, C1, C2, C3, C5, C6, C7, C8, C9, C12, C13, C14, C15, C16, C17, C18, C20, C21, C22, C23, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A9, A12, A15, A18, A19, A22, A30, A31, A34, A38, A42, A46, A50, A51, A52, A55, A59, A61, A68, A69, A70, A71, A75, A78, A86 and E1 show an activity of over 80% at a concentration of 400ppm.

Example B2: Activity against *Myzus persicae* (green peach aphid)

(mixed population, systemic/feeding activity, curative)

Roots of pea seedlings, infested with an aphid population of mixed ages, are placed directly in the test solutions. 6 days after introduction, samples are checked for mortality and special effects on the plant.

In this test, compounds listed in the Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. In particular compounds F1, C1, C2, C3, C7, C8, C9, C12, C13, C20, C21, A1, A2, A3, A4, A5, A7, A9, A18, A20, A24, A22, A38, A42, A46, A51, A52, A53, A54, A55, A59, A61, A68, A69, A70, A77, A78, A80, A84 and A86 show an activity of over 80% at a concentration of 400ppm.

Example B3: Activity against *Tetranychus urticae* (two-spotted spider mite)

(mixed population, feeding/residual contact activity, preventive)

Bean leaf discs on agar in 24-well microtiter plates are sprayed with test solutions. After drying, the leaf discs are infested with mite populations of mixed ages. 8 days later, discs are checked for egg mortality, larval mortality, and adult mortality.

In this test, compounds listed in the Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. In particular compounds C1, C2, C12, C15, C16, C20, C21, C23, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A9, A15, A19, A50, A58, A59, A69, A80, A82, A84, A85, A86, A87, A90, E1, E2 and E3 show an activity of over 80% at a concentration of 400ppm.

Example B4: Activity against *Thrips tabaci* (onion Thrips)

(mixed population, feeding/residual contact activity, preventive)

Sunflower leaf discs are placed on agar in a 24-well microtiter plate and sprayed with test solutions. After drying, the leaf discs are infested with a thrips population of mixed ages. After an incubation period of 6 days, samples are checked for mortality and special effects (e.g. phytotoxicity).

In this test, compounds listed in the Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. In particular compounds F1, C1, C2, C3, C6, C8, C9, C14, C15, C17, C20, C21, C22, A3, A6, A7, A12, A16, A17, A18, A19, A22, A25, A26, A34, A38, A42, A46, A51, A61, A73, A75, A84, A90, E1 and E3 show an activity of over 80% at a concentration of 400ppm.

Example B5: Activity against *Plutella xylostella* (Diamond back moth)

(larvicide, feeding/residual contact activity, preventive)

24-well microtiter plate (MTP) with artificial diet is treated with test solutions by pipetting. After drying, the MTP's are infested with larvae (L2)(10-15 per well). After an incubation period of 5 days, samples are checked for larval mortality, antifeedant and growth regulation.

In this test, compounds listed in the Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. In particular compounds C2, C8, A6, A7, A19, A34, A42, A50 and A52 show an activity of over 80% at a concentration of 400ppm.

Example B6: Activity against *Diabrotica balteata* (Corn root worm)
(larvicide, feeding/residual contact activity, preventive)
24-well microtiter plate (MTP) with artificial diet is treated with test solutions by pipetting. After drying, the MTP's are infested with larvae (L2)(6-10 per well). After an incubation period of 5 days, samples are checked for larval mortality, antifeedant and growth regulation.
In this test, compounds listed in the Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. In particular compounds C6, C8, A34 and A52 show an activity of over 80% at a concentration of 400ppm.

Example B7: Activity against *Frankliniella occidentalis* (western flower thrips)
Bean leaf discs on agar in petri dishes or bean plants in a spray chamber are treated with diluted test solutions. After drying leaf discs are cut and placed in plastic cups on the surface of an agar layer and infested with mixed population. 6 days (leaf discs) or 14 days (plants) after the infestation, samples are checked for reduction of treated population and compared to the non treated population.
In this test, compounds listed in Table A, B, C, D, E and F above show good activity. For example compounds C1, C6, A2, A3, A4, A5, A42, A70, A80 and E1 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B8: Activity against *Bemisia tabaci* (tobacco white fly)
(larvicide, contact/feeding)
Bean plants are infested with 20-30 adults that were removed after a 4 day egg-laying period. After another 7 days, bean plants with hatched nymphs (N-2) are treated (2 replicates) with the test solutions in a spray chamber. Three weeks later, samples are checked for number of emerged adults. Efficacy was calculeted by comparing number of emerged adults in treated and non treated samples.
In this test, compounds listed in Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. For example compounds C1, A1, A2, A3, A4, A5, A78, A80 and A81 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B9: Activity against *Nilaparvata lugens* (brown rice planthopper)
(larvicide, feeding/contact)
Rice seedlings are treated with the diluted test solutions in a spray chamber. After drying, they are infested with 20 N_3 nymphs (2 replicates). 6-12 days after the treatment samples are checked for mortality, growth regulation, and effects on the F_1 generation.
In this test, compounds listed in Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. For example compounds C2, C3, C6, C8, A1, A2, A3, A4, A5, A7, A9, A12, A18, A22, A34, A42, A70, A77, A78, A80, A81 and E1 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B10: Activity against *Aphis craccivora* (pea aphid)
(mixed population, contact/feeding)
Pea seedlings, infested with an aphid population of mixed ages, are treated (2 replicates) with diluted test solutions in a spray chamber. 6 days after treatment, samples are checked for mortality.
In this test, compounds listed in Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. For example compounds C2, C8, A2, A5, A15 and A42, show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B11: Activity against *Aphis craccivora* (pea aphid)
(mixed population, systemic/feeding)
Roots of pea seedlings, infested with an aphid population of mixed ages, are placed (2 replicates) directly in the test solution. 6 days later, samples are checked for mortality.
In this test, compounds listed in Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. For example compounds C1, C2, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A9, A18, A22 and A42 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B12: Activity against *Aphis gossypii* (cotton aphid)
(mixed population, contact/feeding)
Pea seedlings, infested with an aphid population of mixed ages, are treated (2 replicates) with diluted test solutions in a spray chamber. 6 days after treatment, samples are checked for mortality.
In this test, compounds listed in Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. For example compounds C2, C6, C8, A2, A5 and A18 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B13: Activity against *Aphis gossypii* (cotton aphid)

(mixed population, systemic/feeding)

Roots of pea seedlings, infested with an aphid population of mixed ages, are placed (2 replicates) directly in the test solution. 6 days later, samples are checked for mortality.

In this test, compounds listed in Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. For example compounds C1, C2, C3, C8, A1, A2, A3, A4, A5, A7, A9, A18, A22, A42, A50, A70 and A80 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B14: Translaminar activity against *Aphis craccivora* (ground nut aphid)

French bean leaves (Phaseolus vulgaris) are infested with about 20 mixed age individuals on the lower leaf side using clip cages. 1 day after the infestation, the upper side of the leaves is treated with the test solution by painting. 5 days later, samples are checked for mortality.

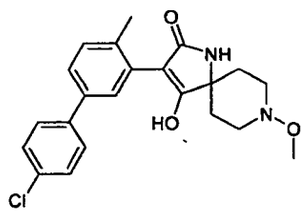
In this test, compounds listed in Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. For example compounds C2, C6, C8, A2, A3, A5, A7, A18 and E1 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B15: Activity against *Aonidiella aurantii* (red scale)

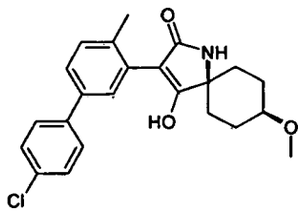
Treatment of potato tubers by dipping the in the test solution. One day later, tubers are infested with about 50 crawlers. 6-8 weeks after application samples are checked for the number of crawlers of the next generation (compared to the non treated samples).

In this test, compounds listed in Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. For example compounds C1, A1, A2, A3, A4 and A5 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B16 to B17: Comparison of the insecticidal activity of compounds according to the invention with the structurally most closely comparable compound from the state of the art (compound No. I-1-a-16 described on page 157 of WO1999/48869):



(Compound No. C6 according to the invention)



(Compound No. I-1-a-16 according to state of the art)

Example B16: Activity against *Myzus persicae* (green peach aphid)

(mixed population, feeding/residual contact activity, preventive)

Sunflower leaf discs are placed on agar in a 24-well microtiter plate and sprayed with test solutions. After drying, the leaf discs are infested with an aphid population of mixed ages. After an incubation period of 6 days, samples are checked for mortality.

Results are shown in Table B16:

Table B16: Activity against *Myzus persicae* (green peach aphid)

Compound:	Concentration (ppm)	Death rate (%) after 6 days
Comp. I-1-a-16 (state of the art)	50	50
Comp. I-1-a-16 (state of the art)	12.5	0
Comp. C6 (invention)	50	90
Comp. C6 (invention)	12.5	25

Table B16 shows that compound No. C6 according to the invention exerts a substantially better insecticidal action on *Myzus persicae* than the compound from the state of the art. This enhanced effect was not to be expected on the basis of the structural similarity of these compounds.

Example B17: Activity against *Diabrotica balteata* (Corn root worm)

(larvicide, feeding/residual contact activity, preventive)

24-well microtiter plate (MTP) with artificial diet is treated with test solutions by pipetting. After drying, the MTP's are infested with larvae (L2)(6-10 per well). After an incubation period of 5 days, samples are checked for growth regulation.

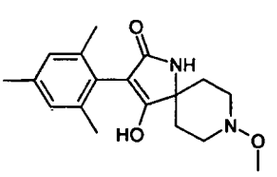
Results are shown in Table B17:

Table B17: Activity against *Diabrotica balteata* (Corn root worm)

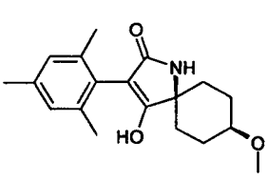
Compound:	Concentration (ppm)	Inhibition of growth (%) after 5 days
Comp. I-1-a-16 (state of the art)	200	0
Comp. I-1-a-16 (state of the art)	50	0
Comp. C6 (invention)	200	75
Comp. C6 (invention)	50	50

Table B17 shows that compound C6 according to the invention exerts a substantially better insecticidal action on *Diabrotica balteata* than the compound from the state of the art. This enhanced effect was not to be expected on the basis of the structural similarity of these compounds.

Example B18: Comparison of the insecticidal activity of compounds according to the invention with the structurally most closely comparable compound from the state of the art (compound No. Ia-32 described on page 66 of EP596298):



(Compound No. C2 according to the invention)



(Compound No. Ia-32 according to state of the art)

Example B18: Activity against *Thrips tabaci (onion Thrips)*

(mixed population, feeding/residual contact activity, preventive)

Sunflower leaf discs are placed on agar in a 24-well microtiter plate and sprayed with test solutions. After drying, the leaf discs are infested with a thrips population of mixed ages. After an incubation period of 6 days, samples are checked for mortality.

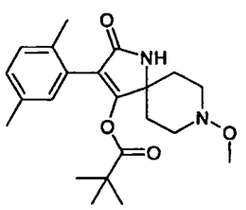
Results are shown in Table B18:

Table B18: Activity against *Thrips tabaci (onion Thrips)*

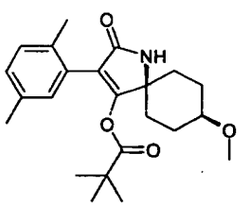
Compound:	Concentration (ppm)	Death rate (%) after 6 days
Comp. Ia-32 (state of the art)	200	25
Comp. Ia-32 (state of the art)	50	25
Comp. Ia-32 (state of the art)	12.5	25
Comp. C2 (invention)	200	100
Comp. C2 (invention)	50	100
Comp. C2 (invention)	12.5	90

Table B18 shows that compound No. C2 according to the invention exerts a substantially better insecticidal action on *Thrips tabaci* than the compound from the state of the art. This enhanced effect was not to be expected on the basis of the structural similarity of these compounds.

Example B19 to B20: Comparison of the insecticidal activity of compounds according to the invention with the structurally most closely comparable compound from the state of the art (compound I-1-b-20 described on page 94 of WO1998/05638):



(Compound No. A9 according to the invention)



(Compound No. I-1-b-20 according to state of the art)

Example B19: Activity against *Myzus persicae* (green peach aphid)

(mixed population, systemic/feeding activity, curative)

Roots of pea seedlings, infested with an aphid population of mixed ages, are placed directly in the test solutions. 6 days after introduction, samples are checked for mortality.

Results are shown in Table B19:

Table B19: Activity against *Myzus persicae* (green peach aphid)

Compound:	Concentration (ppm)	Death rate (%) after 6 days (systemic action)
Comp. I-1-b-20 (state of the art)	200	0
Comp. I-1-b-20 (state of the art)	50	not tested
Comp. A9 (invention)	200	80
Comp. A9 (invention)	50	50

Table B19 shows that compound No. A9 according to the invention exerts a substantially better insecticidal action on *Myzus persicae* than the compound from the state of the art. This enhanced effect was not to be expected on the basis of the structural similarity of these compounds.

Example B20: Activity against *Tetranychus urticae* (two-spotted spider mite)
(mixed population, feeding/residual contact activity, preventive)
Bean leaf discs on agar in 24-well microtiter plates are sprayed with test solutions. After drying, the leaf discs are infested with mite populations of mixed ages. 8 days later, discs are checked for egg mortality, larval mortality, and adult mortality.

Results are shown in Table B20:

Table B20: Activity against *Tetranychus urticae* (two-spotted spider mite)

Compound:	Concentration (ppm)	Death rate (%) after 8 days
Comp. I-1-b-20 (state of the art)	200	50
Comp. I-1-b-20 (state of the art)	50	0
Comp. I-1-b-20 (state of the art)	12.5	0

Comp. A9 (invention)	200	80
Comp. A9 (invention)	50	80
Comp. A9 (invention)	12.5	50

Table B20 shows that compound A9 according to the invention exerts a substantially better insecticidal action on *Tetranychus urticae* than the compound from the state of the art. Especially at low application rates (50 and 12.5 ppm) the compound according to the invention is far superior to the compound of the state of the art. This enhanced effect was not to be expected on the basis of the structural similarity of these compounds.

Example B21: Insecticide seed treatment

Sugarbeet seeds are treated with test compounds at various rates (mg a.i. /seed). The seeds are sown into pots filled with soil. After placing the seeds on the soil surface they are further covered with soil. Before and during the bioassays, the plants are grown under optimal greenhouse conditions. After 14 days, the plants are infested with African bean aphid (*Aphis craccivora*) by placing one infested pea seedling containing approximately 150 aphids of a population of mixed developmental stages onto each plant. Seven days after infestation, the number of aphids is counted per plant. Each treatment group is replicated 10 times. Each replicate contains 1 plant. In this test, compounds listed in Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. The table below shows as an example the reduction of aphids compared to the untreated control plants.

Table B21: Reduction of African bean aphid exposed to sugarbeet plants grown from seeds treated with compounds C1 or A5

mg a.i. /seed	Efficacy, % Comp. C1	Efficacy, % Comp. A5
0.03	65	37
0.1	96	97
0.3	99	99
0.6	99	100

Example B22: Insecticide seed treatment

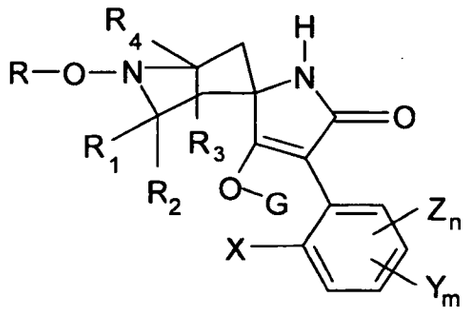
Chinese cabbage seeds are treated with test compounds at various rates (mg a.i. /seed). The seeds are sown into pots filled with soil. After placing the seeds on the soil surface they

are further covered with soil. Before and during the bioassays, the plants are grown under optimal greenhouse conditions. After 14 days, the plants are infested with cabbage aphid (*Myzus persicae*) by placing one infested pea seedling containing approximately 150 aphids of a population of mixed developmental stages onto each plant. Seven days after infestation, the number of aphids is counted per plant. Each treatment group is replicated 10 times. Each replicate contains 1 plant. In this test, compounds listed in Tables A, B, C, D, E and F above show good activity.

Example B23: Activity against *Meloidogyne incognita*
(pouch test, contact)
Cucumber seeds are sown into each pouch which is treated at the same time with test solutions and nematode egg solutions. 12 days after treatment, samples are checked for gall reduction in the root mass. Efficacy was calculated by comparing formation of galls in treated and untreated samples.
In this test, compounds listed in Tables A, B, C, D, E and F above show good activity. For example compounds C1, A4, A5, A6, A15 and A80 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

CLAIMS

1. Compounds of the formula I



(I),

wherein

X , Y and Z, independently of each other, are C_{1-4}alkyl, C_{3-6}cycloalkyl, C_{1-4}haloalkyl, C_{1-4}alkoxy, halogen, phenyl or phenyl substituted by C_{1-4}alkyl or halogen, C_{1-4}haloalkyl, halogen or cyano,

m and n, independently of each other, are 0, 1, 2 or 3, where m+n is 0, 1, 2 or 3,

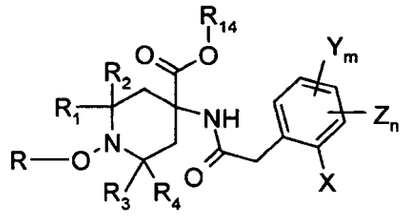
G is hydrogen, a metal, ammonium, sulfonium or latentiating group,

R is hydrogen, C_{1-6}alkyl, C_{1-6}haloalkyl, C_{1-6}cyanoalkyl, benzyl, C_{1-4}alkoxy(C_{1-4})alkyl, C_{1-4}alkoxy(C_{1-4})alkoxy(C_{1-4})alkyl or a group selected from G, and

R_1, R_2, R_3 and R_4, independently of each other, are hydrogen or methyl, or

an agrochemically acceptable salt or an N-oxide thereof.

2. A process for the preparation of the compounds of the formula I according to claim 1, wherein G is hydrogen, which comprises cyclisation of the compound of formula IV



(IV),

wherein X, Y, Z, m, n, R, R_1, R_2, R_3, and R_4 have the meanings assigned to them in claim 1, and R_{14} is C_{1-4}alkyl, under basic conditions.

3. A pesticidal composition comprising a pesticidal effective amount of at least one compound of formula I according to claim 1.

4. A pesticidal composition according to claim 3, which, in addition to comprising the compound of formula I, comprises formulation adjuvants.

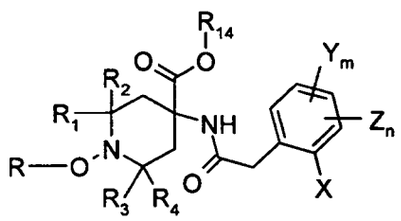
5. A pesticidal composition according to claim 3, which, in addition to comprising the compound of formula I, comprises at least one additional insecticide, acaricide, nemacitide or molluscicide.

6. A pesticidal composition according to claim 3, which, in addition to comprising the compound of formula I, comprises at least one additional fungicide, herbicide or plant growth regulator.

7. A method of combating and controlling pests which comprises applying to a pest, to a locus of a pest, or to a plant susceptible to attack by a pest a pesticidally effective amount of a compound of formula I.

8. A method of combating and controlling pests which comprises applying to a pest, to a locus of a pest, or to a plant susceptible to attack by a pest a pesticidal composition according to claim 3.

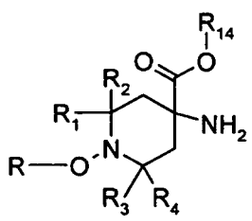
9. Compounds of the formula IV



(IV)

wherein X, Y, Z, m, n, R, R_1, R_2, R_3 and R_4 have the meanings assigned to them in claim 1, and R_{14} is C_{1-4}alkyl.

10. Compounds of the formula V

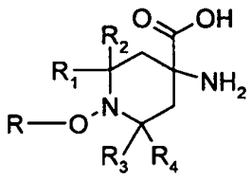


(V)

or salts thereof,

wherein R, R_1, R_2, R_3 and R_4 have the meanings assigned to them in claim 1, and R_{14} is C_{1-4}alkyl.

11. Compounds of the formula VII

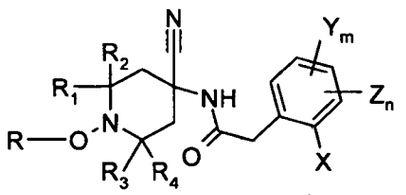


(VII)

or salts thereof,

wherein R_1, R_2, R_3 and R_4 have the meanings assigned to them in claim 1 and R is C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl or benzyl.

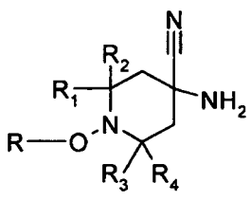
12. Compounds of the formula XI



(XI)

wherein X, Y, Z, m, n, R, R_1, R_2, R_3, and R_4 have the meanings assigned to them in claim 1.

13. Compounds of the formula VIII

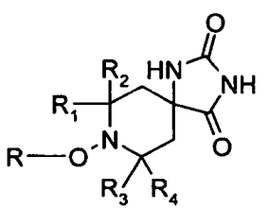


(VIII)

or salts thereof,

wherein R, R_1, R_2, R_3 and R_4 have the meanings assigned to them in claim 1.

14. Compounds of the formula IX



(IX)

wherein R_1, R_2, R_3 and R_4 have the meanings assigned to them in claim 1 and R is C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_3-C_6alkynyl or benzyl.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/008657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D211/94 C07D471/10 A01N43/90

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/087448 A (IRM LLC [US]; EPPLE ROBERT [US]; RUSSO ROSS [US]; AZIMIOARA MIHAI [US]) 2 August 2007 (2007-08-02) examples	1-8
A	EP 0 706 527 A (BAYER AG [DE]) 17 April 1996 (1996-04-17) cited in the application examples	1-8
A	EP 0 596 298 A (BAYER AG [DE] BAYER AG [JP]) 11 May 1994 (1994-05-11) cited in the application examples	1-8

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 January 2009	12/02/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Fazzi, Raffaella

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/008657

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DULOG ET AL.: "A Bisnitroxyl Dipeptide" LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, vol. 4, 1992, pages 301-303, XP002512544 page 301; example 4	10
A	DATABASE REGISTRY [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 2 June 2006 (2006-06-02), XP002512545 retrieved from STN abstract	11
A	DATABASE CHEMCATS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; XP002512546 retrieved from STN order number: ZIZ076104 abstract & 9 April 2007 (2007-04-09), ZELINSKY INSTITUTE OF ORGANIC CHEMISTRY , MOSCOW, RUSSIA	11
A	FR 1 526 656 A (SANKYO CO) 24 May 1968 (1968-05-24) page 7; example 6	12
A	DE 21 26 187 A1 (SANKYO CO. LTD.) 9 December 1971 (1971-12-09) page 15; example 39	14
A	GB 1 145 943 A (SANKYO CO; ASAHI CHEMICAL IND) 19 March 1969 (1969-03-19) example (I)	14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/008657

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007087448 A	02-08-2007	AU 2007208156 A1	02-08-2007
		CA 2627692 A1	02-08-2007
		EP 1979355 A1	15-10-2008
		KR 20080081359 A	09-09-2008
EP 0706527 A	17-04-1996	AT 208779 T	15-11-2001
		AU 7186494 A	24-01-1995
		BR 9407046 A	13-08-1996
		CN 1126475 A	10-07-1996
		WO 9501358 A1	12-01-1995
		ES 2167371 T3	16-05-2002
		HU 74311 A2	30-12-1996
		JP 3542805 B2	14-07-2004
		JP 8512034 T	17-12-1996
		US 6479489 B1	12-11-2002
		US 5981567 A	09-11-1999
EP 0596298 A	11-05-1994	AU 675616 B2	06-02-1997
		AU 2028595 A	10-08-1995
		AU 666040 B2	25-01-1996
		AU 4754093 A	12-05-1994
		BR 9304387 A	10-05-1994
		CA 2109161 A1	29-04-1994
		CN 1086213 A	04-05-1994
		CN 1190650 A	19-08-1998
		ES 2170063 T3	01-08-2002
		JP 3435671 B2	11-08-2003
		JP 6263731 A	20-09-1994
		MX 9306450 A1	30-06-1994
		PT 596298 T	31-07-2002
		US 5462913 A	31-10-1995
FR 1526656 A	24-05-1968	NONE	
DE 2126187 A1	09-12-1971	GB 1354313 A	05-06-1974
		JP 49020973 B	29-05-1974
GB 1145943 A	19-03-1969	NONE	

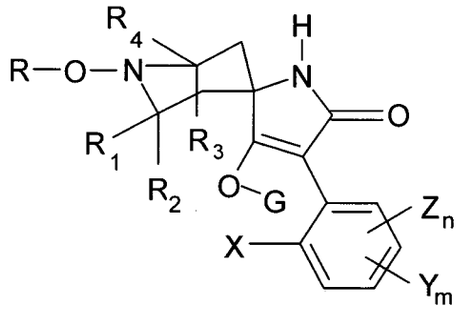
COMPUESTOS QUÍMICOS

La presente invención se refiere a nuevos derivados de pirrolidin-dionas espiroheterocíclicas, a procesos para su preparación, a composiciones pesticidas, en particular a composiciones insecticidas, acaricidas, molusquicidas y nematicidas que comprenden los mismos y a métodos para su utilización para combatir y controlar pestes tales como pestes de insectos, ácaros, moluscos y nemátodos.

Los derivados de pirrolidin-dionas espiroheterocíclicas son descritos, por ejemplo, en US 6555567, US 6479489, US 6774133, EP 596298, WO 98/05638 y WO 99/48869.

Se ha descubierto ahora sorprendentemente que ciertos derivados de pirrolidin-dionas espiroheterocíclicas nuevos con nitrógeno interrumpiendo el espirociclo, y especialmente aquellos que son N-oxi sustituidos, tienen buenas propiedades insecticidas.

Por lo tanto, la presente invención proporciona compuestos de fórmula I



(I),

donde

X , Y y Z, independientemente entre sí, son alquiloC$_{1-4}$, cicloalquiloC$_{3-6}$, haloalquiloC$_{1-4}$, alcoxiC$_{1-4}$, halógeno, fenilo o fenilo sustituido con alquiloC$_{1-4}$ o halógeno, haloalquiloC$_{1-4}$, halógeno o ciano,

m y n, independientemente entre sí, son 0, 1, 2 o 3, donde m+n es 0, 1, 2 o 3,

G es hidrógeno, un grupo de metal, amonio, sulfonio o de latenciación,

R es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, haloalquilo C_{1-6}, cianoalquilo C_{1-6}, bencilo, alcoxi C_{1-4} alquilo(C_{1-4}), alcoxi C_{1-4} alcoxi(C_{1-4})alquilo(C_{1-4}) o un grupo seleccionado entre G, y

R_1, R_2, R_3 y R_4, independientemente entre sí, son hidrógeno o metilo, o

una sal agroquímicamente aceptable o su N-óxido.

En los compuestos de la fórmula I, cada porción alquilo ya sea sola o como parte de un grupo más grande es una cadena recta o ramificada y es, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, iso-propilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo y n-hexilo.

Los grupos alcoxi preferentemente tienen una longitud de cadena preferida de entre 1 y 4 átomos de carbono. Alcoxi es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, i-propoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi y terc-butoxi. Dichos grupos pueden ser parte de un grupo más grande tal como alcoxialquilo y alcoxialcoxialquilo. Los grupos alcoxialquilo preferentemente tienen una longitud de cadena de 1 a 4 átomos de carbono. alcoxialquilo es, por ejemplo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, n-propoximetilo, n-propoxietilo o isopropoximetilo.

Halógeno es generalmente flúor, cloro, bromo o yodo. Esto es también aplicable, correspondientemente, a halógeno en combinación con otros significados, tales como haloalquilo.

Los grupos haloalquilo preferentemente tienen una longitud de cadena de entre 1 y 6 átomos de carbono. Haloalquilo es, por ejemplo, fluormetilo, difluormetilo, trifluormetilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoretilo, 2-fluoretilo, 2-cloroetilo, pentafluoretilo, 1,1-difluor-2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoretilo y 2,2,2-tricloroetilo; preferentemente triclorometilo, difluorclorometilo, difluormetilo, trifluormetilo y diclorofluormetilo.

Los grupos cicloalquilo preferentemente tienen entre 3 y 6 átomos de carbono en el anillo, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

Fenilo, también como parte de un sustituyente tal como bencilo, puede estar sustituido, preferentemente por grupos alquilo. En este caso, los sustituyentes pueden estar en posición orto, meta y/o para. Las posiciones de los sustituyentes preferidas son las posiciones orto y para al punto de unión del anillo.

Los grupos de latenciación G son seleccionados para permitir su remoción por uno o una combinación de procesos bioquímicos, químicos o físicos para proporcionar compuestos de fórmula I donde G es hidrógeno antes, durante o luego de la aplicación al área tratada o plantas. Los ejemplos de estos procesos incluyen disociación enzimática, hidrólisis química y fotólisis. Los compuestos que portan ese tipo de grupos G pueden ofrecer ciertas ventajas, tales como penetración mejorada de la cutícula de las plantas tratadas, mayor tolerancia de los cultivos, compatibilidad o estabilidad mejoradas en mezclas formuladas que contienen otros herbicidas, sustancias protectoras de herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas o insecticidas, o lixiviación reducida en suelos.

El grupo de latenciación G es preferentemente seleccionado entre los grupos alquilo C_1-C_8, haloalquilo C_2-C_8, fenilalquiloC_1-C_8 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, alquiltio C_1-C_3, alquilC_1-C_3sulfinilo, alquilC_1-C_3sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), heteroarilalquiloC_1-C_8 (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, alquiltio C_1-C_3, alquilC_1-C_3sulfinilo, alquilC_1-C_3sulfonilo, halógeno, ciano o con nitro), alquenilo C_3-C_8, haloalquenilo C_3-C_8, alquinilo C_3-C_8, $C(X^a)$-R^a, $C(X^b)$-X^c-R^b, $C(X^d)$-$N(R^c)$-R^d, -SO_2-R^e, -$P(X^e)(R^f)$-R^g o CH_2-X^f-R^h donde X^a, X^b, X^c, X^d, X^e y X^f son independientemente entre sí oxígeno o azufre;

R^a es H, alquilo C_1-C_{18}, alquenilo C_2-C_{18}, alquinilo C_2-C_{18}, haloalquilo C_1-C_{10}, cianoalquilo C_1-C_{10}, nitroalquilo C_1-C_{10}, aminoalquilo C_1-C_{10}, alquil C_1-C_5aminoalquilo C_1-C_5, dialquil C_2-C_8aminoalquilo C_1-C_5, cicloalquil C_3-C_7alquilo C_1-C_5, alcoxiC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alqueniloxi C_3-C_5alquilo C_1-C_5, alquinil C_3-C_5oxialquilo C_1-C_5, alquiltioC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquil C_1-C_5sulfinilalquilo C_1-C_5, alquil C_1-C_5sulfonilalquilo C_1-C_5, alquiliden C_2-C_8aminoxialquilo C_1-C_5, alquil C_1-C_5carbonilalquilo C_1-C_5, alcoxi C_1-C_5carbonilalquilo C_1-C_5, aminocarbonilalquilo C_1-C_5, alquil C_1-C_5aminocarbonilalquilo C_1-C_5, dialquil C_2-C_8aminocarbonilalquilo C_1-C_5, alquil C_1-C_5carbonilaminoalquilo C_1-C_5, *N*-alquil C_1-C_5carbonil-*N*- alquil C_1-C_5aminoalquilo C_1-C_5, trialquil C_3-C_6silylalquilo C_1-C_5, fenilalquilo C_1-C_5 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, alquiltio C_1-C_3, alquil C_1-C_3sulfinilo, alquil C_1-C_3sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), heteroarilalquilo C_1-C_5, (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, alquiltio C_1-C_3, alquilC_1-C_3sulfinilo, alquil C_1-C_3sulfonilo, halógeno, ciano, o con nitro), haloalquenilo C_2-C_5, cicloalquilo C_3-C_8, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro,

R^b es alquilo C_1-C_{18}, alquenilo C_3-C_{18}, alquinilo C_3-C_{18}, haloalquilo C_2-C_{10}, cianoalquilo C_1-C_{10}, nitroalquilo C_1-C_{10}, aminoalquilo C_2-C_{10}, alquil C_1-C_5aminoalquilo C_1-C_5, dialquil C_2-C_8aminoalquilo C_1-C_5, cicloalquil C_3-C_7alquilo C_1-C_5, alcoxiC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquenil C_3-C_5oxialquilo C_1-C_5, alquiniloxi C_3-C_5alquilo C_1-C_5, alquiltioC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquil C_1-C_5sulfinilalquilo C_1-C_5, alquil C_1-C_5sulfonilalquilo C_1-C_5, alquiliden C_2-C_8aminoxialquilo C_1-C_5, alquil C_1-C_5carbonilalquilo C_1-C_5, alcoxi C_1-C_5carbonilalquilo C_1-C_5, aminocarbonilalquilo

C_1-C_5, alquil C_1-C_5aminocarbonilalquilo C_1-C_5, dialquil C_2-C_8aminocarbonilalquilo C_1-C_5, alquil C_1-C_5carbonilaminoalquilo C_1-C_5, *N*-alquil C_1-C_5carbonil-*N*- alquil C_1-C_5aminoalquilo C_1-C_5, trialquil C_3-C_6sililalquilo C_1-C_5, fenilalquilo C_1-C_5 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, alquiltio C_1-C_3, alquilsulfinilo C_1-C_3, alquilsulfonilo C_1-C_3, halógeno, ciano, o con nitro), heteroarilalquilo C_1-C_5, (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, alquil-tio C_1-C_3, alquilsulfinilo C_1-C_3, alquilsulfonilo C_1-C_3, halógeno, ciano, o con nitro), haloalquenilo C_3-C_5, cicloalquilo C_3-C_8, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, halo-alcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro,

R^c y R^d son cada uno independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C_1-C_{10}, alquenilo C_3-C_{10}, alquinilo C_3-C_{10}, haloalquilo C_2-C_{10}, cianoalquilo C_1-C_{10}, nitroalquilo C_1-C_{10}, aminoalquilo C_1-C_{10}, alquilaminoC_1-C_5alquilo C_1-C_5, dialquil C_2-C_8aminoalquilo C_1-C_5, cicloalquil C_3-C_7alquilo C_1-C_5, alcoxiC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alqueniloxi C_3-C_5alquilo C_1-C_5, alquiniloxi C_3-C_5alquilo C_1-C_5, alquiltioC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquilsulfinilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquilsulfonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquiliden C_2-C_8aminoxialquilo C_1-C_5, alquilcarbonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alcoxicarbonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, aminocarbonilalquilo C_1-C_5, alquilamino C_1-C_5carbonilalquilo C_1-C_5, dialquil C_2-C_8aminocarbonilalquilo C_1-C_5, alquil C_1-C_5carbonilaminoalquilo C_1-C_5, *N*-alquil C_1-C_5carbonil-*N*-alquilaminoalquilo C_2-C_5, trialquil C_3-C_6sililalquilo C_1-C_5, fenilalquilo C_1-C_5 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, alquiltio C_1-C_3, alquilsulfinilo C_1-C_3, alquilsulfonilo C_1-C_3, halógeno, ciano, o con nitro), heteroarilalquilo C_1-C_5, (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, alquiltio C_1-C_3,

alquilsulfinilo C_1-C_3, alquilsulfonilo C_1-C_3, halógeno, ciano, o con nitro), haloalquenilo C_2-C_5, cicloalquilo C_3-C_8, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, fenilamino o fenilamino sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o con nitro, difenilamino o difenilamino sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o con nitro o cicloalquilamino C_3-C_7, di- cicloalquilamino C_3-C_7 o cicloalcoxi C_3-C_7 o R^c y R^d pueden unirse para formar un anillo de 3-7 miembros, que contiene opcionalmente un heteroátomo seleccionado entre O u S,

R^e es alquilo C_1-C_{10}, alquenilo C_2-C_{10}, alquinilo C_2-C_{10}, haloalquilo C_1-C_{10}, cianoalquilo C_1-C_{10}, nitroalquilo C_1-C_{10}, aminoalquilo C_1-C_{10}, alquilaminoC_1-C_5alquilo C_1-C_5, dialquilamino C_2-C_8alquilo C_1-C_5, cicloalquil C_3-C_7alquilo C_1-C_5, alcoxiC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alqueniloxi C_3-C_5alquilo C_1-C_5, alquiniloxi C_3-C_5alquilo C_1-C_5, alquiltioC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquilsulfinilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquilsulfonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquilidenaminoxi C_2-C_8alquilo C_1-C_5, alquilcarbonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alcoxicarbonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, aminocarbonilalquilo C_1-C_5, alquilaminocarbonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, dialquilaminocarbonil C_2-C_8alquilo C_1-C_5, alquilcarbonilamino C_1-C_5alquilo C_1-C_5, *N*- alquilcarbonil C_1-C_5-*N*- alquilaminoC_1-C_5alquilo C_1-C_5, trialquil C_3-C_6sililalquilo C_1-C_5, fenilalquilo C_1-C_5 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, alquiltio C_1-C_3, alquilsulfinilo C_1-C_3, alquilsulfonilo C_1-C_3, halógeno, ciano, o con nitro), heteroarilalquilo C_1-C_5 (donde el heteroarilo puede

estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, alquiltio C_1-C_3, alquilsulfinilo C_1-C_3, alquilsulfonilo C_1-C_3, halógeno, ciano, o con nitro), haloalquenilo C_2-C_5, cicloalquilo C_3-C_8, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o con nitro, heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o con nitro, diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, fenilamino o fenilamino sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, difenilamino, o difenilamino sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, o cicloalquilamino C_3-C_7, dicicloalquilamino C_3-C_7 o cicloalcoxi C_3-C_7, alcoxi C_1-C_{10}, haloalcoxi C_1-C_{10}, alquilamino C_1-C_5 o dialquilamino C_2-C_8

R^f y R^g son cada uno independientemente entre sí alquilo C_1-C_{10}, alquenilo C_2-C_{10}, alquinilo C_2-C_{10}, alcoxi C_1-C_{10}, haloalquilo C_1-C_{10}, cianoalquilo C_1-C_{10}, nitroalquilo C_1-C_{10}, aminoalquilo C_1-C_{10}, alquilaminoC_1-C_5alquilo C_1-C_5, dialquilamino C_2-C_8alquilo C_1-C_5, cicloalquil C_3-C_7alquilo C_1-C_5, alcoxiC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alqueniloxi C_3-C_5alquilo C_1-C_5, alquiniloxi C_3-C_5alquilo C_1-C_5, alquiltioC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquilsulfinilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquilsulfonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquiliden C_2-C_8aminoxialquilo C_1-C_5, alquilcarbonil C_1-C_5alquilo C_1-C_5, alcoxicarbonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, aminocarbonilalquilo C_1-C_5, alquilaminocarbonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, dialquilaminocarbonil C_2-C_8alquilo C_1-C_5, alquilcarbonilaminoC_1-C_5alquiloC_1-C_5, *N*- alquil C_1-C_5carbonil-*N*- alquil C_2-C_5aminoalquilo, trialquil C_3-C_6silylalquilo C_1-C_5, fenilalquilo C_1-C_5 (donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi

C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, alquiltio C_1-C_3, alquilsulfinilo C_1-C_3, alquilsulfonilo C_1-C_3, halógeno, ciano, o con nitro), heteroarilalquilo C_1-C_5 (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, alquiltio C_1-C_3, alquilsulfinilo C_1-C_3, alquilsulfonilo C_1-C_3, halógeno, ciano, o con nitro), haloalquenilo C_2-C_5, cicloalquilo C_3-C_8, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, heteroarilo o heteroarilo sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o con nitro, heteroarilamino o heteroarilamino sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o con nitro, diheteroarilamino o diheteroarilamino sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, fenilamino o fenilamino sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, difenilamino, o difenilamino sustituido con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, o cicloalquilamino C_3-C_7, dicicloalquilamino C_3-C_7 o cicloalcoxi C_3-C_7, haloalcoxi C_1-C_{10}, alquilamino C_1-C_5 o dialquilamino C_2-C_8, benciloxi o fenoxi, donde los grupos bencilo y fenilo pueden, a su vez, estar sustituidos con alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, haloalcoxi C_1-C_3, halógeno, ciano o nitro, y

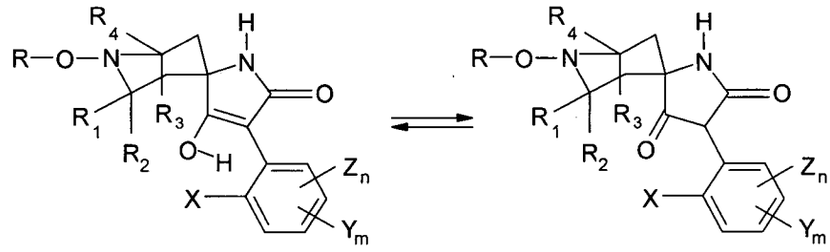
R^h es alquilo C_1-C_{10}, alquenilo C_3-C_{10}, alquinilo C_3-C_{10}, haloalquilo C_1-C_{10}, cianoalquilo C_1-C_{10}, nitroalquilo C_1-C_{10}, aminoalquilo C_2-C_{10}, alquilaminoC_1-C_5alquilo C_1-C_5, dialquil C_2-C_8aminoalquilo C_1-C_5, cicloalquil C_3-C_7alquilo C_1-C_5, alcoxiC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alqueniloxi C_3-C_5alquilo C_1-C_5, alquiniloxi C_3-C_5alquilo C_1-C_5, alquiltioC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquilsulfinilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquilsulfonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alquiliden C_2-C_8aminoxialquilo C_1-C_5, alquilcarbonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, alcoxicarbonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, aminocarbonilalquilo C_1-C_5, alquilaminocarbonilC_1-C_5alquilo C_1-C_5, dialquilaminocarbonil C_2-C_8alquilo C_1-C_5,

alquilcarbonilaminoC$_1$-C$_5$alquilo C$_1$-C$_5$, *N*- alquilcarbonil C$_1$-C$_5$-*N*- alquilaminoC$_1$-C$_5$alquilo C$_1$-C$_5$, trialquil C$_3$-C$_6$sililalquilo C$_1$-C$_5$, fenilalquilo C$_1$-C$_5$ (donde donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C$_1$-C$_3$, haloalquilo C$_1$-C$_3$, alcoxi C$_1$-C$_3$, haloalcoxi C$_1$-C$_3$, alquiltio C$_1$-C$_3$, alquilsulfinilo C$_1$-C$_3$, alquilsulfonilo C$_1$-C$_3$, halógeno, ciano o con nitro), heteroarilalquilo C$_1$-C$_5$ (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C$_1$-C$_3$, haloalquilo C$_1$-C$_3$, alcoxi C$_1$-C$_3$, haloalcoxi C$_1$-C$_3$, alquiltio C$_1$-C$_3$, alquilsulfinilo C$_1$-C$_3$, alquilsulfonilo C$_1$-C$_3$, halógeno, ciano o con nitro), fenoxialquilo C$_1$-C$_5$ (donde donde el fenilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C$_1$-C$_3$, haloalquilo C$_1$-C$_3$, alcoxi C$_1$-C$_3$, haloalcoxi C$_1$-C$_3$, alquiltio C$_1$-C$_3$, alquilsulfinilo C$_1$-C$_3$, alquilsulfonilo C$_1$-C$_3$, halógeno, ciano o con nitro), heteroariloxialquilo C$_1$-C$_5$ (donde el heteroarilo puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C$_1$-C$_3$, haloalquilo C$_1$-C$_3$, alcoxi C$_1$-C$_3$, haloalcoxi C$_1$-C$_3$, alquiltio C$_1$-C$_3$, alquilsulfinilo C$_1$-C$_3$, alquilsulfonilo C$_1$-C$_3$, halógeno, ciano o con nitro), haloalquenilo C$_3$-C$_5$, cicloalquilo C$_3$-C$_8$, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C$_1$-C$_3$, haloalquilo C$_1$-C$_3$, alcoxi C$_1$-C$_3$, haloalcoxi C$_1$-C$_3$, halógeno o con nitro, o heteroarilo, o heteroarilo sustituido con alquilo C$_1$-C$_3$, haloalquilo C$_1$-C$_3$, alcoxi C$_1$-C$_3$, haloalcoxi C$_1$-C$_3$, halógeno, ciano o con nitro.

En particular, el grupo de latenciación G es un grupo -C(X^a)-R^a o -C(X^b)-X^c-R^b, y los significados de X^a, R^a, X^b, X^c y R^b son según lo definido anteriormente.

Se prefiere que G sea hidrógeno, un metal alcalino o metal alcalinotérreo, o un grupo amonio o sulfonio, donde hidrógeno es especialmente preferido.

Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes, los compuestos de fórmula I pueden existir en diferentes formas isoméricas. Cuando G es hidrógeno, por ejemplo, los compuestos de fórmula I pueden existir en diferentes formas tautoméricas:



Esta invención cubre todos esos isómeros y tautómeros y sus mezclas en todas las proporciones. Asimismo, cuando los sustituyentes contienen enlaces dobles, pueden existir isómeros *cis*- y *trans*. Estos isómeros, también, están dentro del alcance de los compuestos reivindicados de la fórmula I.

La invención se refiere además a las sales aceptable para uso en agricultura las cuales los compuestos de fórmula I son capaces de formar con bases de metal de transición, metales alcalinos y metales alcalinotérreos, aminas, bases de amonio cuaternario o bases de sulfonio terciario.

Entre los formadores de sales de metales de transición, de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, debe mencionarse especialmente a los hidróxidos de cobre, hierro, litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, y preferentemente los hidróxidos, bicarbonatos y carbonatos de sodio y potasio.

Los ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sales de amonio incluyen amoníaco así como también alquilaminas C_1-C_{18} primarias, secundarias y terciarias, hidroxialquilaminas C_1-C_4 y alcoxialquil-aminas C_2-C_4, por ejemplo metilamina, etilamina, *n*-propilamina, *i*-propilamina, los cuatro isómeros de butilamina, *n*-amilamina, *i*-amilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metil-nonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptil-amina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, di-*n*-propilamina, di-*i*-propilamina, di-*n*-butilamina, di-*n*-amilamina, di-*i*-amilamina,

dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, *n*-propanolamina, *i*-propanolamina, *N*,*N*-dietanolamina, *N*-etilpropanolamina, *N*-butiletanolamina, alilamina, *n*-but-2-enilamina, *n*-pent-2-enilamina, 2,3-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, *n*-hex-2-enilamina, propilendiamina, trimetilamina, trietilamina, tri-*n*-propilamina, tri-*i*-opropilamina, tri-*n*-butilamina, tri-*i*-butilamina, tri-*sec*-butilamina, tri-*n*-amilamina, metoxietilamina y etoxietilamina; aminas heterocíclicas, por ejemplo piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina y azepina; arilaminas primarias, por ejemplo anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, *o*-, *m*- y *p*-toluidinas, fenilendiaminas, bencidinas, naftilaminas y *o*-, *m*- y *p*-cloroanilinas; aunque especialmente trietilamina,

i-propilamina y di-*i*-propilamina.

Las bases de amonio cuaternario preferidas adecuadas para la formación de sales corresponden, por ejemplo, a la fórmula $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$, donde R_a, R_b, R_c y R_d son cada uno independientemente de los otros hidrógeno o alquilo C_1-C_4. Otras bases de tetraalquilamonio adecuadas con otros aniones pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacciones de intercambio aniónico.

Las bases de sulfonio terciario preferidas adecuadas para la formación de sales corresponden, por ejemplo, a la fórmula $[SR_eR_fR_g]OH$, donde R_e, R_f y R_g son cada uno independientemente de los otros alquilo C_1-C_4. El hidróxido de trimetilsulfonio es especialmente preferido. Las bases de sulfonio adecuadas pueden obtenerse a partir de la reacción de tioéteres, en particular dialquilsulfuros, con alquilhaluros, seguido por conversión a una base adecuada, por ejemplo un hidróxido, mediante reacciones de intercambio de aniones.

Debe entenderse que en aquellos compuestos de fórmula I, donde G es un metal, amonio o sulfonio según lo mencionado anteriormente y como tal representa un catión, la carga negativa correspondiente es en gran parte deslocalizada a través de la unidad O-C=C-C=O.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también incluyen hidratos los cuales pueden formarse durante la formación de sales.

En los compuestos de la fórmula I, el sustituyente R es preferentemente alquilo C_1-C_4, en particular metilo o etilo.

Preferentemente, X, Y y Z denotan alquilo C_1-C_4, cicloalquilo C_3-C_6, alcoxi C_1-C_4 o halógeno, en particular metilo, etilo, ciclopropilo, metoxi, flúor o cloro, cuando m+n es 1-3, en particular, cuando m+n es 1-2.

Alternativamente, Y y Z, independientemente entre sí, denotan alquilo C_1-C_4, cicloalquilo C_3-C_6, alcoxi C_1-C_4, halógeno, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C_{1-4} o halógeno, en particular metilo, etilo, ciclopropilo, metoxi, flúor, cloro, fenilo o fenilo sustituido con halógeno, en particular flúor o cloro, en particular en posición 4, cuando m+n es 1-3, en particular, cuando m+n es 1-2.

En un grupo preferido de compuestos de la fórmula I, R_1 a R_4 son hidrógeno.

En otro grupo preferido de compuestos de la fórmula (I), R es metilo o etilo, X es metilo, etilo, ciclopropilo, metoxi, flúor o cloro, Y y Z, independientemente entre sí, son metilo, etilo, ciclopropilo, metoxi, flúor, cloro, fenilo o fenilo sustituido con halógeno o alquilo C_1-C_2, G es hidrógeno, y R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno.

La invención cubre además las sales de los compuestos de la fórmula I con aminas, bases de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos o bases de amonio cuaternario.

Entre los hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos como formadores de sales, debe mencionarse especialmente los hidróxidos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, aunque especialmente los hidróxidos de sodio y potasio. Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también incluyen hidratos los cuales pueden formarse durante la formación de sales.

Los ejemplos de aminas adecuadas para la formación de sales de amonio incluyen amoníaco así como también alquilaminas C_1-C_{18}, hidroxialquilaminas C_1-C_4 y alcoxialquilaminas C_2-C_4, primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, los cuatro isómeros de butilamina, n-amilamina, isoamilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, nonilamina, decilamina, pentadecilamina, hexadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina, metiletilamina, metilisopropilamina, metilhexilamina, metilnonilamina, metilpentadecilamina, metiloctadecilamina, etilbutilamina, etilheptilamina, etiloctilamina, hexilheptilamina, hexiloctilamina, dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, di-n-amilamina, diisoamilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, etanolamina, n-propanolamina, isopropanolamina, N,N-dietanolamina, N-etilpropanolamina, N-butiletanolamina, alilamina, n-but-2-enilamina, n-pent-2-enilamina, 2,3-dimetilbut-2-enilamina, dibut-2-enilamina, n-hex-2-enilamina, propilendiamina, trimetilamina, trietilamina, tri-n-propilamina, triisopropilamina, tri-n-butilamina, triisobutilamina, tri-sec-butilamina, tri-n-amilamina, metoxietilamina y etoxietilamina;

aminas heterocíclicas, por ejemplo piridina, quinolina, isoquinolina, morfolina, piperidina, pirrolidina, indolina, quinuclidina y azepina; arilaminas primarias, por ejemplo anilinas, metoxianilinas, etoxianilinas, o-, m- y p-toluidinas, fenilendiaminas, bencidinas, naftilaminas y o-, m- y p-cloroanilinas; aunque especialmente trietilamina, isopropilamina y diisopropilamina.

Las bases de amonio cuaternario preferidas adecuadas para la formación de sales corresponden, por ejemplo, a la fórmula $[N(R_a R_b R_c R_d)]OH$ donde R_a, R_b, R_c y R_d son cada uno independientemente de los otros alquilo C_1-C_4. Otras bases de tetraalquilamonio adecuadas con otros aniones pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacciones de intercambio de aniones.

Organización y
Digitalización CSA Ltda

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCIÓN

21. **EXPEDIENTE No.** 10-93233

54. **TÍTULO** _____ 2/2

_____

_____

_____

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** _____

71. **SOLICITANTE** _____

DOMICILIO _____

74. **APODERADO** _____

22. **BOGOTÁ, D.C.,** _____

(FORMA P-10)

Organizacion y
Digitalizacion CSA Ltda

PATENTE DE INVENCIÓN

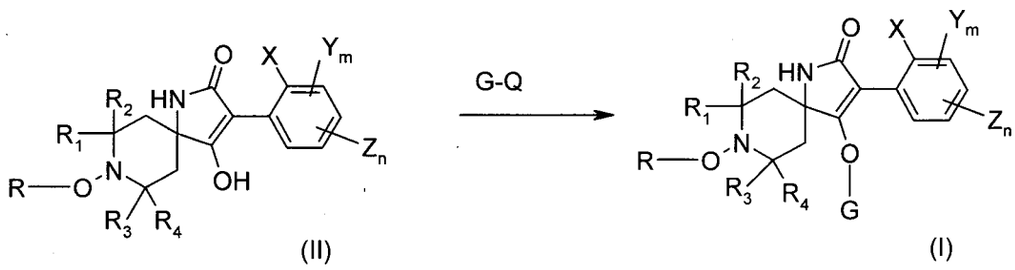
10-43233

2/2

151

2/2 43233/10

Los compuestos de la invención pueden prepararse mediante una variedad de métodos. Por ejemplo, los compuestos de fórmula I, donde los sustituyentes tienen los significados asignados a los mismos anteriormente, pueden prepararse por medio de procesos conocidos *per se*, por ej. mediante tratamiento de los compuestos de fórmula II con un agente alquilante, acilante, fosforilante o sulfonilante G-Q en presencia de por lo menos un equivalente de una base, donde G es el grupo alquilo, acilo, fosforilo o sulfonilo que se va a incorporar y Q es un nucleófugo:



(II) (I)

Los compuestos de fórmula I, donde G es un grupo de latenciación de la fórmula $-C(X^a)-R^a$, $C(X^b)-X^c-R^b$ o $-C(X^d)-NR^cR^d$ pueden prepararse mediante procedimientos conocidos según lo descrito, por ejemplo, en US 6774133, US 6555567 y US 6479489. Típicamente, los compuestos de fórmula II son tratados con un agente acilante tal como un haluro ácido (especialmente cloruro ácido), anhídrido ácido, haloformiato (especialmente cloroformiato), halotioformiato (especialmente clorotioformiato), isocianato, isotiocianato, haluro de carbamoílo (especialmente cloruro de carbamoílo) o cloruro de tiocarbamoílo (especialmente cloruro de tiocarbamoílo) en presencia de por lo menos un equivalente de una base adecuada, opcionalmente en presencia de un solvente adecuado. La base puede ser inorgánica tal como un carbonato de metal alcalino o hidróxido o un hidruro de metal, o una base orgánica tal como amina terciaria o alcóxido de metal. Los ejemplos de bases inorgánicas adecuadas incluyen carbonato de

sodio, hidróxido de sodio o potasio, hidruro de sodio y bases orgánicas adecuadas incluyen trialquilaminas tales como trimetilamina y trietilamina, piridinas y otras bases de amina tales como 1,4-diazobiciclo[2.2.2]octano y 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno. Las bases preferidas incluyen trietilamina y piridina. Los solventes adecuados para esta reacción se seleccionan para ser compatibles con los reactivos e incluyen éteres tales como tetrahidrofurano y 1,2-dimetoxietano y solventes halogenados tales como diclorometano y cloroformo. Pueden emplearse ciertas bases, tales como piridina y trietilamina, con buenos resultados tanto como base como solvente. Para los casos, donde el agente acilante es un ácido carboxílico, la acilación se efectúa preferentemente en presencia de un agente de acoplamiento tal como yoduro de 2-cloro-1-metilpiridinio, *N,N'*-diciclohexicarbodiimida, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida y *N,N'*-carbodiimidazol, y una base tal como trietilamina o piridina en un solvente adecuado tal como tetrahidrofurano, diclorometano y acetonitrilo. Los procedimientos adecuados son descritos, por ejemplo, en US 6774133, US 6555567 y US 6479489.

Los compuestos de fórmula I, donde G es un grupo de latenciación de la fórmula $C(X^b)$-X^c-R^b o -$C(X^d)$-NR^cR^d, también pueden prepararse tratando los compuestos de fórmula II con fosgeno o un equivalente de fosgeno, opcionalmente en presencia de un solvente tal como tolueno o acetato de etilo, y una base y hacer reaccionar el cloroformiato resultante, o equivalente, con un alcohol, tiol o amina bajo condiciones conocidas, según lo descrito, por ejemplo, en US 6774133, US 6555567 y US 6479489.

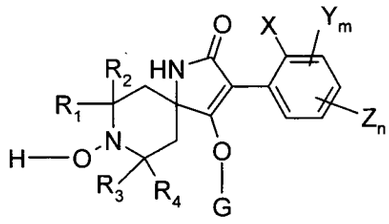
Los compuestos de fórmula I, donde G es un grupo de latenciación de la fórmula -$P(X^e)R^fR^g$ pueden prepararse a partir de los compuestos de fórmula II utilizando procedimientos descritos, por ejemplo, en US 6774133, US 6555567 y US 6479489.

153

Los compuestos de fórmula I, donde G es un grupo de latenciación de la fórmula $-SO_2R^e$, pueden prepararse mediante reacción de los compuestos de fórmula II con un haluro de alquilo o arilsulfonilo, preferentemente en presencia de por lo menos un equivalente de base.

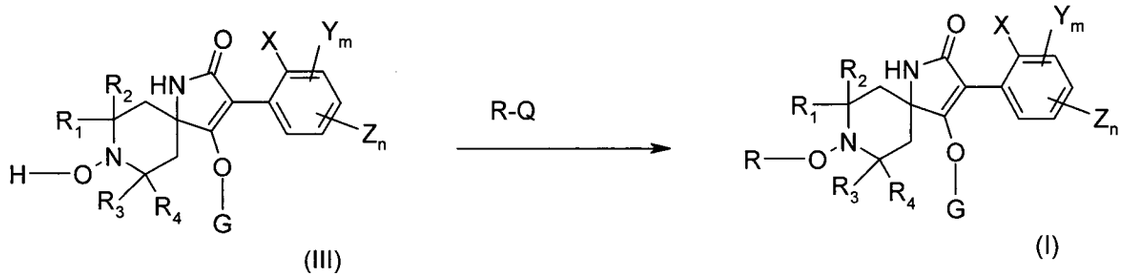
Los compuestos de fórmula I, donde G es alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_3-C_6 o un grupo de latenciación de la fórmula CH_2-X^f-R^h, pueden prepararse mediante tratamiento de un compuesto de fórmula II con un compuesto de fórmula G-Y donde Y es un halógeno (especialmente bromo o yodo), sulfonato (especialmente mesilato o tosilato) o un sulfato preferentemente en presencia de una base, bajo condiciones conocidas.

Los compuestos de fórmula III



(III)

pueden obtenerse mediante hidrogenación catalítica de los compuestos de fórmula I, en donde R es representado mediante un grupo bencilo.

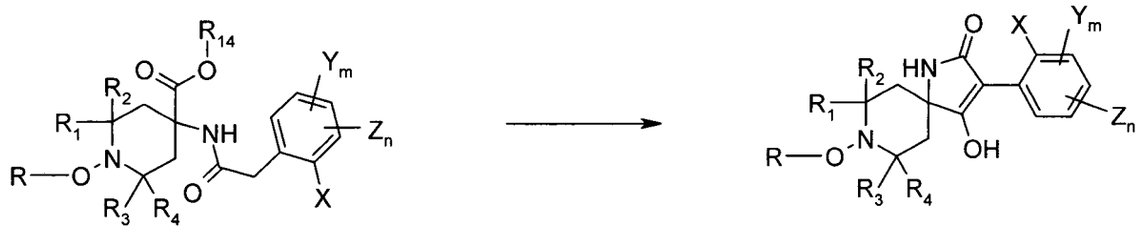


(III) (I)

Los compuestos de fórmula I, en los cuales R representa $-C(X^a)$-R^a, $C(X^b)$-X^c-R^b o $-C(X^d)$-NR^cR^d SO_2R^e, $P(X^e)R^fR^g$ o CH_2-X^f-R^h, pueden obtenerse tratando los compuestos de fórmula III con un agente alquilante, acilante, fosforilante o

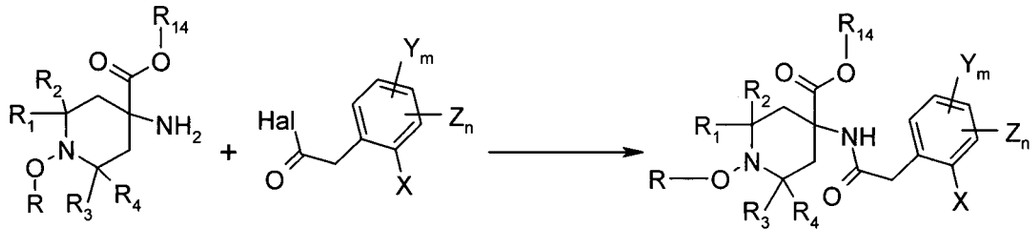
sulfonilante R-Q, donde Q representa un nucleófugo, en presencia de por lo menos un equivalente de una base.

Las condiciones adecuadas son las mismas a las descritas anteriormente para la conversión de los compuestos de fórmula II en compuestos de fórmula I.



(IV) (II)

Los compuestos de fórmula II pueden prepararse por medio de ciclación de los compuestos de fórmula IV, donde R_{14} es alquilo C_{1-4}, preferentemente en presencia de base, y opcionalmente en presencia de un solvente adecuado, mediante métodos descritos, por ejemplo, en US 6774133, US 6555567 y US 6479489.

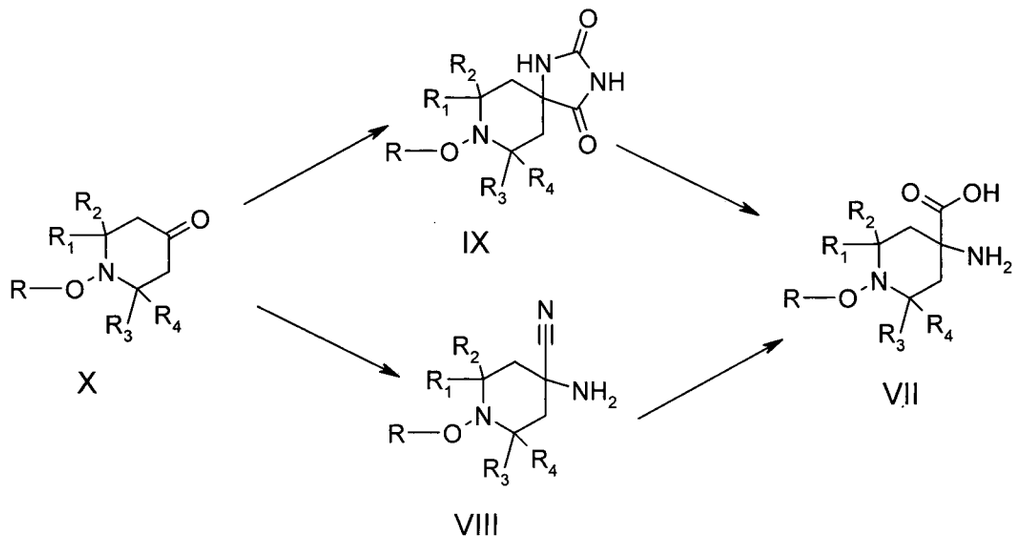


(V) (VI) (IV)

Los compuestos de fórmula IV pueden prepararse haciendo reaccionar derivados de aminoácidos de fórmula V con haluros de fenilacetilo de fórmula VI, preferentemente en presencia de base en un solvente adecuado mediante métodos conocidos descritos, por ejemplo, en US 6774133, US 6555567 y US 6479489.

Los haluros de fenilacetilo de fórmula VI, donde Hal es Cl o Br, son compuestos conocidos o se pueden preparar mediante métodos conocidos según lo descrito, por ejemplo, en US 6774133, US 6555567 y US 6479489.

Los ésteres de aminoácidos de fórmula V, donde R_{14} es alquilo C_1-C_4, pueden prepararse mediante métodos conocidos a partir de aminoácidos de fórmula VII. Estos compuestos pueden aislarse como aminas libres o sales de amina.

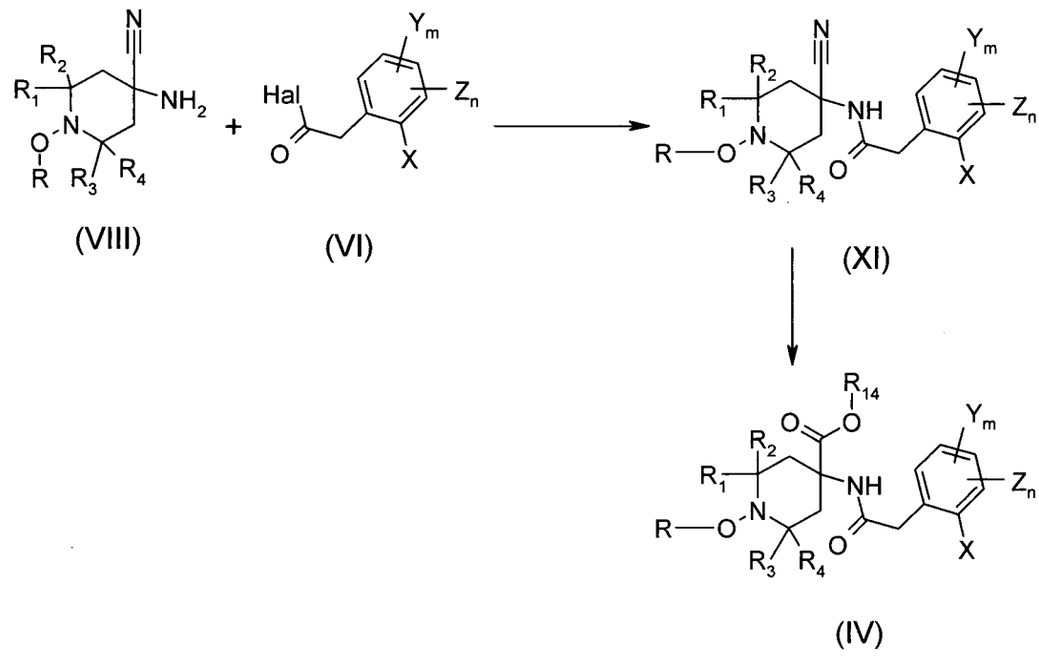


Los aminoácidos de fórmula VII pueden prepararse a partir de cetonas de fórmula X por medio de Síntesis de Strecker mediante aminonitrilos de fórmula VIII.

Alternativamente, los aminoácidos de fórmula VII pueden prepararse a partir de cetonas de fórmula X por medio de reacción Bucherer Bergs mediante hidantoínas de fórmula IX.

Los compuestos de fórmula X, donde R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno y R es alquilo C_{1-4}, haloalquilo C_{1-4}, alquenilo C_3-C_6, alquinilo C_3-C_6 o un grupo bencilo, son conocidos o se pueden obtener, por ejemplo, de acuerdo con Journal of Organic Chemistry (1961), 26, 1867-74).

Los compuestos de fórmula X, donde R_1, R_2, R_3 y R_4 son CH_3 y R es un alquilo C_{1-4} o alquenilo C_3-C_6, son conocidos o se pueden obtener en forma similar a los procedimientos descritos, por ejemplo, en WO9854174.



(VIII) (VI) (XI) (IV)

Alternativamente, los compuestos de fórmula IV pueden prepararse sometiendo a los derivados de fórmula XI a alcohólisis con $R_{14}OH$, preferentemente en un medio ácido mediante métodos conocidos descritos, por ejemplo, en US 6774133, US 6555567 y US 6479489.

Los compuestos de fórmula XI puede ser por sí mismos preparados haciendo reaccionar aminonitrilos de fórmula VIII con haluros de fenilacetilo de fórmula VI, preferentemente en presencia de base en un solvente adecuado mediante métodos conocidos descritos, por ejemplo, en US 6774133, US 6555567 y US 6479489.

Los compuestos de las fórmulas IV, V, VII, VIII, IX y XI, y sus sales en el caso de los compuestos V, VII y VIII, son novedosos y han sido especialmente diseñados para la síntesis de los compuestos de la fórmula I. Los compuestos de

partida remanentes y compuestos intermedios de los esquemas de reacción son conocidos o se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos para una persona con conocimiento de la técnica.

Los reactantes pueden hacerse reaccionar en presencia de una base. Los ejemplos de bases adecuadas son hidróxidos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, amidas de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, alcóxidos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, acetatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, dialquilaminas de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos o alquilsililamidas, alquilaminas, alquilendiaminas de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, cicloalquilaminas saturadas o insaturadas N-alquiladas o libres, heterociclos básicos, hidróxidos de amonio y aminas carbocíclicas. Los ejemplos que pueden mencionarse son hidróxido de sodio, hidruro de sodio, amida de sodio, metóxido de sodio, acetato de sodio, carbonato de sodio, terc-butóxido de potasio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidruro de potasio, diisopropilamida de litio, bis(trimetilsilil)amida potásica, hidruro cálcico, trietilamina, diisopropiletilamina, trietilendiamina, ciclohexilamina, N-ciclohexil-N,N-dimetilamina, N,N-dietilanilina, piridina, 4-(N,N-dimetilamino)piridina, quinuclidina, N-metilmorfolina, hidróxido de benciltrimetilamonio y 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).

Los reactantes pueden hacerse reaccionar entre sí como tales, es decir, sin agregar un solvente o diluyente. Sin embargo, en la mayoría de los casos, resulta ventajoso agregar un solvente inerte o diluyente o una mezcla de éstos. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de una base, las bases que son empleadas en exceso, tales como trietilamina, piridina, N-metilmorfolina o N,N-dietilanilina, también pueden actuar como solventes o diluyentes.

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

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

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

Las sales de los compuestos I pueden prepararse de manera conocida per se. Por lo tanto, por ejemplo, las sales de adición de ácido de los compuestos I se obtienen mediante tratamiento con un ácido adecuado o un reactivo intercambiador de iones adecuado y sales con bases se obtienen mediante tratamiento con una base adecuada o con un reactivo intercambiador de iones adecuado.

Las sales de los compuestos I pueden convertirse en forma habitual en los compuestos I libres, sales de adición de ácido, por ejemplo, mediante tratamiento con un compuesto básico adecuado o con un reactivo intercambiador de iones adecuado y sales como bases, por ejemplo, mediante tratamiento con un ácido adecuado o con un reactivo de intercambio de iones adecuado.

Las sales de los compuestos I pueden convertirse en forma conocida per se en otras sales de compuestos I, 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 solvente adecuado en el cual una sal inorgánica la cual forma, por ejemplo cloruro de plata, es insoluble y por ende precipita de la mezcla de reacción.

Dependiendo del procedimiento o de las condiciones de reacción, los compuestos I los cuales tienen propiedades formadoras de sales pueden obtenerse en forma libre o en la forma de sales.

Los compuestos I y, donde resulte apropiado, sus tautómeros, en cada caso en forma libre o en forma de sal, pueden estar presentes en la forma de uno de los isómeros los cuales son posibles o como una mezcla de los mismos, por ejemplo en la forma de isómeros puros, tales como antípodas y/o diastereómeros, o como mezclas de isómeros, tales como mezclas de enantiómeros, por ejemplo racematos, mezclas de diastereómeros o mezclas de racematos, dependiendo de la cantidad, configuración absoluta y relativa de átomos de carbono asimétricos que se producen en la molécula y/o dependiendo de la configuración de enlaces dobles no aromáticos los cuales se producen en la molécula; la invención se refiere a los isómeros puros y también a todas las mezclas isoméricas las cuales son posibles y debe entenderse en cada caso en este sentido en lo que antecede y en lo que sigue, incluso cuando no se mencionan específicamente en cada caso detalles estereoquímicos.

Las mezclas diastereoméricas o mezclas de racematos de los compuestos I, en forma libre o en forma de sal, las cuales pueden obtenerse dependiendo de cuales materiales de partida y procedimientos han sido elegidos pueden separarse en forma conocida en los diastereómeros puros o racematos sobre la base de las diferencias fisicoquímicas de los componentes, por ejemplo por cristalización fraccionada, destilación y/o cromatografía.

Las mezclas enantioméricas, tales como racematos, las cuales pueden obtenerse en forma similar pueden resolverse en las antípodas ópticas mediante métodos conocidos, por ejemplo por recristalización a partir de un solvente ópticamente activo, por cromatografía en adsorbentes quirales, por ejemplo cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) en acetilcelulosa, con la ayuda de microorganismos adecuados, por disociación con enzimas inmovilizadas específicas, por medio de la formación de compuestos de inclusión, por ejemplo utilizando éteres de corona quirales, donde solamente un enantiómero es complejado, o por conversión en sales diastereoméricas, por ejemplo haciendo reaccionar un racemato producto final básico con un ácido ópticamente activo, tal como un ácido carboxílico, por ejemplo alcanfor, ácido tartárico o málico, o ácido sulfónico, por ejemplo ácido alcanforsulfónico, y separando la mezcla diastereomérica la cual puede obtenerse de este modo, por ejemplo mediante cristalización fraccionada en base a sus diferentes solubilidades, para dar los diastereómeros, de los cuales el enantiómero deseado puede ser liberado mediante la acción de agentes adecuados, por ejemplo agentes básicos.

Pueden obtenerse diastereómeros puros o enantiómeros de acuerdo con la invención no solamente separando mezclas isoméricas adecuadas, sino además mediante métodos generalmente conocidos de síntesis diastereoselectiva o enantioselectiva, por ejemplo llevando a cabo el proceso de acuerdo con la invención con materiales de partida de una estereoquímica adecuada.

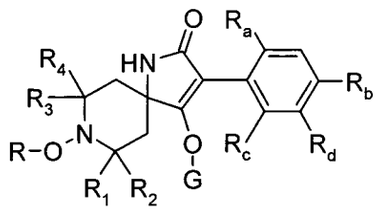
Resulta ventajoso aislar o sintetizar en cada caso el isómero biológicamente más eficaz, por ejemplo enantiómero o diastereómero, o mezcla isomérica, por ejemplo mezcla enantiomérica o mezcla diastereomérica, si los componentes individuales tienen una actividad biológica diferente.

Los compuestos I y, donde resulte apropiado, sus tautómeros, en cada caso en forma libre o en forma de sal, pueden, si es apropiado, también obtenerse

en la forma de hidratos y/o pueden incluir otros solventes, por ejemplo aquellos que pueden haberse utilizado para la cristalización de compuestos los cuales están presentes en forma sólida.

Los compuestos de las Tablas 1 a 22 que aparecen a continuación ilustran los compuestos de la invención.

Tabla 1: Esta tabla describe los 105 compuestos T1.001 a T1.105 de la fórmula Ia:



(Ia),

donde R es CH_3, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido a continuación:

No.	R_a	R_b	R_c	R_d
T1.001	Br	H	H	H
T1.002	Cl	H	H	H
T1.003	CH_3	H	H	H
T1.004	CH_2CH_3	H	H	H
T1.005	OCH_3	H	H	H
T1.006	Br	Cl	H	H
T1.007	Cl	Br	H	H
T1.008	Cl	Cl	H	H
T1.009	Cl	CH_3	H	H
T1.010	CH_3	Cl	H	H
T1.011	CH_3	CH_3	H	H
T1.012	Cl	H	Cl	H
T1.013	Cl	H	CH_3	H

No.	R_a	R_b	R_c	R_d
T1.014	Cl	H	CH_2CH_3	H
T1.015	Cl	H	OCH_3	H
T1.016	CH_3	H	CH_3	H
T1.017	CH_3	H	CH_2CH_3	H
T1.018	CH_3	H	OCH_3	H
T1.019	CH_2CH_3	H	CH_2CH_3	H
T1.020	CH_2CH_3	H	OCH_3	H
T1.021	OCH_3	H	OCH_3	H
T1.022	Br	H	H	Cl
T1.023	Br	H	H	CH_3
T1.024	Br	H	H	4-Cl-C_6H_4
T1.025	Cl	H	H	Cl
T1.026	Cl	H	H	CH_3
T1.027	Cl	H	H	4-Cl-C_6H_4
T1.028	CH_3	H	H	Br
T1.029	CH_3	H	H	Cl
T1.030	CH_3	H	H	CH_3
T1.031	CH_3	H	H	C_6H_5
T1.032	CH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4
T1.033	CH_2CH_3	H	H	CH_3
T1.034	CH_2CH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4
T1.035	OCH_3	H	H	CH_3
T1.036	OCH_3	H	H	4-Cl-C_6H_4
T1.037	Cl	H	Cl	Br
T1.038	CH_3	H	CH_3	Br
T1.039	CH_3	H	CH_3	Cl
T1.040	CH_3	H	CH_3	4-Cl-C_6H_4
T1.041	Br	Cl	H	CH_3
T1.042	Br	CH_3	H	CH_3
T1.043	Cl	Cl	H	Cl
T1.044	Cl	Br	H	CH_3
T1.045	Cl	Cl	H	CH_3
T1.046	Cl	CH_3	H	Cl
T1.047	Cl	CH_3	H	CH_3
T1.048	CH_3	Br	H	CH_3

No.	R_a	R_b	R_c	R_d
T1.049	CH_3	Cl	H	CH_3
T1.050	CH_3	CH_3	H	CH_3
T1.051	CH_3	CH_3	H	4-Cl-C_6H_4
T1.052	Br	Br	CH_3	H
T1.053	Br	Cl	CH_3	H
T1.054	Br	CH_3	Br	H
T1.055	Br	CH_3	Cl	H
T1.056	Cl	Br	CH_3	H
T1.057	Cl	Cl	Cl	H
T1.058	Cl	Cl	CH_3	H
T1.059	Cl	CH_3	Cl	H
T1.060	Cl	CH_3	CH_2CH_3	H
T1.061	Cl	CH_3	OCH_3	H
T1.062	Cl	4-Cl-C_6H_4	Cl	H
T1.063	Cl	4-Cl-C_6H_4	CH_3	H
T1.064	Cl	4-Cl-C_6H_4	CH_2CH_3	H
T1.065	Cl	4-Cl-C_6H_4	OCH_3	H
T1.066	CH_3	Br	CH_3	H
T1.067	CH_3	Cl	CH_3	H
T1.068	CH_3	CH_3	Br	H
T1.069	CH_3	CH_3	Cl	H
T1.070	CH_3	CH_3	CH_3	H
T1.071	CH_3	CH_3	CH_2CH_3	H
T1.072	CH_3	CH_3	OCH_3	H
T1.073	CH_3	4-Cl-C_6H_4	CH_3	H
T1.074	CH_3	4-Cl-C_6H_4	CH_2CH_3	H
T1.075	CH_3	4-Cl-C_6H_4	OCH_3	H
T1.076	CH_2CH_3	Br	Br	H
T1.077	CH_2CH_3	Br	Cl	H
T1.078	CH_2CH_3	Br	CH_3	H
T1.079	CH_2CH_3	Br	CH_2CH_3	H
T1.080	CH_2CH_3	Br	OCH_3	H
T1.081	CH_2CH_3	Cl	Br	H
T1.082	CH_2CH_3	Cl	Cl	H
T1.083	CH_2CH_3	Cl	CH_3	H
T1.084	CH_2CH_3	Cl	CH_2CH_3	H
T1.085	CH_2CH_3	Cl	OCH_3	H

No.	R_a	R_b	R_c	R_d
T1.086	CH_2CH_3	CH_3	Br	H
T1.087	CH_2CH_3	CH_3	Cl	H
T1.088	CH_2CH_3	CH_3	CH_2CH_3	H
T1.089	CH_2CH_3	CH_3	OCH_3	H
T1.090	CH_2CH_3	CH_2CH_3	CH_3	H
T1.091	CH_2CH_3	CH_2CH_3	CH_2CH_3	H
T1.092	CH_2CH_3	4-Cl-C_6H_4	Br	H
T1.093	CH_2CH_3	4-Cl-C_6H_4	CH_2CH_3	H
T1.094	CH_2CH_3	4-Cl-C_6H_4	OCH_3	H
T1.095	OCH_3	Br	CH_3	H
T1.096	OCH_3	Cl	CH_3	H
T1.097	OCH_3	CH_3	Br	H
T1.098	OCH_3	CH_3	Cl	H
T1.099	OCH_3	CH_3	OCH_3	H
T1.100	OCH_3	4-Cl-C_6H_4	OCH_3	H
T1.101	CH_3	CH_3	CH_3	F
T1.102	CH_3	CH_3	CH_3	Cl
T1.103	CH_3	CH_3	CH_3	Br
T1.104	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
T1.105	CH_3	CH_3	CH_3	4-Cl-C_6H_4

Tabla 2: Esta tabla describe los 105 compuestos T2.001 a T2.105 de la fórmula Ia, donde R es CH_2CH_3, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 3: Esta tabla describe los 105 compuestos T3.001 a T3.105 de la fórmula Ia, donde R es n-C_3H_7, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 4: Esta tabla describe los 105 compuestos T4.001 a T4.105 de la fórmula Ia, donde R es i-C_3H_7, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 5: Esta tabla describe los 105 compuestos T5.001 a T5.105 de la fórmula Ia, donde R es alilo, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 6: Esta tabla describe los 105 compuestos T6.001 a T6.105 de la fórmula Ia, donde R es bencilo, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 7: Esta tabla describe los 105 compuestos T7.001 a T7.105 de la fórmula Ia, donde R es C(=O)-CH_3, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 8: Esta tabla describe los 105 compuestos T8.001 a T8.105 de la fórmula Ia, donde R es C(=O)-CH_2CH_3, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 9: Esta tabla describe los 105 compuestos T9.001 a T9.105 de la fórmula Ia, donde R es C(=O)-n-C_3H_7, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 10: Esta tabla describe los 105 compuestos T10.001 a T10.105 de la fórmula Ia, donde R es C(=O)O-CH_3, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 11: Esta tabla describe los 105 compuestos T11.001 a T11.105 de la fórmula Ia, donde R es C(=O)O-CH_2CH_3, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 12: Esta tabla describe los 105 compuestos T12.001 a T12.105 de la fórmula Ia, donde R es C(=O)O-n-C_3H_7, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 13: Esta tabla describe los 105 compuestos T13.001 a T13.105 de la fórmula Ia, donde R es C(=O)NH-CH_3, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 14 Esta tabla describe los 105 compuestos T14.001 a T14.105 de la fórmula Ia, donde R es C(=O)NH-CH_2CH_3, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 15 Esta tabla describe los 105 compuestos T15.001 a T15.105 de la fórmula Ia, donde R es C(=O)NH-n-C_3H_7, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 16 Esta tabla describe los 105 compuestos T16.001 a T16.105 de la fórmula Ia, donde R es hidrógeno, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 17 Esta tabla describe los 105 compuestos T17.001 a T17.105 de la fórmula Ia, donde R es CH_2-O-CH_3, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 18 Esta tabla describe los 105 compuestos T18.001 a T18.105 de la fórmula Ia, donde R es CH_2-O-C_2H_5, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 19 Esta tabla describe los 105 compuestos T19.001 a T19.105 de la fórmula Ia, donde R es CH_2-O-C_2H_4-O-CH_3, R_1, R_2, R_3 y R_4 son hidrógeno, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 20 Esta tabla describe los 105 compuestos T20.001 a T20.105 de la fórmula Ia, donde R es hidrógeno, R_1, R_2, R_3 y R_4 son CH_3, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 21 Esta tabla describe los 105 compuestos T21.001 a T21.105 de la fórmula Ia, donde R es CH_3, R_1, R_2, R_3 y R_4 son CH_3, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Tabla 22 Esta tabla describe los 105 compuestos T22.001 a T22.105 de la fórmula Ia, donde R es C_2H_5, R_1, R_2, R_3 y R_4 son CH_3, G es hidrógeno y R_a, R_b, R_c y R_d son según lo definido en la Tabla 1.

Los compuestos de acuerdo con la invención son ingredientes activos preventiva y/o curativamente valiosos en el campo del control de pestes, incluso en bajas proporciones de aplicación, los cuales tienen un espectro biocida muy favorable y son bien tolerados por especies de sangre caliente, peces y plantas. Los ingredientes activos de acuerdo con la invención actúan contra todas las etapas del desarrollo o contra etapas del desarrollo individuales de pestes animales normalmente sensibles, aunque también resistentes, tales como

insectos o representantes del orden Acarina. La actividad insecticida o acaricida de los ingredientes activos de acuerdo con la invención puede manifestarse directamente, es decir, en la destrucción de las pestes, lo cual se produce ya sea en forma inmediata o solamente después de haber transcurrido algún tiempo, por ejemplo durante la ecdisis, o indirectamente, por ejemplo en un índice reducido de oviposición y/o emergencia del huevo, una buena actividad correspondiente a un índice de destrucción (mortalidad) de por lo menos 50 a 60%.

Los compuestos de fórmula I pueden utilizarse para combatir y controlar infestaciones de pestes de insectos tales como Lepidópteros, Dípteros, Hemípteros, Tisanópteros, Ortópteros, Dictiópteros, Coleópteros, Sifonápteros, Himenópteros e Isópteros y también otras pestes invertebradas, por ejemplo pestes de ácaros, nemátodos y moluscos. Los insectos, ácaros, nemátodos y moluscos son denominados a continuación colectivamente pestes. Las pestes las cuales pueden combatirse y controlarse mediante el uso de los compuestos de la invención incluyen aquellas pestes asociadas con la agricultura (dicho término incluye el crecimiento de cultivos para alimento y productos fibrosos), horticultura y ganadería, animales de compañía, silvicultura y el almacenamiento de productos de origen vegetal (tales como frutas, granos y maderaje); dichas pestes asociadas con el daño de estructuras hechas por el hombre y con la transmisión de enfermedades del hombre y animales; y también pestes molestas (tales como moscas).

Los ejemplos de especies de pestes las cuales pueden ser controladas por los compuestos de fórmula I incluyen: *Myzus persicae* (áfido), *Aphis gossypii* (áfido), *Aphis fabae* (áfido), *Lygus* spp. (cápsidos), *Dysdercus* spp. (cápsidos), *Nilaparvata lugens* (saltamontes), *Nephotettixc incticeps* (saltamontes), *Nezara* spp. (chinches), *Euschistus* spp. (chinches), *Leptocorisa* spp. (chinches), *Trips occidental de las flores* (trip), Thrips spp. (trips), *Leptinotarsa decemlineata*

(gorgojo de la papa del Colorado), *Anthonomus grandis* (gorgojo del algodón), *Aonidiella* spp. (cochinilla blanca de los cítricos), *Trialeurodes* spp. (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Ostrinia nubilalis* (Taladrador europeo del maíz), *Spodoptera littoralis* (oruga de la hoja del algodón), *Heliothis virescens* (gusano de las yemas del tabaco), *Helicoverpa armigera* (gusano bellotero del algodón), *Helicoverpa zea* (gusano bellotero del algodón), *Sylepta derogata* (enrolla-hojas del algodón), *Pieris brassicae* (mariposa blanca), *Plutella xylostella* (polilla de las crucíferas), *Agrotis* spp. (gusanos cortadores), *Chilo suppressalis* (barrenador del tallo del arroz), *Langostaa_migratoria* (langosta), *Chortiocetes terminifera* (langosta), *Diabrotica* spp. (gusanos de las raíces), *Panonychus ulmi* (Araña roja europea), *Panonychus citri* (araña roja de los cítricos), *Tetranychus urticae* (araña de dos manchas), *Tetranychus cinnabarinus* (araña roja), *Phyllocoptruta oleivora* (ácaro de la roya de los cítricos), *Polyphagotarsonemus latus* (ácaro blanco), *Brevipalpus* spp. (ácaros planos), *Boophilus microplus* (garrapata del ganado), *Dermacentor variabilis* (garrapata del perro americano), *Ctenocephalides felis* (pulga de los gatos), *Liriomyza* spp. (gusano minador), *Musca domestica* (mosca hogareña), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Culex* spp. (mosquitos), *Lucillia* spp. (moscardones), *Blattella germanica* (cucaracha), *Periplaneta americana* (cucaracha), *Blatta orientalis* (cucaracha), termitas de los Mastotermitidae (por ejemplo *Mastotermes* spp.), los Kalotermitidae (por ejemplo *Neotermes* spp.), los Rhinotermitidae (por ejemplo *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus*, y R. *santonensis*) y los Termitidae (por ejemplo *Globitermes sulphureus*), *Solenopsis geminata* (hormiga de fuego), *Monomorium pharaonis* (hormiga faraona), *Damalinia* spp. y *Linognathus* spp. (piojos mordedores y chupadores), y *Deroceras reticulatum* (babosa).

Los ingredientes activos de acuerdo con la invención pueden utilizarse para controlar, es decir, contener o destruir, pestes del tipo antes mencionado que se producen en particular en plantas, especialmente en plantas útiles y plantas decorativas 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 órganos de plantas los cuales son formados en un punto posterior en el tiempo permanecen protegidas contra estas pestes.

Los cultivos objetivo adecuados son, en particular, cereales, tales como trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz o sorgo; remolacha, tal como remolacha forrajera o azucarera; fruto, por ejemplo frutas pomáceas, fruta de carozo o fruta blanda, tales como manzanas, peras, ciruelas, duraznos, almendras, cerezas o bayas por ejemplo frutillas, moras o frambuesas; plantas leguminosas, tales como habas, lentejas, arvejas o soja; plantas oleaginosas, tales como colza, mostaza, amapola, olivos, girasoles, coco, ricino, semillas de cacao, maní; cucurbitáceas tales como zapallo, pepinos o melones; plantas fibrosas tales como algodón, lino, cáñamo o yute; frutas cítricas tales como naranjas, limones, pomelo o mandarinas; verduras tales como espinaca, lechuga, espárrago, repollos, zanahorias, cebollas, tomates, papas o pimientos picantes; lauráceas tales como palta, Canelo o alcanfor; y también tabaco, nueces, café, berenjenas, caña de azúcar, té, pimiento, vides, lúpulos, la familia de los plátanos y plantas de cauchos naturales, así como también plantas decorativas.

El término "cultivos" debe entenderse como incluyendo también cultivos los cuales se han tornado tolerantes a herbicidas como bromoxinil o clases de herbicidas (tales como, por ejemplo, inhibidores de HPPD, inhibidores de ALS, por ejemplo primisulfuron, prosulfuron y trifloxisulfuron, inhibidores de EPSPS (5–enol–pirovil–shikimato–3–fosfato–sintasa), inhibidores de GS (glutamina sintetasa)) como resultado de métodos convencionales de mejora genética o

ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha tornado tolerante a imidazolinonas, por ej. imazamox, mediante métodos convencionales de mejora genética (mutagénesis) es la colza estival Clearfield® (Canola). Ejemplos de cultivos que se han tornado tolerantes a los herbicidas o clases de herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen las variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato disponibles en el comercio bajo las denominaciones comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

El término "cultivos" también debe entenderse como incluyendo además plantas de cultivo las cuales se han transformado mediante el uso de técnicas de ADN recombinante que son capaces de sinterizar una o más toxinas de acción selectiva, tales como las conocidas, por ejemplo, de bacterias productoras de toxinas, especialmente aquellas del género Bacillus.

Las toxinas que pueden ser expresadas mediante tales plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, proteínas insecticidas, por ejemplo proteínas insecticidas de Bacillus cereus o Bacillus popliae; o proteínas insecticidas de Bacillus thuringiensis, tales como δ–endotoxinas, por ej. CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c, o proteínas insecticidas vegetativas (VIP, siglas correspondientes a "vegetative insecticidal proteins"), por ej. VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A; o proteínas insecticidas de nemátodos colonizadores de bacterias, por ejemplo Photorhabdus spp. o Xenorhabdus spp., tales como Photorhabdus luminescens, Xenorhabdus nematophilus; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpión, toxinas de arácnidos, toxinas de avispa y otras neurotoxinas específicas de insectos; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de Streptomycetes, lectinas vegetales, tales como lectinas de habas, lectinas de cebada o lectinas de campanilla de invierno; aglutininas; inhibidores de proteinasas, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, patatina, cistatina, inhibidores de papaína;

proteínas inactivadoras de ribosomas (RIP, siglas correspondientes a "ribosome–inactivating proteins"), tales como ricina, RIP del maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas del metabolismo de esteroides tales como inhibidores de 3–hidroxisteroidoxidasa, ecdisteroid–UDP–glicosil–transferasa, colesterol oxidasas, ecdisona, HMG–COA–reductasa, bloqueadores de los canales de iones, tales como bloqueadores de los canales de sodio o calcio, esterasa de la hormona juvenil, receptores de la hormona diurética, estilbeno sintasa, bibencil sintasa, quitinasas y glucanasas.

En el contexto de la presente invención se debe entender por δ–endotoxinas, por ejemplo CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c, o proteínas insecticidas vegetativas (VIP, siglas correspondientes a "vegetative insecticidal proteins"), por ejemplo VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A, expresamente también toxinas híbridas, toxinas truncadas y toxinas modificadas. Las toxinas híbridas son producidas recombinantemente mediante una nueva combinación de dominios diferentes de aquellas proteínas (véase, por ejemplo, el documento WO 02/15701). Las toxinas truncadas, por ejemplo CryIA(b) truncada, son conocidas. En el caso de las toxinas modificadas, se reemplazan uno o más aminoácidos de la toxina de presentación natural. En tales reemplazos de aminoácidos, preferentemente se insertan en la toxina secuencias de reconocimiento de proteasas no naturalmente presentes, tales como, por ejemplo, en el caso de CryIIIA055, una secuencia de reconocimiento de catepsina–D se inserta en una toxina CryIIIA (véase el documento WO 03/018810).

Ejemplos de ese tipo de toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar tales toxinas se describen, por ejemplo, en EP–A–0 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, EP–A–0 427 529, EP–A–451 878 y WO 03/052073.

Los procesos para la preparación de ese tipo de plantas transgénicas son

en general conocidos por el experto en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones antes mencionadas. Los ácidos desoxirribonucleicos tipo CryI y su preparación son conocidos, por ejemplo, del documento WO 95/34656, EP–A–0 367 474, EP–A–0 401 979 y WO 90/13651.

La toxina contenida en las plantas transgénicas imparte a las plantas tolerancia frente a insectos dañinos. Ese tipo de insectos pueden presentarse en cualquier grupo taxonómico de insectos, aunque son especialmente encontrados comúnmente en los escarabajos (Coleópteros), insectos de dos alas (Dípteros) y mariposas (Lepidópteros).

Las plantas transgénicas que contienen uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son conocidas y algunas de ellas están disponibles en el comercio. Ejemplos de ese tipo de plantas son: YieldGard® (variedad del maíz que expresa una toxina CryIA(b)); YieldGard Rootworm® (variedad del maíz que expresa una toxina CryIIIB(b1)); YieldGard Plus® (variedad del maíz que expresa una toxina CryIA(b) y una toxina CryIIIB(b1)); Starlink® (variedad del maíz que expresa una toxina Cry9(c)); Herculex I® (variedad del maíz que expresa una toxina CryIF(a2) y la enzima fosfinotricina N–acetiltransferasa (PAT) para lograr tolerancia al herbicida glufosinato amónico); NuCOTN 33B® (variedad del algodón que expresa una toxina CryIA(c)); Bollgard I® (variedad del algodón que expresa una toxina CryIA(c)); Bollgard II® (variedad del algodón que expresa una toxina CryIA(c) y CryIIA(b)); VIPCOT® (variedad del algodón que expresa una toxina VIP); NewLeaf® (variedad de la papa que expresa una toxina CryIIIA); NatureGard®, Agrisure® GT Advantage (característica tolerante al glifosato GA21), Agrisure® CB Advantage (característica del gusano del maíz Bt11 (CB)) y Protecta®.

Otros ejemplos de ese tipo de 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 genéticamente modificada la cual se ha tornado resistente al ataque por el gorgojo del maíz europeo (Ostrinia nubilalis y Sesamia nonagrioides) mediante expresión transgénica de una toxina CrylA(b) truncada. El maíz Bt11 también expresa transgénicamente la enzima PAT para lograr tolerancia frente al herbicida glufosinato amónico.

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 genéticamente modificada la cual se ha tornado resistente al ataque por el gorgojo del maíz europeo (Ostrinia nubilalis y Sesamia nonagrioides) mediante expresión transgénica de una toxina CrylA(b). El maíz Bt176 también expresa transgénicamente la enzima PAT para lograr tolerancia frente al herbicida glufosinato amónico.

3. Maíz MIR604 de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F–31 790 St. Sauveur, Francia, número de registro C/FR/96/05/10. Maíz el cual se ha vuelto resistente a insectos mediante expresión transgénica de una toxina CryIIIA modificada. Esta toxina es Cry3A055 modificada por inserción de una secuencia de reconocimiento de catepsina–D–proteasa. La preparación de este tipo de 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 CryIIIB(b1) y tiene resistencia a ciertos insectos Coleópteros.

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

6. Maíz 1507 de Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B–1160 Bruselas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. Maíz genéticamente modificado para la expresión de la proteína Cry1F para lograr resistencia frente a

ciertos insectos Lepidópteros y de la proteína PAT para lograr tolerancia al herbicida glufosinato amónico.

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 las variedades de maíz híbridas reproducidas convencionalmente cruzando las variedades genéticamente modificadas NK603 y MON 810. El maíz NK603 × MON 810 expresa transgénicamente la proteína CP4 EPSPS, obtenida de la cepa de Agrobacterium sp. CP4, la cual imparte tolerancia al herbicida Roundup® (contiene glifosato), y también una toxina CrylA(b) obtenida de Bacillus thuringiensis subesp. kurstaki la cual logra tolerancia a ciertos Lepidópteros, incluyen el gorgojo del maíz europeo.

Los cultivos transgénicos de plantas resistentes a insectos son también descritos en BATS (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit, Zentrum BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basel, Suiza) Informe 2003.

El término "cultivos" debe entenderse como incluyendo también plantas de cultivo las cuales se han transformado mediante el uso de técnicas de ADN recombinante que son capaces de sintetizar sustancias antipatógenas que tienen una acción selectiva, tal como, por ejemplo, las llamadas "proteínas relacionadas con patogénesis" ("pathogenesis–related proteins" (PRPs, ver por ej. EP–A–0 392 225). Ejemplos de ese tipo de sustancias antipatógenas y plantas transgénicas capaces de sintetizar ese tipo de sustancias antipatógenas son conocidas, por ejemplo, de EP–A–0 392 225, WO 95/33818, y EP–A–0 353 191. Los métodos para producir ese tipo de plantas transgénicas son generalmente conocidos para el experto en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones antes mencionadas.

Las sustancias antipatógenas las cuales pueden ser expresadas por tales plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, bloqueadores de los canales de iones,

tales como bloqueadores de los canales de sodio y calcio, por ejemplo las toxinas KP1, KP4 o KP6 virales; estilben–sintasas; bibenzil– sintasas; quitinasas; glucanasas; las llamadas "proteínas relacionadas con patogénesis "pathogenesis–related proteins" (PRPs; ver por ej. EP–A–0 392 225); sustancias antipatógenas producidas mediante microorganismos, por ejemplo antibióticos péptidos o antibióticos heterocíclicos (ver por ej. WO 95/33818) o factores proteicos o polipéptidos involucrados en la defensa de los patógenos de las plantas (llamados "genes de resistencia a enfermedades de las plantas", según lo descrito en el documento WO 03/000906).

Otras áreas de uso de los compuestos de acuerdo con la invención son la protección de mercadería almacenada y de depósitos y la protección de materia prima, tales como madera, textiles, recubrimientos de pisos o construcciones, y también en el sector de la higiene, especialmente la protección de seres humanos, animales domésticos y ganado vacuno productivo contra pestes del tipo mencionado.

En el sector de la higiene, las composiciones de acuerdo con la invención son activas contra ectoparásitos tales como las garrapatas del ganado duras, las garrapatas del ganado blandas, ácaros de sarna, ácaros de la cosecha, moscas (mordedoras y chupadoras), larvas de moscas parasitarias, liendres, liendres del cabello, liendres de aves y piojos.

Ejemplos de tales parásitos son:

del orden Anoplurida: Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp. y Phtirus spp., Solenopotes spp..

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

Del orden Diptera y las subórdenes Nematocerina y Brachycerina, 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 Siphonapterida, por ejemplo Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Del orden Heteropterida, por ejemplo Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Del orden Blattarida, por ejemplo Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattelagermanica y Supella spp..

De la subclase Acaria (Acarida) y los órdenes Meta– y Meso–stigmata, por ejemplo Argas spp., Ornithodorus 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 Actinedida (Prostigmata) y Acaridida (Astigmata), por ejemplo Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergatesspp., 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 Laminosioptes spp..

Los compuestos de acuerdo con la invención son también adecuados para proteger contra la infestación de insectos en el caso de materiales tales como

madera, textiles, plásticos, adhesivos, pegamentos, pinturas, papel y cartón, cuero, recubrimientos de pisos y construcciones.

Por lo tanto la invención proporciona un método para combatir y controlar insectos, ácaros, nemátodos o moluscos el cual comprende aplicar una cantidad eficaz insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida de un compuesto de fórmula I, o una composición que contiene un compuesto de fórmula I, a una peste, un sitio de peste, o a una planta susceptible al ataque por una peste. Los compuestos de fórmula I son preferentemente utilizados contra insectos o ácaros.

El término "planta" como se utiliza en la presente incluye plántulas, arbustos y árboles.

Por lo tanto, la invención se refiere también a composiciones pesticidas tales como concentrados emulsionables, concentrados en suspensión, soluciones directamente pulverizables o diluibles, pastas esparcibles, emulsiones diluidas, polvos solubles, polvos dispersables, polvos humectables, polvillos, gránulos o encapsulaciones en sustancias poliméricas, las cuales comprenden, por lo menos, uno de los ingredientes activos de acuerdo con la invención y los cuales se seleccionan para adecuarse a los objetivos deseados y las circunstancias prevalecientes.

En estas composiciones, el ingrediente activo es empleado en forma pura, un ingrediente activo sólido por ejemplo en un tamaño de partícula específico, o, preferentemente, junto con, por lo menos, uno de los auxiliares utilizado convencionalmente en la técnica de la formulación, tales como cargas, por ejemplo solventes o portadores sólidos, o tales como compuestos tensoactivos (surfactantes).

Los ejemplos de solventes adecuados son: hidrocarburos aromáticos no hidrogenados o parcialmente hidrogenados, preferentemente las fracciones C8 a C12 de alquilbencenos, tales como mezclas de xileno, naftalenos alquilados o

tetrahidronaftaleno, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como parafinas o ciclohexano, alcoholes tales como etanol, propanol o butanol, glicoles y sus éteres y ésteres tales como propilenglicol, dipropilenglicol éter, etilenglicol o etilenglicol monometiléter o etilenglicol monoetiléter, cetonas, tales como ciclohexanona, isoforona o diacetona alcohol, solventes fuertemente polares, tales como N–metilpirrolid–2–ona, dimetilsulfóxido o N,N–dimetilformamida, agua, aceites vegetales epoxidados o no epoxidados, tales como aceites de colza, ricino, coco o soja epoxidados o no epoxidados y aceites de silicona.

Los portadores sólidos los cuales son utilizados por ejemplo para polvillos y polvos dispersables son, como regla general, minerales naturales molidos tales como calcita, talco, caolín, montmorillonita o atapulgita. Para mejorar las propiedades físicas, también es posible agregar sílices altamente dispersadas o polímeros absorbentes altamente dispersos. Los portadores adsorbentes en partículas adecuados para gránulos son tipos porosos, tales como piedra pómez, arenisca de ladrillo, sepiolita o bentonita, y materiales portadores no absorbentes adecuados son calcita o arena. Adicionalmente, una gran cantidad de materiales granulados de naturaleza orgánica o inorgánica pueden utilizarse, en particular dolomita o residuos vegetales triturados.

Los compuestos tensoactivos adecuados son, dependiendo de la naturaleza del ingrediente activo para ser formulado, surfactantes no iónicos, catiónicos y/o aniónicos o mezclas surfactantes con buenas propiedades emulsionantes, dispersantes y humectantes. Los surfactantes indicados más abajo deben ser considerados solamente como ejemplos; muchos otros surfactantes que son convencionales utilizados en tecnología de formulación son adecuados de acuerdo con la invención y son descritos en la literatura relevante.

Los surfactantes no iónicos adecuados son, en particular, derivados de poliglicoléter de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, de ácidos grasos saturados o

insaturados o de alquilfenoles, los cuales pueden contener aproximadamente 3 a aproximadamente 30 grupos glicoléter y aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono en el radical de hidrocarburo (ciclo)alifático o aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono en la porción alquilo de los alquilfenoles. Los aductos de óxido de polietileno hidrosolubles son también adecuados, con polipropilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol o alquilpolipropilenglicol que tiene de 1 a 10 átomos de carbono aproximadamente en la cadena de alquilo y aproximadamente 20 a aproximadamente 250 grupos etilenglicol éter y aproximadamente 10 a aproximadamente 100 grupos propilenglicol éter. Normalmente, los compuestos mencionados contienen de 1 a 5 unidades etilenglicol aproximadamente por cada unidad propilenglicol. Ejemplos que pueden mencionarse son nonilfenoxipolietoxietanol, poliglicoléter de aceite de ricino, aductos de polipropilenglicol/ óxido de polietileno, tributilfenoxipolietoxietanol, polietilenglicol u octilfenoxipolietoxietanol. También son adecuados los ésteres de ácidos grasos de polioxietilensorbitán, tales como trioleato de polioxietilensorbitán.

Los surfactantes catiónicos son, en particular, sales de amonio cuaternario las cuales contienen, en general, al menos un radical de alquilo que tiene de 8 a 22 átomos de C aproximadamente como sustituyentes y como sustituyentes adicionales (halogenados o no halogenados) radicales de alquilo inferior o hidroxialquilo o bencilo. Las sales están preferentemente en la forma de haluros, metilsulfatos o etilsulfatos. Ejemplos son cloruro de estearil-trimetil-amonio y bromuro de bencilbis-(2-cloroetil)-etil-amonio.

Los ejemplos de surfactantes aniónicos adecuados son jabones hidrosolubles o compuestos tensoactivos sintéticos hidrosolubles. Los ejemplos de jabones adecuados son las sales de amonio de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o (sustituidas o no sustituidas) de ácidos grasos que tiene

aproximadamente 10 a aproximadamente 22 átomos de carbono, tales como las sales de sodio o potasio de ácido oleico o esteárico, o de mezclas de ácidos grasos naturales, las cuales se pueden obtener, por ejemplo, de aceite de coco o de aceite de resina; y adicionalmente también se mencionan a los metil-tauratos de ácidos grasos. Sin embargo, los surfactantes sintéticos son más frecuentemente utilizados, en particular sulfonatos grasos, sulfatos grasos, derivados de bencimidazol sulfonados o alquilarilsulfonatos. Los sulfonatos y sulfatos grasos están, por regla general, en la forma de sales de amonio de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o (sustituidas o no sustituidas) y en general tienen un radical de alquilo de 8 a 22 átomos de C aproximadamente, alquilo también debe entenderse como que incluye la porción alquilo de radicales acilo; ejemplos para mencionar son las sales de sodio o calcio de ácido lignosulfónico, del éster de ácido dodecilsulfúrico o de una mezcla de sulfato de alcoholes grasos preparada a partir de ácidos grasos naturales. Este grupo también incluye las sales de ésteres de ácido sulfúrico y ácidos sulfónicos de aductos de óxido de etileno- alcohol graso. Los derivados de bencimidazol sulfonados contienen preferentemente 2 grupos sulfonilo y un radical de ácido graso que tiene aproximadamente 8 a 22 átomos de C. Los ejemplos de alquilarilsulfonatos son las sales de sodio, calcio o trietanolamonio de ácido dodecilbencensulfónico, de ácido dibutilnaftalensulfónico o de un producto de la condensación de ácido naftalensulfónico- formaldehído. Adicionalmente pueden utilizarse fosfatos correspondientes, tales como sales del éster de ácido fosfórico de un aducto de óxido de p-nonilfenol-(4-14)etileno o fosfolípidos.

Las composiciones, por regla general, comprenden de 0,1 a 99%, en particular de 0,1 a 95%, de ingrediente activo y de 1 a 99,9%, en particular de 5 a 99,9%, de por lo menos un auxiliar sólido o líquido, siendo posible, por regla general, que de 0 a 25%, en particular de 0,1 a 20%, de la composición sea

surfactantes (% es en cada caso por ciento en peso). Si bien las composiciones concentradas tienden a ser preferidas como mercaderías comerciales, el usuario final, por regla general, utiliza composiciones diluidas las cuales comprenden concentraciones considerablemente inferiores de ingredientes activo. Las composiciones preferidas están compuestas, en particular, como sigue (% = por ciento en peso):

Concentrados emulsionables:

ingrediente activo:	1 a 95%, preferentemente 5 a 20%
surfactante:	1 a 30%, preferentemente 10 a 20 %
solvente:	5 a 98%, preferentemente 70 a 85%

Polvillos:

ingrediente activo:	0,1 a 10%, preferentemente 0,1 a 1%
portador sólido:	99,9 a 90%, preferentemente 99,9 a 99%

Concentrados en suspensión:

ingrediente activo:	5 a 75%, preferentemente 10 a 50%
agua:	94 a 24%, preferentemente 88 a 30%
surfactante:	1 a 40%, preferentemente 2 a 30%

Polvos humectables:

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

Granulados:

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

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

Las composiciones de acuerdo con la invención se preparan en forma conocida per se, en ausencia de auxiliares por ejemplo mediante trituración, tamizado y/o compresión de un ingrediente activo sólido y en presencia de por lo menos un auxiliar por ejemplo mezclando y/o triturando íntimamente el ingrediente activo con el auxiliar (auxiliares). Estos procesos para la preparación de las composiciones y el uso de los compuestos I para la preparación de estas composiciones son también un objeto de la invención.

Los métodos de aplicación para las composiciones, es decir los métodos para controlar las pestes del tipo antes mencionado, tales como rociado, atomizado, espolvoreo, cepillado, recubrimiento, esparcido o vertido, los cuales se seleccionan para lograr los objetivos deseados de acuerdo con las circunstancias prevalecientes – y el uso de las composiciones para controlar pestes del tipo antes mencionado son otros objetivos de la invención. Las proporciones típicas de concentración están entre 0,1 y 1000 ppm, preferentemente entre 0,1 y 500 ppm, de ingrediente activo. La proporción de aplicación por hectárea es generalmente de 1 a 2000 g de ingrediente activo por hectárea, en particular 10 a 1000 g/ha, preferentemente 10 a 600 g/ha.

Un método preferido de aplicación en el campo de la protección de cultivos es la aplicación al follaje de las plantas (aplicación foliar), siendo posible seleccionar la frecuencia y proporción de aplicación para que coincida con el

peligro de infestación con la peste en cuestión. Alternativamente, el ingrediente activo puede alcanzar las plantas por medio del sistema de raíces (acción sistémica), empapando el locus de las plantas con una composición líquida o incorporando el ingrediente activo en forma sólida en el locus de las plantas, por ejemplo en el suelo, por ejemplo en la forma de gránulos (aplicación al suelo). En el caso de los cultivos de arroz, tales gránulos pueden ser medidos en los arrozales inundados.

Las composiciones de acuerdo con la invención son también adecuadas para la protección de material de propagación de plantas, por ejemplo semillas tales como fruto, tubérculos o granos, o plantas de invernadero, contra pestes del tipo antes mencionado. El material de propagación puede ser tratado con las composiciones antes del plantado, por ejemplo la semilla puede ser tratada antes del sembrado. Alternativamente, las composiciones pueden ser aplicadas a los granos de semilla (recubrimiento), 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 es plantado al sitio de aplicación, por ejemplo en el surco de semilla durante la perforación. Estos métodos de tratamiento para material de propagación de plantas y el material de propagación de plantas así tratado son otros objetivos de la invención.

A fin de aplicar un compuesto de de fórmula I como un insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida a una peste, un locus de peste, o a una planta susceptible al ataque por una peste, un compuesto de fórmula I es generalmente formulado en una composición la cual incluye, además del compuesto de fórmula I, un diluyente inerte o portador adecuado y, opcionalmente, un adyuvante de la formulación en forma de un agente tensoactivo (SFA, siglas correspondientes a “surface active agent”) según lo descrito en esta invención o, por ejemplo, en EP-B-1062217. Los SFA son

productos químicos los cuales son capaces de modificar las propiedades de una interfase (por ejemplo, interfaces líquido/ sólido, líquido/ aire o líquido/ líquido) disminuyendo la tensión interfacial y de ese modo conduciendo a cambios en otras propiedades (por ejemplo dispersión, emulsificación y humectación). Se prefiere que todas las composiciones (tanto las formulaciones sólidas como líquidas) comprendan, en peso, 0,0001 a 95%, más preferentemente 1 a 85%, por ejemplo 5 a 60%, de un compuesto de fórmula I. La composición es generalmente utilizada para el control de pestes de modo que un compuesto de fórmula I es aplicado en una proporción entre 0,1g y 10kg por hectárea, preferentemente entre 1g y 6kg por hectárea, más preferentemente entre 1g y 1kg por hectárea.

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

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida que comprende una cantidad eficaz insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida de un compuesto de fórmula I y un portador o diluyente adecuado para la misma.

En un aspecto adicional, la invención proporciona un método para combatir y controlar pestes en un locus el cual comprende tratar las pestes o el locus de las pestes con una cantidad eficaz insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida de una composición que comprende un compuesto de fórmula I.

Las composiciones pueden seleccionarse de una cantidad de tipos de formulaciones, incluyendo polvos espolvoreables (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (OL), líquidos de volumen ultra bajo

(UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto aceite en agua (EW) como agua en aceite (EO)), micro-emulsiones (ME), concentrados en suspensión (SC), aerosoles, formulaciones de nebulizado/ humeado, suspensiones en cápsulas (CS) y formulaciones para el tratamiento de la semilla. El tipo de formulación seleccionado en cualquier caso dependerá del propósito en particular previsto y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de fórmula I.

Los polvos espolvoreables (DP) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula I con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, kieselguhr, creta, tierras de diatomeas, fosfatos cálcicos, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros portadores orgánicos e inorgánicos sólidos) y trituración mecánica de la mezcla hasta obtener un polvo fino.

Los polvos solubles (SP) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula I con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tales como un polisacárido) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes para mejorar la dispersabilidad/ solubilidad en agua. Luego, la mezcla se tritura hasta obtener un polvo fino. Composiciones similares también pueden ser granuladas para formar gránulos solubles en agua (SG).

Los polvos humectables (WP) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula I con uno o más diluyentes o portadores sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferentemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de la suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. Luego la mezcla se tritura hasta obtener un polvo fino. También pueden

granularse composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (WG).

Los gránulos (GR) pueden formarse granulando una mezcla de un compuesto de fórmula I y uno o más diluyentes o portadores sólidos en polvo, o a partir de gránulos blancos preformados absorbiendo un compuesto de fórmula I (o una solución del mismo, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de fuller, kieselguhr, tierras de diatomeas o mazorcas de maíz molidas) o adsorbiendo un compuesto de fórmula I (o una solución del mismo, en un agente adecuado) sobre un material núcleo duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secado en caso de ser necesario. Los agentes comúnmente utilizados para ayudar a la absorción o adsorción incluyen solventes (tales como solventes de petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes de la pegajosidad (tales como acetatos de polivinilo, alcoholes de polivinilo, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También puede incluirse uno o más otros aditivos en gránulos (por ejemplo un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

Los concentrados dispersables (DC) pueden prepararse disolviendo un compuesto de fórmula I en agua o un solvente orgánico, tal como una cetona, alcohol o glicoléter. Estas soluciones pueden contener un agente tensoactivo (por ejemplo para mejorar la dilución en agua o para prevenir la cristalización en un tanque de rociado).

Pueden prepararse concentrados emulsionables (EC) o emulsiones aceite en agua (EW) disolviendo un compuesto de fórmula I en un solvente orgánico (opcionalmente que contiene uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Los solventes orgánicos adecuados para utilizar en los EC incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como

alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una Marca Comercial Registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol), N-alquilpirrolidonas (tales como N-metilpirrolidona o N-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida de ácidos grasos C_8-C_{10}) e hidrocarburos clorados. Un producto EC puede emulsionar espontáneamente con la adición a agua, para producir una emulsión con suficiente estabilidad para permitir la aplicación por rociado a través de equipos apropiados. La preparación de un EW involucra obtener un compuesto de fórmula I como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, puede derretirse a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70°C) o en solución (disolviéndolo en un solvente apropiado) y luego emulsionando el líquido resultante o solución en agua que contiene uno o más SFA, bajo alto corte, para producir una emulsión. Los solventes adecuados para utilizar en EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), solventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros solventes orgánicos apropiados los cuales tienen una baja solubilidad en agua.

Pueden prepararse microemulsiones (ME) mezclando agua con una combinación de uno o más solventes con uno o más SFA, para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto de fórmula I está presente inicialmente en el agua o en la combinación de solvente / SFA. Los solventes adecuados para utilizar en ME incluyen aquellos descritos anteriormente en la presente para utilizar en EC o en EW. Una ME puede ser un sistema aceite en agua o agua en aceite (puede determinarse que tipo de sistema está presente por mediciones de conductividad) y puede ser adecuado para mezcla pesticidas solubles en agua y solubles en

aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para dilución en agua, permaneciendo como una microemulsión o formando una emulsión aceite en agua convencional.

Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula I. Los SC pueden prepararse mediante molido de bolas o perlas del compuesto sólido de fórmula I en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión en partículas finas del compuesto. Puede incluirse uno o más agentes humectantes en la composición y puede incluirse un agente de suspensión para reducir la velocidad a la cual las partículas se asientan. Alternativamente, un compuesto de fórmula I puede molerse en seco y agregarse al agua, que contiene agentes descritos anteriormente en la presente invención, para producir el producto final deseado.

Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de fórmula I y un propulsor adecuado (por ejemplo *n*-butano). Un compuesto de fórmula I también puede disolverse o dispersarse en un medio adecuado (por ejemplo agua o un líquido miscible en agua, tal como *n*-propanol) para proporcionar composiciones para utilizar en bombas de rociado manuales, no presurizadas.

Un compuesto de fórmula I puede mezclarse en el estado seco con una mezcla pirotécnica para formar una composición adecuada para generar, en un espacio cerrado, un humo que contiene el compuesto.

Pueden prepararse suspensiones en cápsulas (CS) en forma similar a la preparación de formulaciones EW aunque con una etapa de polimerización adicional de modo que se obtenga una dispersión acuosa de gotas de aceite, en donde cada gota de aceite es encapsulada por una vaina polimérica y contiene un compuesto de fórmula I y, opcionalmente, un portador o diluyente para el mismo. La vaina polimérica puede producirse mediante reacción de policondensación

interfacial o por un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar la liberación controlada del compuesto de fórmula I y pueden utilizarse para el tratamiento de la semilla. Un compuesto de fórmula I también puede formularse en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta, controlada del compuesto.

Una composición de la presente invención puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición (por ejemplo mejorando la humectación, retención o distribución sobre las superficies; la resistencia a la lluvia en superficies tratadas; o captación o movilidad de un compuesto de fórmula I). Dichos aditivos incluyen agentes tensoactivos, aditivos de rociado basados en aceites, por ejemplo ciertos aceites minerales o aceites vegetales naturales (tales como aceite de soja y de colza), y mezclas de estos con otros adyuvantes bio-potenciadores (ingredientes los cuales pueden ayudar o modificar la acción de un compuesto de fórmula I).

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

Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser agentes tensoactivos (SFA) del tipo catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.

Los SFA adecuados del tipo catiónico incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo bromuro de cetiltrimetil amonio), imidazolinas y sales de amina.

Los SFA aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo laurilsulfato sódico), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo dodecilbencensulfonato sódico, dodecilbencensulfonato cálcico, butilnaftalensulfonato y mezcla de di-*iso*propil- y tri-*iso*propil-naftalensulfonatos sódicos), éter sulfatos, alcohol éter sulfatos (por ejemplo lauret-3-sulfato sódico), éter carboxilatos (por ejemplo lauret-3-carboxilato sódico), ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol de laurilo y ácido tetrafosfórico; adicionalmente estos productos pueden ser etoxilados), sulfosuccinamatos, sulfonatos de parafina u olefina, tauratos y lignosulfonatos.

Los SFA adecuados del tipo anfóteros incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

Los SFA adecuados del tipo no iónico incluyen productos de condensación de óxidos de alquileno, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de los mismos, con alcoholes grasos (tales como alcohol de oleílo o alcohol cetílico) o con alquilfenoles (tales como octilfenol, nonilfenol, u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros de bloques (que comprenden óxido de

etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo ésteres de polietilenglicol de ácido graso); óxidos de amina (por ejemplo óxido de lauril dimetil amina); y lecitinas.

Los agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrófilos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa sódica) y arcillas de dilatación (tales como bentonita o atapulgita).

Puede aplicarse un compuesto de fórmula I mediante cualquiera de los medios conocidos de aplicación de compuestos pesticidas. Por ejemplo, puede aplicarse, formulado o no formulado, a las pestes o al locus de las pestes (tal como al hábitat de las pestes, o a una planta en crecimiento que es factible que sea infectada por las pestes) o a cualquier parte de la planta, incluyendo el follaje, tallos, ramas o raíces, a la semilla antes de ser plantada o a otro medio en el cual las plantas están creciendo o que se van a plantar (tal como a la tierra que rodea las raíces, la tierra en general, arrozal o sistemas de cultivo hidropónicos), directamente o puede rociarse, espolvorearse, aplicarse por inmersión, aplicarse como una crema o formulación en pasta, aplicarse como un vapor o aplicarse a través de distribución o incorporación de una composición (tal como una composición granulada o una composición envasada en una bolsa soluble en agua) en la tierra o un medioambiente acuoso.

También puede inyectarse un compuesto de fórmula I en las plantas o rociarse sobre la vegetación utilizando técnicas de rociado electrodinámico u otros métodos de bajo volumen, o aplicarse por sistemas de riego terrestre o aéreo.

Las composiciones para utilizar como preparaciones acuosas (soluciones o dispersiones acuosas) son generalmente suministradas en la forma de un concentrado que contiene una elevada proporción del ingrediente activo, siendo agregado el concentrado al agua antes del uso. Estos concentrados, los cuales pueden incluir DCs, SCs, ECs, EWs, MEs SGs, SPs, WPs, WGs y CSs, son a

menudo necesarios para soportar el almacenamiento durante períodos prolongados y, después de dicho almacenamiento, ser capaces de ser agregados al agua para formar preparaciones acuosas las cuales permanecen homogéneas durante un tiempo suficiente para permitirles ser aplicadas mediante equipos de rociado convencionales. Dichas preparaciones acuosas pueden contener cantidades variables de un compuesto de fórmula I (por ejemplo 0,0001 a 10%, en peso) dependiendo del propósito para el cual deben ser utilizadas.

Puede utilizarse un compuesto de fórmula I en mezclas con fertilizantes (por ejemplo fertilizantes que contienen nitrógeno, potasio o fósforo). Los tipos de formulación adecuados incluyen gránulos de fertilizante. Las mezclas contienen adecuadamente hasta 25% en peso del compuesto de fórmula I.

Por lo tanto, la invención también proporciona una composición fertilizante que comprende un fertilizante y un compuesto de fórmula I.

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

El compuesto de fórmula I puede ser el único ingrediente activo de la composición o puede mezclarse con uno o más ingredientes activos adicionales tales como un pesticida (pesticida para insectos, ácaros, moluscos y nemátodos), fungicida, sinergista, herbicida o regulador del crecimiento de las plantas donde fuese apropiado. Un ingrediente activo adicional puede: proporcionar una composición que tiene un espectro más amplio de actividad o mayor persistencia en un locus; sinergizar la actividad o complementar la actividad (por ejemplo aumentando la velocidad del efecto o superar la repelencia) del compuesto de fórmula I; o ayudar a superar o prevenir el desarrollo de la resistencia a componentes individuales. El ingrediente activo adicional particular dependerá de

la utilidad pretendida de la composición. Los ejemplos de pesticidas adecuados incluyen los siguientes:

a) Piretroides, tales como permetrina, cipermetrina, fenvalerato, esfenvalerato, deltametrina, cihalotrina (en particular lambda-cihalotrina), bifentrina, fenpropatrina, ciflutrina, teflutrina, piretroides seguros para los peces (por ejemplo etofenprox), piretrina natural, tetrametrina, s-bioaletrina, fenflutrina, praletrina o carboxilato de 5-bencil-3-furilmetil-(E)-(1R,3S)-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenmetil)ciclopropano;

b) Organofosfatos, tales como, profenofos, sulprofos, acefato, metil paration, azinfos-metilo, demeton-s-metilo, heptenofos, tiometon, fenamifos, monocrotofos, profenofos, triazofos, metamidofos, dimetoato, fosfamidon, malation, clorpirifos, fosalona, terbufos, fensulfotion, fonofos, forato, foxim, pirimifos-metilo, pirimifos-etilo, fenitrotion, fostiazato o diazinon;

c) Carbamatos (incluyendo carbamatos de arilo), tales como pirimicarb, triazamato, cloetocarb, carbofuran, furatiocarb, etiofencarb, aldicarb, tiofurox, carbosulfan, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, metomil u oxamil;

d) Benzoilureas, tales como diflubenzuron, triflumuron, hexaflumuron, flufenoxuron o clorfluazuron;

e) compuestos de estaño orgánicos, tales como cihexatina, óxido de fenbutatina o azociclotin;

f) Pirazoles, tales como tebufenpirad y fenpiroximato;

g) Macrólidos, tales como avermectinas o milbemicinas, por ejemplo abamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina, spinosad o azadiractina;

h) Hormonas o feromonas;

i) compuestos de organocloro tales como endosulfan, hexacloruro de benceno, DDT, clordano o dieldrin;

j) Amidinas, tales como clordimeform o amitraz;

k) Agentes fumigantes, tales como cloropicrina, dicloropropano, bromuro de metilo o metam;

l) Compuestos de cloronicotinilo tales como imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid, nitenpiram o tiametoxam;

m) Diacilhidrazinas, tales como tebufenocida, cromafenocida o metoxifenocida;

n) Difenil éteres, tales como diofenolan o piriproxifen;

o) Indoxacarb;

p) Clorfenapir; o

q) Pimetrozina.

Además de las clases químicas principales de pesticidas mencionados anteriormente, pueden emplearse otros pesticidas que tienen objetivos particulares en la composición, si resulta apropiado para la utilidad pretendida de la composición. Por ejemplo pueden emplearse insecticidas selectivos para cultivos particulares, por ejemplo insecticidas específicos para barrenador del tallo (tal como cartap) o insecticidas específicos para saltamontes (tales como buprofezin) para utilizar en arroz. Alternativamente, también pueden incluirse en las composiciones insecticidas o acaricidas específicos para especies/ etapas de insectos particulares (por ejemplo ovolarvicidas acaricidas, tales como clofentezina, flubenzimina, hexitiazox o tetradifon; motilicidas acaricidas, tales como dicofol o propargita; acaricidas, tales como bromopropilato o clorobencilato; o reguladores del crecimiento, tales como hidrametilnon, ciromazina, metopreno, clorfluazuron o diflubenzuron).

Las siguientes mezclas de los compuestos de fórmula I con ingredientes activos son preferidas, donde, preferentemente, el término "COMPUESTO DE

FÓRMULA I" se refiere a un compuesto seleccionado de las siguientes Tablas 1 a 22:

un adyuvante seleccionado del grupo de sustancias formado por aceites de petróleo (nombre alternativo) (628) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un acaricida seleccionado del grupo de sustancias formado por 1,1–bis(4–clorofenil)–2–etoxietanol (nombre del IUPAC) (910) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2,4–diclorofenil bencensulfonato (nombre del IUPAC/Chemical Abstracts) (1059) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2–fluor–*N*–metil–*N*–1–naftilacetamida (nombre del IUPAC) (1295) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 4–clorofenil fenil sulfona (nombre del IUPAC) (981) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, abamectina (1) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acequinocil (3) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetoprol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acrinatrin (9) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldicarb (16) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldoxicarb (863) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alfa–cipermetrina (202) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amidition (870) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amidoflumet [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amidotioato (872) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amiton (875) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amiton hidrógeno oxalato (875) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amitraz (24) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aramite (881) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, óxido arsenoso (882) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, AVI 382 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, AZ 60541 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azinfos–etilo (44) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azinfos–metilo (45) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azobenceno (nombre del IUPAC) (888) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azociclotin (46) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azotoato (889) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benomil (62) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benoxafos (nombre alternativo) [CCN] +

COMPUESTO DE FÓRMULA I, benzoximato (71) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benzoato de bencilo (nombre del IUPAC) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bifenazato (74) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bifentrina (76) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, binapacril (907) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, brofenvalerato (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromociclen (918) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromofos (920) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromofos–etilo (921) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromopropilato (94) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, buprofezin (99) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butocarboxim (103) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butoxicarboxim (104) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butilpiridaben (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, polisulfuro cálcico (nombre del IUPAC) (111) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, canfeclor (941) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbanolato (943) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbaril (115) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbofuran (118) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbofenotion (947) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, CGA 50'439 (código de desarrollo) (125) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinometionat (126) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorbenside (959) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clordimeform (964) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorhidrato de clordimeform (964) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfenapir (130) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfenetol (968) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfenson (970) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfensulfuro (971) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfenvinfos (131) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorobencilato (975) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloromebuform (977) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorometiuron (978) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloropropilato (983) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorpirifos (145) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorpirifos–metilo (146) + COMPUESTO

DE FÓRMULA I, clortiofos (994) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cinerina I (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cinerina II (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cinerinas (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clofentecina (158) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, closantel (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cumafos (174) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, crotamiton (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, crotoxifos (1010) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cufraneb (1013) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ciantoato (1020) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ciflumetofen (Nº de Reg. CAS: 400882–07–7) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cihalotrina (196) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cihexatina (199) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cipermetrina (201) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DCPM (1032) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DDT (219) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demefion (1037) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demefion–O (1037) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demefion–S (1037) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton (1038) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton–metilo (224) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton–O (1038) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton–O–metilo (224) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton–S (1038) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton–S–metilo (224) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton–S–metilsulfon (1039) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diafentiuron (226) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dialifos (1042) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diazinon (227) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclofluanida (230) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclorvos (236) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclifos (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dicofol (242) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dicrotofos (243) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dienoclor (1071) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimefox (1081) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetoato (262) + COMPUESTO DE

FÓRMULA I, dinactin (nombre alternativo) (653) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinex (1089) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinex–diclexina (1089) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinobuton (269) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinocap (270) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinocap–4 [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinocap–6 [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinocton (1090) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinopenton (1092) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinosulfon (1097) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinoterbon (1098) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dioxation (1102) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, difenil sulfona (nombre del IUPAC) (1103) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, disulfiram (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, disulfoton (278) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DNOC (282) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dofenapin (1113) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endosulfan (294) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endotion (1121) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, EPN (297) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etion (309) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etoato–metilo (1134) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etoxazol (320) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etrimfos (1142) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenazaflor (1147) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenazaquin (328) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, óxido de fenbutatina (330) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenotiocarb (337) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpropatrin (342) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpirad (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpiroximato (345) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenson (1157) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fentrifanil (1161) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenvalerato (349) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fipronil (354) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluacripirim (360) +

COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluazuron (1166) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flubenzimina (1167) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flucicloxuron (366) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flucitrinato (367) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluenetilo (1169) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flufenoxuron (370) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flumetrina (372) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluorbensida (1174) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluvalinato (1184) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formetanato (405) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorhidrato de formetanato (405) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formotion (1192) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formparanato (1193) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, gamma–HCH (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, gliodin (1205) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, halfenprox (424) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, heptenofos (432) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hexadecil ciclopropancarboxilato (nombre del IUPAC/Chemical Abstracts) (1216) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hexitiazox (441) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, yodometano (nombre del IUPAC) (542) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isocarbofos (nombre alternativo) (473) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isopropil *O*–(metoxiaminotiofosforil)salicilato (nombre del IUPAC) (473) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, jasmolina I (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, jasmolina II (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, jodfenfos (1248) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lindano (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lufenuron (490) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, malation (492) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, malonoben (1254) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mecarbam (502) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mefosfolan (1261) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mesulfen (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE

FÓRMULA I, metacrifos (1266) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metamidofos (527) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metidation (529) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metiocarb (530) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metomil (531) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromuro de metilo (537) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metolcarb (550) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mevinfos (556) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mexacarbato (1290) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, milbemectina (557) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxima de milbemicina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mipafox (1293) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, monocrotofos (561) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, morfotion (1300) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, naled (567) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NC–184 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NC–512 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nifluridide (1309) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nikkomicinas (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nitrilacarb (1313) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, complejo de nitrilacarb 1:1 cloruro de zinc (1313) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NNI–0101 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NNI–0250 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ometoato (594) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxamil (602) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxideprofos (1324) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxidisulfoton (1325) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pp'–DDT (219) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, paration (615) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, permetrina (626) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aceites de petróleo (nombre alternativo) (628) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenkapton (1330) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fentoato (631) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, forato (636) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosalona (637) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfolan (1338) +

COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosmet (638) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfamidon (639) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, foxim (642) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimifos–metilo (652) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, polinactinas (nombre alternativo) (653) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, proclonol (1350) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, profenofos (662) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, promacil (1354) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, propargita (671) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, propetamfos (673) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, propoxur (678) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, protidation (1360) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, protoato (1362) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piretrina I (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piretrina II (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piretrinas (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridaben (699) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridafention (701) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimidifen (706) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimitato (1370) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinalfos (711) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quintiofos (1381) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, R–1492 (código de desarrollo) (1382) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, RA–17 (código de desarrollo) (1383) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, rotenona (722) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, schradan (1389) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sebufos (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SI–0009 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sofamida (1402) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, spirodiclofen (738) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, spiromesifen (739) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SSI–121 (código de desarrollo) (1404) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfiram (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfluramid (750) + COMPUESTO DE

FÓRMULA I, sulfotep (753) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azufre (754) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SZI–121 (código de desarrollo) (757) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tau–fluvalinato (398) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tebufenpirad (763) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, TEPP (1417) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, terbam (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetraclorvinfos (777) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetradifon (786) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetranactina (nombre alternativo) (653) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetrasul (1425) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiafenox (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiocarboxima (1431) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiofanox (800) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiometon (801) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tioquinox (1436) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, turingiensina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triamifos (1441) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triarateno (1443) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triazofos (820) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triazuron (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triclorfon (824) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trifenofos (1455) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trinactina (nombre alternativo) (653) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, vamidotion (847) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, vaniliprol [CCN] y YI–5302 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un alguicida seleccionado del grupo de sustancias formado por betoxazin [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dioctanoato de cobre (nombre del IUPAC) (170) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfato de cobre (172) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cibutrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclona (1052) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclorofen (232) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endotal (295) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fentina (347) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cal hidratada [CCN] +

COMPUESTO DE FÓRMULA I, nabam (566) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinoclamina (714) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinonamida (1379) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, simazina (730) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de trifenilestaño (nombre del IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestaño (nombre del IUPAC) (347) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

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

un avicida seleccionado del grupo de sustancias formado por cloralosa (127) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endrina (1122) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fention (346) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridin–4–amina (nombre del IUPAC) (23) y estricnina (745) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un bactericida seleccionado del grupo de sustancias formado por 1–hidroxi–1*H*–piridin–2–tiona (nombre del IUPAC) (1222) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 4–(quinoxalin–2–ilamino)bencensulfonamida (nombre del IUPAC) (748) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfato de 8–hidroxiquinolina (446) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bronopol (97) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dioctanoato de cobre (nombre del IUPAC) (170) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

hidróxido de cobre (nombre del IUPAC) (169) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cresol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclorofen (232) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dipiritiona (1105) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dodicina (1112) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenaminosulf (1144) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formaldehído (404) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hidrargafen (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, kasugamicina (483) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorhidrato de kasugamicina hidrato (483) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bis(dimetilditiocarbamato) de níquel (nombre del IUPAC) (1308) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nitrapirina (580) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, octilinona (590) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ácido oxolínico (606) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxitetraciclina (611) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfato de hidroxiquinolina de potasio (446) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, probenazol (658) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, estreptomicina (744) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sesquisulfato de estreptomicina (744) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tecloftalam (766) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, y tiomersal (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un agente biológico seleccionado del grupo de sustancias formado por *Adoxophyes orana* GV (nombre alternativo) (12) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Agrobacterium radiobacter* (nombre alternativo) (13) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Amblyseius* spp. (nombre alternativo) (19) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Anagrapha falcifera* NPV (nombre alternativo) (28) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Anagrus atomus* (nombre alternativo) (29) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Aphelinus abdominalis* (nombre alternativo) (33) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Aphidius colemani* (nombre alternativo) (34) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Aphidoletes aphidimyza* (nombre alternativo) (35) +

COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Autographa californica* NPV (nombre alternativo) (38) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus firmus* (nombre alternativo) (48) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus sphaericus* Neide (nombre científico) (49) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus thuringiensis* Berliner (nombre científico) (51) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus thuringiensis* subesp. *aizawai* (nombre científico) (51) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus thuringiensis* subesp. *israelensis* (nombre científico) (51) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus thuringiensis* subesp. *japonensis* (nombre científico) (51) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus thuringiensis* subesp. *kurstaki* (nombre científico) (51) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Bacillus thuringiensis* subesp. *tenebrionis* (nombre científico) (51) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Beauveria bassiana* (nombre alternativo) (53) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Beauveria brongniartii* (nombre alternativo) (54) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Chrysoperla carnea* (nombre alternativo) (151) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Cryptolaemus montrouzieri* (nombre alternativo) (178) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Cydia pomonella* GV (nombre alternativo) (191) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Dacnusa sibirica* (nombre alternativo) (212) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Diglyphus isaea* (nombre alternativo) (254) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Encarsia formosa* (nombre científico) (293) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Eretmocerus eremicus* (nombre alternativo) (300) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Helicoverpa zea* NPV (nombre alternativo) (431) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Heterorhabditis bacteriophora* y *H. megidis* (nombre alternativo) (433) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Hippodamia convergens* (nombre alternativo) (442) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Leptomastix dactylopii* (nombre alternativo) (488) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Macrolophus caliginosus* (nombre alternativo) (491) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Mamestra brassicae* NPV (nombre alternativo) (494) +

COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Metaphycus helvolus* (nombre alternativo) (522) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Metarhizium anisopliae* var. *acridum* (nombre científico) (523) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae* (nombre científico) (523) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Neodiprion sertifer* NPV y *N. lecontei* NPV (nombre alternativo) (575) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Orius* spp. (nombre alternativo) (596) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Paecilomyces fumosoroseus* (nombre alternativo) (613) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Phytoseiulus persimilis* (nombre alternativo) (644) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, virus de la polihedrosis nuclear de multicápside de *Spodoptera exigua* (nombre científico) (741) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema bibionis* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema carpocapsae* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema feltiae* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema glaseri* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema riobrave* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema riobravis* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema scapterisci* (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Steinernema* spp. (nombre alternativo) (742) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Trichogramma* spp. (nombre alternativo) (826) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *Typhlodromus occidentalis* (nombre alternativo) (844) y *Verticillium lecanii* (nombre alternativo) (848) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un esterilizante de la tierra seleccionado del grupo de sustancias formado por yodometano (nombre del IUPAC) (542) y bromuro de metilo (537) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un quimioesterilizante seleccionado del grupo de sustancias formado por afolato [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bisazir (nombre alternativo)

[CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, busulfan (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diflubenzuron (250) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimatif (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hemel [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hempa [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metepa [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metiotepa [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, afolato de metilo [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, morzid [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, penfluron (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tepa [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiohempa (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiotepa (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tretamina (nombre alternativo) [CCN] y uredepa (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

una feromona de insecto seleccionada del grupo de sustancias formado por (*E*)–dec–5–en–1–il acetato con (*E*)–dec–5–en–1–ol (nombre del IUPAC) (222) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*E*)–tridec–4–en–1–il acetato (nombre del IUPAC) (829) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*E*)–6–metilhept–2–en–4–ol (nombre del IUPAC) (541) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*E,Z*)–tetradeca–4,10–dien–1–il acetato (nombre del IUPAC) (779) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*Z*)–dodec–7–en–1–il acetato (nombre del IUPAC) (285) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*Z*)–hexadec–11–enal (nombre del IUPAC) (436) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*Z*)–hexadec–11–en–1–il acetato (nombre del IUPAC) (437) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*Z*)–hexadec–13–en–11–in–1–il acetato (nombre del IUPAC) (438) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*Z*)–icos–13–en–10–ona (nombre del IUPAC) (448) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (Z)–tetradec–7–en–1–al (nombre del IUPAC) (782) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (*Z*)–tetradec–9–en–1–ol (nombre del IUPAC) (783) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (Z)–tetradec–9–en–1–il acetato (nombre del IUPAC) (784) + COMPUESTO DE

FÓRMULA I, (7*E*,9*Z*)–dodeca–7,9–dien–1–il acetato (nombre del IUPAC) (283) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (9*Z*,11*E*)–tetradeca–9,11–dien–1–il acetato (nombre del IUPAC) (780) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, (9*Z*,12*E*)–tetradeca–9,12–dien–1–il acetato (nombre del IUPAC) (781) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 14–metiloctadec–1–eno (nombre del IUPAC) (545) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 4–metilnonan–5–ol con 4–metilnonan–5–ona (nombre del IUPAC) (544) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alfa–multistriatina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, brevicomin (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, codlelure (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, codlemone (nombre alternativo) (167) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cuelure (nombre alternativo) (179) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, disparlure (277) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dodec–8–en–1–il acetato (nombre del IUPAC) (286) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dodec–9–en–1–il acetato (nombre del IUPAC) (287) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dodeca–8 + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 10–dien–1–il acetato (nombre del IUPAC) (284) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dominicalure (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 4–metiloctanoato de etilo (nombre del IUPAC) (317) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, eugenol (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, frontalin (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, gossyplure (nombre alternativo) (420) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, grandlure (421) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, grandlure I (nombre alternativo) (421) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, grandlure II (nombre alternativo) (421) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, grandlure III (nombre alternativo) (421) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, grandlure IV (nombre alternativo) (421) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hexalure [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ipsdienol (nombre alternativo) [CCN] +

COMPUESTO DE FÓRMULA I, ipsenol (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, japonilure (nombre alternativo) (481) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lineatin (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, litlure (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, looplure (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, medlure [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ácido megatomoico (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metil eugenol (nombre alternativo) (540) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, muscalure (563) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, octadeca–2,13–dien–1–il acetato (nombre del IUPAC) (588) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, octadeca–3,13–dien–1–il acetato (nombre del IUPAC) (589) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, orfralure (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, orictalure (nombre alternativo) (317) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ostramona (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, siglure [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sordidin (nombre alternativo) (736) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulcatol (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetradec–11–en–1–il acetato (nombre del IUPAC) (785) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimedlure (839) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimedlure A (nombre alternativo) (839) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimedlure B_1 (nombre alternativo) (839) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimedlure B_2 (nombre alternativo) (839) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimedlure C (nombre alternativo) (839) y trunc–call (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un repelente de insectos seleccionado del grupo de sustancias formado por 2–(octiltio)etanol (nombre del IUPAC) (591) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butopironoxil (933) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butoxi(polipropilenglicol) (936) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, adipato de dibutilo (nombre del IUPAC)

(1046) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ftalato de dibutilo (1047) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, succinato de dibutilo (nombre del IUPAC) (1048) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dietiltoluamida [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetil carbato [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetil ftalato [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etil hexanodiol (1137) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hexamida [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metoquin–butilo (1276) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metilneodecanamida [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxamato [CCN] y picaridina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un insecticida seleccionado del grupo de sustancias formado por 1–dicloro–1–nitroetano (nombre del IUPAC/Chemical Abstracts) (1058) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,1–dicloro–2,2–bis(4–etilfenil)etano (nombre del IUPAC) (1056), + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,2–dicloropropano (nombre del IUPAC/Chemical Abstracts) (1062) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,2–dicloropropano con 1,3–dicloropropeno (nombre del IUPAC) (1063) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1–bromo–2–cloroetano (nombre del IUPAC/Chemical Abstracts) (916) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2,2,2–tricloro–1–(3,4–diclorofenil)etil-acetato (nombre del IUPAC) (1451) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2,2–diclorovinil 2–etilsulfiniletil metil fosfato (nombre del IUPAC) (1066) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2–(1,3–ditiolan–2–il)fenil-dimetilcarbamato (IUPAC/ Chemical Abstracts name) (1109) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2–(2–butoxietoxi)etil-tiocianato (nombre del IUPAC/Chemical Abstracts) (935) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2–(4,5–dimetil–1,3–dioxolan–2–il)fenil-metilcarbamato (IUPAC/ Chemical Abstracts name) (1084) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2–(4–cloro–3,5–xililoxi)etanol (nombre del IUPAC) (986) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2–clorovinil dietil fosfato (nombre del IUPAC) (984) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2–imidazolidona

(nombre del IUPAC) (1225) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2–isovalerilindan–1,3–diona (nombre del IUPAC) (1246) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2–metil(prop–2–inil)aminofenil-metilcarbamato (nombre del IUPAC) (1284) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 2–tiocianatoetil-laurato (nombre del IUPAC) (1433) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 3–bromo–1–cloroprop–1–eno (nombre del IUPAC) (917) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 3–metil–1–fenilpirazol–5–il dimetilcarbamato (nombre del IUPAC) (1283) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 4–metil(prop–2–inil)amino–3,5–xilil-metilcarbamato (nombre del IUPAC) (1285) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 5,5–dimetil–3–oxociclohex–1–enil dimetilcarbamato (nombre del IUPAC) (1085) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, abamectina (1) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acefato (2) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetamiprid (4) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetion (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetoprol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acrinatrina (9) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acrilonitrilo (nombre del IUPAC) (861) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alanicarb (15) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldicarb (16) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldoxicarb (863) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldrin (864) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aletrina (17) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alosamidin (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alixicarb (866) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alfa–cipermetrina (202) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alfa–ecdisona (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfuro de aluminio (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amidition (870) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amidotioato (872) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aminocarb (873) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amiton (875) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amiton hidrógeno oxalato (875) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, amitraz (24) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, anabasine (877) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, atidation (883)

+ COMPUESTO DE FÓRMULA I, AVI 382 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, AZ 60541 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azadiractina (nombre alternativo) (41) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azametifos (42) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azinfos–etilo (44) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azinfos–metilo (45) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, azotoato (889) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, delta endotoxinas de *Bacillus thuringiensis* (nombre alternativo) (52) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hexafluorsilicato de bario (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, polisulfuro de bario (nombre del IUPAC/Chemical Abstracts) (892) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bartrin [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, Bayer 22/190 (código de desarrollo) (893) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, Bayer 22408 (código de desarrollo) (894) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bendiocarb (58) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benfuracarb (60) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bensultap (66) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, beta–ciflutrina (194) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, beta–cipermetrina (203) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bifentrina (76) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bioaletrina (78) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isómero de bioaletrina *S*–ciclopentenilo (nombre alternativo) (79) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bioetanometrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, biopermetrina (908) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bioresmetrina (80) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bis(2–cloroetil) éter (nombre del IUPAC) (909) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bistrifluron (83) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, borax (86) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, brofenvalerato (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromfenvinfos (914) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromociclen (918) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromo–DDT (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromofos (920) + COMPUESTO DE FÓRMULA

I, bromofos–etilo (921) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bufencarb (924) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, buprofezin (99) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butacarb (926) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butatiofos (927) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butocarboxim (103) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butonato (932) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butoxicarboxim (104) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butilpiridaben (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cadusafos (109) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenato de calcio [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianuro cálcico (444) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, polisulfuro cálcico (nombre del IUPAC) (111) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, canfeclor (941) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbanolato (943) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbarilo (115) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbofuran (118) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, disulfuro de carbono (nombre del IUPAC/Chemical Abstracts) (945) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetracloruro de carbono (nombre del IUPAC) (946) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbofenotion (947) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbosulfan (119) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cartap (123) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorhidrato de cartap (123) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cevadine (nombre alternativo) (725) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorbiciclen (960) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clordano (128) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clordecona (963) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clordimeform (964) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorhidrato de clordimeform (964) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloretoxifos (129) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfenapir (130) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfenvinfos (131) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfluazuron (132) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clormefos (136) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloroformo [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloropicrina (141) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorfoxim (989) + COMPUESTO DE

FÓRMULA I, clorprazofos (990) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorpirifos (145) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorpirifos–metilo (146) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clortiofos (994) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cromafenozida (150) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cinerina I (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cinerina II (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cinerinas (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cis–resmetrina (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cismetrina (80) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clocitrina (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloetocarb (999) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, closantel (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clotianidina (165) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetoarsenita de cobre [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenato de cobre [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oleato de cobre [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cumafos (174) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cumitoato (1006) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, crotamiton (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, crotoxifos (1010) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, crufomato (1011) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, criolita (nombre alternativo) (177) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, CS 708 (código de desarrollo) (1012) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianofenfos (1019) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianofos (184) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ciantoato (1020) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cicletrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cicloprotrina (188) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ciflutrina (193) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cihalotrina (196) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cipermetrina (201) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cifenotrina (206) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ciromazina (209) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, citioato (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *d*–limoneno (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *d*–

tetrametrina (nombre alternativo) (788) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DAEP (1031) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dazomet (216) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DDT (219) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, decarbofuran (1034) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, deltametrina (223) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demefion (1037) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demefion–O (1037) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demefion–S (1037) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton (1038) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton–metilo (224) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton–O (1038) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton–O–metilo (224) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton–S (1038) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton–S–metilo (224) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, demeton–S–metilsulfon (1039) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diafentiuron (226) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dialifos (1042) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diamidafos (1044) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diazinon (227) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dicapton (1050) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclofention (1051) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclorvos (236) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclifos (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dicresilo (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dicrotofos (243) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diciclanil (244) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dieldrin (1070) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dietil 5–metilpirazol–3–il-fosfato (nombre del IUPAC) (1076) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diflubenzuron (250) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dilor (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimeflutrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimefox (1081) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetan (1085) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetoato (262) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetrina (1083) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetilvinfos (265) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetilan

(1086) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinex (1089) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinex–diclexina (1089) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinoprop (1093) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinosam (1094) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinoseb (1095) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dinotefuran (271) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diofenolan (1099) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dioxabenzofos (1100) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dioxacarb (1101) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dioxation (1102) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, disulfoton (278) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diticrofos (1108) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DNOC (282) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DSP (1115) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ecdisterona (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, EI 1642 (código de desarrollo) (1118) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, emamectina (291) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benzoato de emamectina (291) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, EMPC (1120) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, empentrina (292) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endosulfan (294) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endotion (1121) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, endrina (1122) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, EPBP (1123) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, EPN (297) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, epofenonano (1124) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, esfenvalerato (302) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etafos (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etiofencarb (308) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etion (309) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etiprol (310) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etoato–metilo (1134) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etoprofos (312) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formiato de etilo (nombre del IUPAC) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etil–DDD (nombre alternativo) (1056) +

COMPUESTO DE FÓRMULA I, dibromuro de etileno (316) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dicloruro de etileno (nombre químico) (1136) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, óxido de etileno [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etofenprox (319) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, etrimfos (1142) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, EXD (1143) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, famfur (323) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenamifos (326) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenazaflor (1147) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenclorfos (1148) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenetacarb (1149) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenflutrina (1150) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenitrotion (335) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenobucarb (336) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenoxacrim (1153) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenoxicarb (340) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpiritrina (1155) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpropatrina (342) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpirad (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fensulfotion (1158) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fention (346) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fention–etilo [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenvalerato (349) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fipronil (354) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flonicamida (358) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flubendiamida (Nº de Reg. CAS.: 272451–65–7) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flucofuron (1168) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flucicloxuron (366) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flucitrinato (367) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluenetilo (1169) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flufenerim [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flufenoxuron (370) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flufenprox (1171) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flumetrina (372) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluvalinato (1184) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fonofos (1191) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formetanato (405) + COMPUESTO DE

FÓRMULA I, clorhidrato de formetanato (405) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formotion (1192) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, formparanato (1193) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosmetilan (1194) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fospirato (1195) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fostiazato (408) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fostietan (1196) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, furatiocarb (412) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, furetrina (1200) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, gamma–cihalotrina (197) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, gamma–HCH (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, guazatina (422) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetatos de guazatina (422) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, GY–81 (código de desarrollo) (423) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, halfenprox (424) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, halofenozida (425) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, HCH (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, HEOD (1070) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, heptaclor (1211) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, heptenofos (432) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, heterofos [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hexaflumuron (439) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, HHDN (864) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hidrametilnon (443) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianuro de hidrógeno (444) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hidropreno (445) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hiquincarb (1223) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, imidacloprid (458) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, imiprotrina (460) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, indoxacarb (465) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, yodometano (nombre del IUPAC) (542) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, IPSP (1229) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isazofos (1231) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isobenzan (1232) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isocarbofos (nombre alternativo) (473) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isodrin (1235) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isofenfos (1236) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isolano (1237) +

COMPUESTO DE FÓRMULA I, isoprocarb (472) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isopropil *O*–(metoxiaminotiofosforil)salicilato (nombre del IUPAC) (473) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isoprotiolano (474) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isotioato (1244) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isoxation (480) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, jasmolina I (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, jasmolina II (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, jodfenfos (1248) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hormona juvenil I (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hormona juvenil II (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hormona juvenil III (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, kelevan (1249) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, kinopreno (484) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lambda–cihalotrina (198) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenato de plomo [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lepimectina (CCN) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, leptofos (1250) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lindano (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lirimfos (1251) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lufenuron (490) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, litidation (1253) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *m*–cumenil metilcarbamato (nombre del IUPAC) (1014) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfuro de magnesio (nombre del IUPAC) (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, malation (492) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, malonoben (1254) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mazidox (1255) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mecarbam (502) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mecarfon (1258) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, menazon (1260) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mefosfolan (1261) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloruro mercuroso (513) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mesulfenfos (1263) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metaflumizona (CCN) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metam (519) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

metam–potasio (nombre alternativo) (519) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metam–sodio (519) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metacrifos (1266) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metamidofos (527) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluoruro de metansulfonilo (nombre del IUPAC/Chemical Abstracts) (1268) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metidation (529) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metiocarb (530) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metocrotofos (1273) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metomil (531) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metopreno (532) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metoquin–butilo (1276) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metotrina (nombre alternativo) (533) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metoxiclor (534) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metoxifenocida (535) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromuro de metilo (537) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isotiocianato de metilo (543) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metilcloroform (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloruro de metileno [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metoflutrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metolcarb (550) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metoxadiazona (1288) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mevinfos (556) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mexacarbato (1290) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, milbemectina (557) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxima de milbemicina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mipafox (1293) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mirex (1294) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, monocrotofos (561) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, morfotion (1300) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, naftalofos (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, naled (567) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, naftaleno (nombre del IUPAC/Chemical Abstracts) (1303) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NC–170 (código de desarrollo) (1306) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NC–184

(código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nicotina (578) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfato de nicotina (578) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nifluridide (1309) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nitenpiram (579) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nitiazina (1311) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nitrilacarb (1313) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, complejo de nitrilacarb 1:1 cloruro de zinc (1313) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NNI–0101 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NNI–0250 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, nornicotina (nombre tradicional) (1319) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, novaluron (585) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, noviflumuron (586) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *O*–5–dicloro–4–yodofenil *O*–etil etilfosfonotioato (nombre del IUPAC) (1057) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *O,O*–dietil *O*–4–metil–2–oxo–2*H*–cromen–7–il fosforotioato (nombre del IUPAC) (1074) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *O,O*–dietil *O*–6–metil–2–propilpirimidin–4–il-fosforotioato (nombre del IUPAC) (1075) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, *O,O,O',O'*–tetrapropil-ditiopirofosfato (nombre del IUPAC) (1424) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ácido oleico (nombre del IUPAC) (593) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ometoato (594) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxamilo (602) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxidemeton–metilo (609) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxideprofos (1324) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxidisulfoton (1325) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pp'–DDT (219) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, para–diclorobenceno [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, paration (615) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, paration–metilo (616) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, penfluron (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pentaclorofenol (623) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, laurato de pentaclorofenilo (nombre del IUPAC) (623) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, permetrina (626) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aceites de petróleo (nombre

alternativo) (628) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, PH 60–38 (código de desarrollo) (1328) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenkapton (1330) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenotrina (630) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fentoato (631) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, forato (636) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosalona (637) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfolan (1338) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosmet (638) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosniclor (1339) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfamidon (639) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfina (nombre del IUPAC) (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, foxim (642) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, foxim–metilo (1340) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimetafos (1344) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimicarb (651) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimifos–etilo (1345) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimifos–metilo (652) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isómeros de policlorodiciclopentadieno (nombre del IUPAC) (1346) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenita potásica [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiocianato potásico [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, praletrina (655) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, precoceno I (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, precoceno II (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, precoceno III (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, primidofos (1349) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, profenofos (662) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, proflutrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, promacil (1354) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, promecarb (1355) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, propafos (1356) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, propetamfos (673) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, propoxur (678) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, protidation (1360) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, protiofos (686) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, protoato (1362)

+ COMPUESTO DE FÓRMULA I, protrifenbute [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pimetrozina (688) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piraclofos (689) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirazofos (693) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piresmetrina (1367) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piretrina I (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piretrina II (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piretrinas (696) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridaben (699) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridalil (700) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridafention (701) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimidifen (706) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirimitato (1370) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piriproxifen (708) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cuasia (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinalfos (711) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinalfos–metilo (1376) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinotion (1380) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quintiofos (1381) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, R–1492 (código de desarrollo) (1382) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, rafoxanida (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, resmetrina (719) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, rotenona (722) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, RU 15525 (código de desarrollo) (723) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, RU 25475 (código de desarrollo) (1386) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, riania (nombre alternativo) (1387) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, rianodina (nombre tradicional) (1387) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sabadilla (nombre alternativo) (725) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, schradan (1389) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sebufos (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SI–0009 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SI–0205 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SI–0404 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SI–0405 (código de

compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, silafluofen (728) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, SN 72129 (código de desarrollo) (1397) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenita sódica [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianuro sódico (444) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluoruro sódico (nombre del IUPAC/Chemical Abstracts) (1399) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, hexafluorsilicato sódico (1400) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pentaclorofenóxido de sodio (623) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, selenato sódico (nombre del IUPAC) (1401) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiocianato sódico [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sofamida (1402) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, spinosad (737) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, spiromesifen (739) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, spirotetrmat (CCN) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulcofuron (746) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulcofuron–sódico (746) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfluramida (750) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfotep (753) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluoruro de azufreílo (756) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulprofos (1408) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aceites de alquitrán (nombre alternativo) (758) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tau–fluvalinato (398) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tazimcarb (1412) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, TDE (1414) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tebufenocida (762) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tebufenpirad (763) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tebupirimfos (764) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, teflubenzuron (768) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, teflutrina (769) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, temefos (770) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, TEPP (1417) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, teraletrina (1418) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, terbam (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, terbufos (773) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetracloroetano [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetraclorvinfos (777) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetrametrina (787) + COMPUESTO DE

FÓRMULA I, teta–cipermetrina (204) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiacloprid (791) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiafenox (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiametoxam (792) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ticrofos (1428) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiocarboxima (1431) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiociclam (798) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiociclam hidrógeno oxalato (798) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiodicarb (799) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiofanox (800) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiometon (801) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tionazin (1434) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiosultap (803) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiosultap–sódico (803) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, turingiensina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tolfenpirad (809) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tralometrina (812) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, transflutrina (813) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, transpermetrina (1440) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triamifos (1441) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triazamato (818) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triazofos (820) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triazuron (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triclorfon (824) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triclormetafos–3 (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tricloronato (1452) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trifenofos (1455) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triflumuron (835) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimetacarb (840) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tripreno (1459) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, vamidotion (847) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, vaniliprol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, veratridina (nombre alternativo) (725) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, veratrina (nombre alternativo) (725) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, XMC (853) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, xililcarb (854) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, YI–5302 (código de compuesto) +

COMPUESTO DE FÓRMULA I, zeta–cipermetrina (205) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, zetametrina (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfuro de zinc (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, zolaprofos (1469) y ZXI 8901 (código de desarrollo) (858) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un molusquicida seleccionado del grupo de sustancias formado por óxido de bis(tributilestaño) (nombre del IUPAC) (913) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromoacetamida [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenato cálcico [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloetocarb (999) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetoarsenita de cobre [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfato de cobre (172) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fentina (347) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfato férrico (nombre del IUPAC) (352) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metaldehído (518) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metiocarb (530) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, niclosamida (576) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, niclosamida–olamina (576) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pentaclorofenol (623) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pentaclorofenóxido (623) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tazimcarb (1412) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiodicarb (799) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, óxido de tributilestaño (913) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trifenmorf (1454) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimetacarb (840) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetato de trifenilestaño (nombre del IUPAC) (347) e hidróxido de trifenilestaño (nombre del IUPAC) (347) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un nematicida seleccionado del grupo de sustancias formado por AKD–3088 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,2–dibromo–3–cloropropano (nombre del IUPAC/Chemical Abstracts) (1045) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,2–dicloropropano (IUPAC/ Chemical Abstracts name) (1062) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,2–dicloropropano con 1,3–dicloropropeno

(nombre del IUPAC) (1063) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,3–dicloropropeno (233) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 1,1-dióxido de 3,4–diclorotetrahidrotiofeno (nombre del IUPAC/Chemical Abstracts) (1065) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 3–(4–clorofenil)–5–metilrodanina (nombre del IUPAC) (980) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ácido 5–metil–6–tioxo–1,3,5–tiadiazinan–3–ilacético (nombre del IUPAC) (1286) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 6–isopentenilaminopurina (nombre alternativo) (210) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, abamectina (1) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetoprol [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alanicarb (15) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldicarb (16) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, aldoxicarb (863) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, AZ 60541 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benclotiaz [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benomil (62) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butilpiridaben (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cadusafos (109) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbofuran (118) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, disulfuro de carbono (945) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbosulfan (119) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloropicrina (141) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorpirifos (145) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloetocarb (999) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, citoquininas (nombre alternativo) (210) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dazomet (216) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DBCP (1045) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, DCIP (218) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diamidafos (1044) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclofention (1051) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diclifos (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dimetoato (262) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, emamectina (291) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, benzoato de emamectina (291) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] +

COMPUESTO DE FÓRMULA I, etoprofos (312) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, dibromuro de etileno (316) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenamifos (326) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fenpirad (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fensulfotion (1158) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fostiazato (408) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fostietan (1196) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, furfural (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, GY–81 (código de desarrollo) (423) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, heterofos [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, yodometano (nombre del IUPAC) (542) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isamidofos (1230) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isazofos (1231) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, quinetina (nombre alternativo) (210) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, mecarfon (1258) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metam (519) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metam–potásico (nombre alternativo) (519) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metam–sódico (519) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromuro de metilo (537) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isotiocianato de metilo (543) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxima de milbemicina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, moxidectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, composición de *Myrothecium verrucaria* (nombre alternativo) (565) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, NC–184 (código de compuesto) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxamil (602) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, forato (636) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfamidon (639) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfocarb [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sebufos (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, spinosad (737) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, terbam (nombre alternativo) + COMPUESTO DE

FÓRMULA I, terbufos (773) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tetraclorotiofeno (nombre del IUPAC/ Chemical Abstracts) (1422) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiafenox (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tionazin (1434) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triazofos (820) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, triazuron (nombre alternativo) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, xilenoles [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, YI–5302 (código de compuesto) y zeatina (nombre alternativo) (210) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un inhibidor de la nitrificación seleccionado del grupo de sustancias formado por etilxantato de potasio [CCN] y nitrapirina (580) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un activador vegetal seleccionado del grupo de sustancias formado por acibenzolar (6) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acibenzolar–*S*–metilo (6) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, probenazol (658) y extracto de *Reynoutria sachalinensis* (nombre alternativo) (720) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un rodenticida seleccionado del grupo de sustancias formado por 2–isovalerilindan–1,3–diona (nombre del IUPAC) (1246) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, 4–(quinoxalin–2–ilamino)bencensulfonamida (nombre del IUPAC) (748) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, alfa–clorohidrina [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfuro de aluminio (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, antu (880) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, óxido arsenoso (882) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, carbonato de bario (891) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bistiosemi (912) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, brodifacoum (89) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromadiolona (91) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, brometalin (92) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianuro de calcio (444) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloralosa (127) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorofacinona (140) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, colecalciferol (nombre alternativo) (850) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

cumaclor (1004) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cumafurilo (1005) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cumatetralilo (175) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, crimidina (1009) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, difenacoum (246) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, difetialona (249) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, difacinona (273) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, ergocalciferol (301) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flocumafen (357) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluoracetamida (379) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, flupropadina (1183) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, clorhidrato de flupropadina (1183) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, gamma–HCH (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, HCH (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianuro de hidrógeno (444) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, yodometano (nombre del IUPAC) (542) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, lindano (430) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfuro de magnesio (nombre del IUPAC) (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, bromuro de metilo (537) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, norbormide (1318) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosacetim (1336) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fosfina (nombre del IUPAC) (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fósforo [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pindona (1341) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenita potásica [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, pirinuron (1371) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, scilliroside (1390) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, arsenita sódica [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cianuro sódico (444) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, fluoracetato sódico (735) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, estricnina (745) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sulfato de talio [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, warfarina (851) y fosfuro de zinc (640) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un sinergista seleccionado del grupo de sustancias formado por 2–(2–butoxietoxi)etil-piperonilato (nombre del IUPAC) (934) + COMPUESTO DE

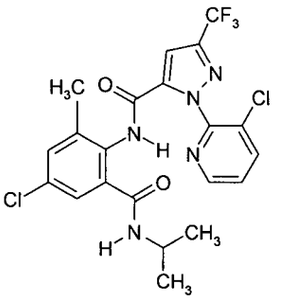
FÓRMULA I, 5–(1,3–benzodioxol–5–il)–3–hexilciclohex–2–enona (nombre del IUPAC) (903) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, farnesol con nerolidol (nombre alternativo) (324) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, MB–599 (código de desarrollo) (498) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, MGK 264 (código de desarrollo) (296) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, butóxido de piperonilo (649) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piprotal (1343) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, isómero de propilo (1358) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, S421 (código de desarrollo) (724) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sesamex (1393) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, sesasmolina (1394) y sulfóxido (1406) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un repelente de animales seleccionado del grupo de sustancias formado por antraquinona (32) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, cloralosa (127) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, naftenato de cobre [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I, oxicloruro de cobre (171) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diazinon (227) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, diciclopentadieno (nombre químico) (1069) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, guazatina (422) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, acetatos de guazatina (422) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, metiocarb (530) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, piridin–4–amina (nombre del IUPAC) (23) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, tiram (804) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, trimetacarb (840) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, naftenato de zinc [CCN] y ziram (856) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un virucida seleccionado del grupo de sustancias formado por imanin (nombre alternativo) [CCN] y ribavirina (nombre alternativo) [CCN] + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

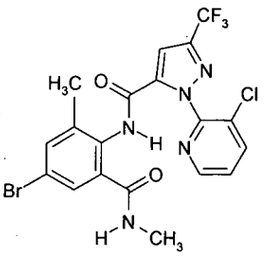
un protector de heridas seleccionado del grupo de sustancias formado por óxido mercúrico (512) + COMPUESTO DE FÓRMULA I, octilinona (590) y tiofanato–metilo (802) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

un insecticida seleccionado del grupo formado por el compuesto de la fórmula A–1



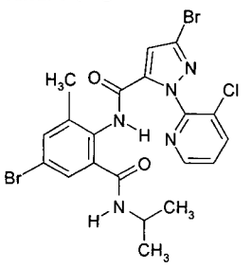
(A–1) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A–2

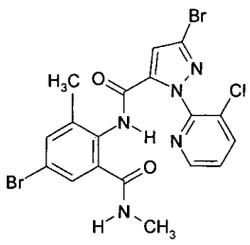


(A–2) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

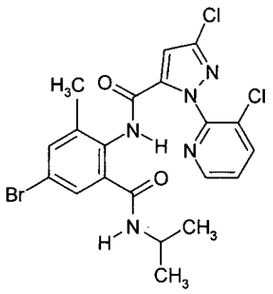
la fórmula A–3



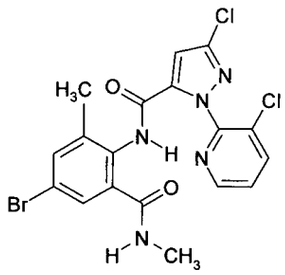
(A–3) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A–4  (A–4) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

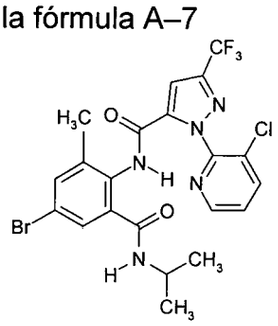
la fórmula A–5



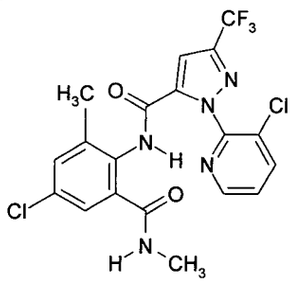
(A–5) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A–6  (A–6) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

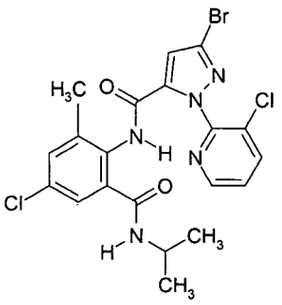
la fórmula A–7



(A–7) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

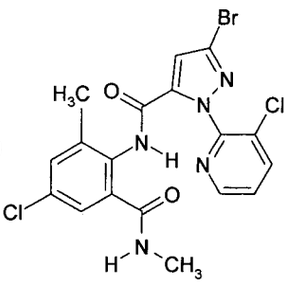
la fórmula A–8  (A–8) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A–9



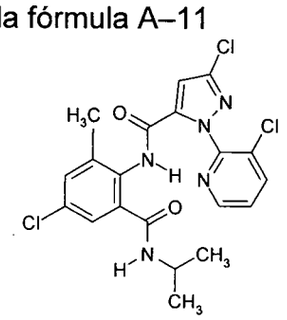
(A–9) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A–10



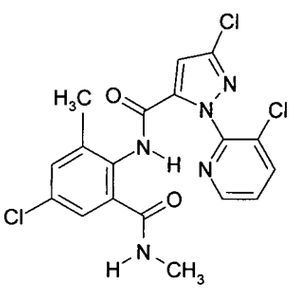
(A–10) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A–11

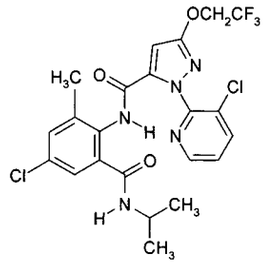


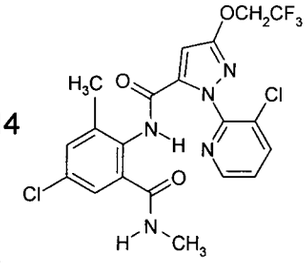
(A–11) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

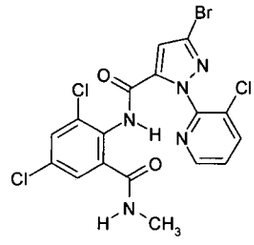
la fórmula A–12

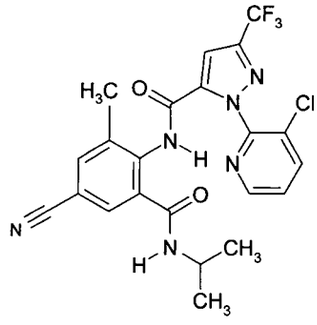


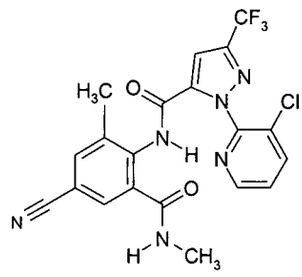
(A–12) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A–13  (A–13) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A–14  (A–14) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

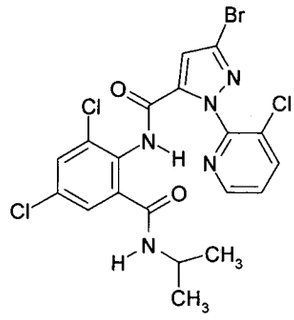
la fórmula A–15  (A–15) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A–16  (A–16) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,



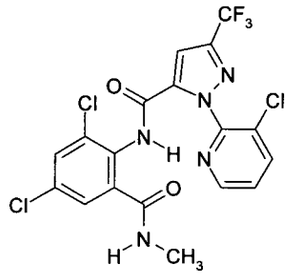
(A–17) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A–17

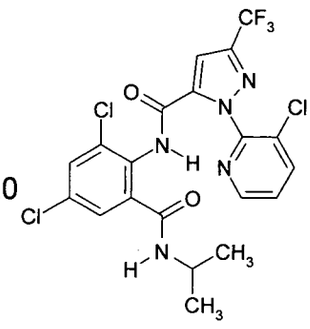


la fórmula A–18 (A–18) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A–19

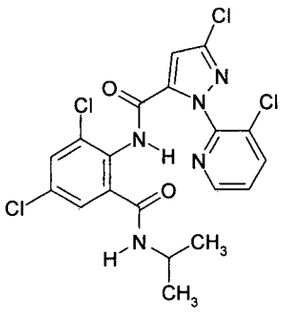


(A–19) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,



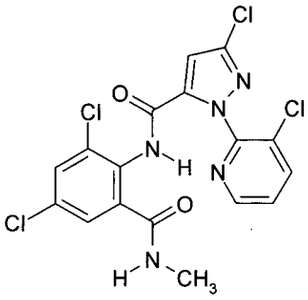
la fórmula A–20 (A–20) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

5

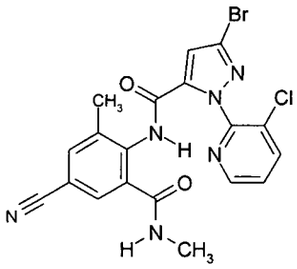


(A–21) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

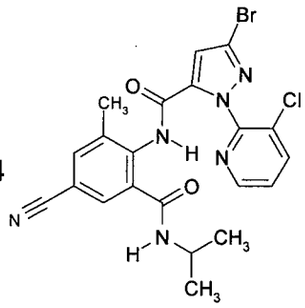
la fórmula A–21

la fórmula A–22  (A–22) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

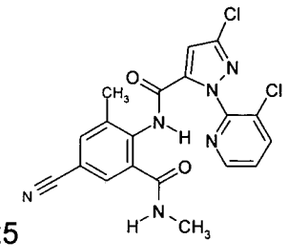
la fórmula A–23



(A–23) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

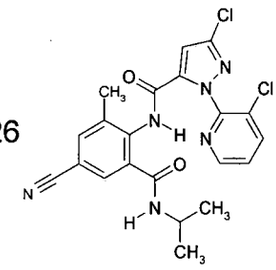
la fórmula A–24  (A–24) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

5



(A–25) + COMPUESTO DE FÓRMULA I,

la fórmula A–25

y la fórmula A–26  (A–26) + COMPUESTO DE FÓRMULA I.

Las referencias entre corchetes detrás de los ingredientes activos, por ej. *[3878–19–1]* hacen referencia al número de Registro del Chemical Abstracts. Los compuestos de la fórmula A–1 a A–26 son descritos en WO 03/015518 o en WO 04/067528. Los socios del mezclado antes descritos son conocidos. Cuando los ingredientes activos están incluidos en "The Pesticide Manual" ("El Manual de Pesticidas") [The Pesticide Manual – A World Compendium; Décimotercera Edición; Editor: C. D. S. TomLin; The British Crop Protection Council], son descritos en dicho documento bajo el número de entrada proporcionado entre paréntesis en lo que antecede para el compuesto particular; por ejemplo, el compuesto "abamectina" es descrito bajo el número de entrada (1). Cuando se agrega "[CCN]" en lo que antecede al compuesto en particular, el compuesto en cuestión está incluido en el "Compendium of Pesticide Common Names" ("Compendio de Nombres Comunes de Pesticidas"), al cual puede accederse en Internet [A. Wood; Compendium of Pesticide Common Names, Copyright © 1995–2004]; por ejemplo, el compuesto "acetoprol" es descrito bajo la dirección de Internet http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.htmL.

La mayoría de los ingredientes activos antes descritos son nombrados en lo que antecede por un llamado "nombre común", el "nombre común ISO" relevante u otro "nombre común" que se esté utilizando en casos individuales. Si la designación no es un "nombre común", se brinda la naturaleza de la designación utilizada en su lugar entre paréntesis para el compuesto en particular;

en ese caso, el nombre del IUPAC, el nombre de IUPAC/Chemical Abstracts, un "nombre químico", un "nombre tradicional", un "nombre de compuesto" o "un código de desarrollo" se utiliza o, en caso de que ninguna de estas designaciones sea utilizada o en el caso de que tampoco se utilice un "nombre común", se emplea un "nombre alternativo". "Nº de Reg. CAS" significa el Número de Registro de Chemical Abstracts.

Los ejemplos de compuestos fungicidas los cuales pueden incluirse en la composición de la invención son (*E*)–*N*–metil–2–[2–(2,5–dimetilfenoximetil)fenil]–2–metoxi–iminoacetamida (SSF–129), 4–bromo–2–ciano–*N*,*N*–dimetil–6–trifluormetilbencimidazol–1–sulfonamida, α–[*N*–(3–cloro–2,6–xilil)–2–metoxiacetamido]–γ–butirolactona, 4–cloro–2–ciano–*N*,*N*–dimetil–5–*p*–tolilimidazol–1–sulfonamida (IKF–916, ciamidazosulfamida),

3–5–dicloro–*N*–(3–cloro–1–etil–1–metil–2–oxopropil)–4–metilbenzamida (RH–7281, zoxamida), *N*–alil–4,5,–dimetil–2–trimetilsililtiofen–3–carboxamida (MON65500), *N*–(1–ciano–1,2–dimetilpropil)–2–(2,4–diclorofenoxi)propionamida (AC382042), *N*–(2–metoxi–5–piridil)–ciclopropancarboxamida, acibenzolar, alanicarb, aldimorf, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxil, benomil, biloxazol, bitertanol, blasticidina S, bromuconazol, bupirimato, captafol, captan, carbendazim, clorhidrato de carbendazim, carboxin, carpropamida, carvona, CGA41396, CGA41397, quinometionato, clorotalonil, clorozolinato, clozilacon, compuestos que contienen cobre tales como oxicloruro de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre y mezcla Bordeaux, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, debacarb, 1,1'–dióxido de di–2–piridildisulfuro, diclofluanida, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat, diflumetorim, *O*,*O*–di–*iso*–propil–*S*–bencil-tiofosfato, dimefluazol, dimetconazol, dimetomorf, dimetirimol, diniconazol, dinocap, ditianon, cloruro de dodecil dimetil amonio, dodemorf, dodina, doguadina, edifenfos, epoxiconazol, etirimol, etil(*Z*)–*N*–

bencil–*N*([metil(metil–tioetilidenaminooxicarbonil)amino]tio)–β–alaninato, etridiazol, famoxadona, fenamidona (RPA407213), fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida (KBR2738), fenpiclonil, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluorimida, fluquinconazol, flusilazol, flutolanil, flutriafol, folpet, fuberidazol, furalaxil, furametpir, guazatina, hexaconazol, hidroxiisoxazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb (SZX0722), isopropanil butil carbamato, isoprotiolano, kasugamicina, kresoxim–metilo, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepronil, metalaxil, metconazol, metiram, metiram–zinc, metominostrobina, miclobutanil, neoasozin, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal–*iso*propilo, nuarimol, ofurace, compuestos de organomercurio, oxadixil, oxasulfuron, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxin, pefurazoato, penconazol, pencicuron, óxido de fenazina, fosetil–Al, ácidos de fósforo, ftalida, picoxistrobina (ZA1963), polioxina D, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, ácido propiónico, pirazofos, pirifenox, pirimetanil, piroquilon, piroxifur, pirrolnitrina, compuestos de amonio cuaternario, quinometionato, quinoxifen, quintoceno, sipconazol (F–155), pentaclorofenato de sodio, espiroxamina, estreptomicina, azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnaceno, tetraconazol, tiabendazol, tifluzamida, 2–(tiocianometiltio)benzotiazol, tiofanato–metilo, tiram, timibenconazol, tolclofos–metilo, tolilfluanida, triadimefon, triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina, triforina, triflumizol, triticonazol, validamicina A, vapam, vinclozolin, zineb y ziram.

Los compuestos de fórmula I pueden mezclarse con tierra, turba u otro medio de echado de raíces para la protección de plantas contra enfermedades causadas por hongos transportados en la semilla, la tierra o en las hojas.

Los ejemplos de sinergistas adecuados para utilizar en las composiciones incluyen butóxido de piperonilo, sesamex, safroxan e imidazol de dodecilo.

Los compuestos de fórmula I de acuerdo con la invención también pueden utilizarse en combinación con uno o más otros herbicidas. En particular, las siguientes mezclas del compuesto de fórmula I, preferentemente seleccionadas de una de las siguientes Tablas 1 a 22 son importantes:

compuesto de fórmula I + acetoclor, compuesto de fórmula I + acifluorfen, compuesto de fórmula I + acifluorfen–sódico, compuesto de fórmula I + aclonifen, compuesto de fórmula I + acroleína, compuesto de fórmula I + alaclor, compuesto de fórmula I + aloxidim, compuesto de fórmula I + alcohol alílico, compuesto de fórmula I + ametrin, compuesto de fórmula I + amicarbazona, compuesto de fórmula I + amidosulfuron, compuesto de fórmula I + aminopiralid, compuesto de fórmula I + amitrol, compuesto de fórmula I + sulfamato amónico, compuesto de fórmula I + anilofos, compuesto de fórmula I + asulam, compuesto de fórmula I + atraton, compuesto de fórmula I + atrazina, compuesto de fórmula I + azimsulfuron, compuesto de fórmula I + BCPC, compuesto de fórmula I + beflubutamida, compuesto de fórmula I + benazolin, compuesto de fórmula I + benfluralin, compuesto de fórmula I + benfuresato, compuesto de fórmula I + bensulfuron, compuesto de fórmula I + bensulfuron–metilo, compuesto de fórmula I + bensulida, compuesto de fórmula I + bentazona, compuesto de fórmula I + benzfendizona, compuesto de fórmula I + benzobiciclon, compuesto de fórmula I + benzofenap, compuesto de fórmula I + bifenox, compuesto de fórmula I + bilanafos, compuesto de fórmula I + bispiribac, compuesto de fórmula I + bispiribac–sódico, compuesto de fórmula I + borax, compuesto de fórmula I + bromacil, compuesto de fórmula I + bromobutida, compuesto de fórmula I + bromoxinil, compuesto de fórmula I + butaclor, compuesto de fórmula I + butafenacil, compuesto de fórmula I + butamifos, compuesto de fórmula I +

butralina, compuesto de fórmula I + butroxidim, compuesto de fórmula I + butilato, compuesto de fórmula I + ácido cacodílico, compuesto de fórmula I + clorato cálcico, compuesto de fórmula I + cafenstrol, compuesto de fórmula I + carbetamida, compuesto de fórmula I + carfentrazona, compuesto de fórmula I + carfentrazona–etilo, compuesto de fórmula I + CDEA, compuesto de fórmula I + CEPC, compuesto de fórmula I + clorflurenol, compuesto de fórmula I + clorflurenol–metilo, compuesto de fórmula I + cloridazon, compuesto de fórmula I + clorimuron, compuesto de fórmula I + clorimuron–etilo, compuesto de fórmula I + ácido cloroacético, compuesto de fórmula I + clorotoluron, compuesto de fórmula I + clorprofam, compuesto de fórmula I + clorsulfuron, compuesto de fórmula I + clortal, compuesto de fórmula I + clortal–dimetilo, compuesto de fórmula I + cinidon–etilo, compuesto de fórmula I + cinmetilina, compuesto de fórmula I + cinosulfuron, compuesto de fórmula I + cisanilida, compuesto de fórmula I + cletodim, compuesto de fórmula I + clodinafop, compuesto de fórmula I + clodinafop–propargilo, compuesto de fórmula I + clomazona, compuesto de fórmula I + clomeprop, compuesto de fórmula I + clopiralid, compuesto de fórmula I + cloransulam, compuesto de fórmula I + cloransulam–metilo, compuesto de fórmula I + CMA, compuesto de fórmula I + 4–CPB, compuesto de fórmula I + CPMF, compuesto de fórmula I + 4–CPP, compuesto de fórmula I + CPPC, compuesto de fórmula I + cresol, compuesto de fórmula I + cumiluron, compuesto de fórmula I + cianamida, compuesto de fórmula I + cianacina, compuesto de fórmula I + cicloato, compuesto de fórmula I + ciclosulfamuron, compuesto de fórmula I + cicloxidim, compuesto de fórmula I + cihalofop, compuesto de fórmula I + cihalofop–butilo, compuesto de fórmula I + 2,4–D, compuesto de fórmula I + 3,4–DA, compuesto de fórmula I + daimuron, compuesto de fórmula I + dalapon, compuesto de fórmula I + dazomet, compuesto de fórmula I + 2,4–DB, compuesto de fórmula I + 3,4–DB, compuesto de fórmula I + 2,4–DEB, compuesto de fórmula

I + desmedifam, compuesto de fórmula I + dicamba, compuesto de fórmula I + diclobenil, compuesto de fórmula I + orto–diclorobenceno, compuesto de fórmula I + para–diclorobenceno, compuesto de fórmula I + diclorprop, compuesto de fórmula I + diclorprop–P, compuesto de fórmula I + diclofop, compuesto de fórmula I + diclofop–metilo, compuesto de fórmula I + diclosulam, compuesto de fórmula I + difenzoquat, compuesto de fórmula I + metilsulfato de difenzoquat, compuesto de fórmula I + diflufenican, compuesto de fórmula I + diflufenzopir, compuesto de fórmula I + dimefuron, compuesto de fórmula I + dimepiperato, compuesto de fórmula I + dimetaclor, compuesto de fórmula I + dimetametrina, compuesto de fórmula I + dimetenamida, compuesto de fórmula I + dimetenamida–P, compuesto de fórmula I + dimetipin, compuesto de fórmula I + ácido dimetilarsínico, compuesto de fórmula I + dinitramina, compuesto de fórmula I + dinoterb, compuesto de fórmula I + difenamida, compuesto de fórmula I + diquat, compuesto de fórmula I + dibromuro de diquat, compuesto de fórmula I + ditiopir, compuesto de fórmula I + diuron, compuesto de fórmula I + DNOC, compuesto de fórmula I + 3,4–DP, compuesto de fórmula I + DSMA, compuesto de fórmula I + EBEP, compuesto de fórmula I + endotal, compuesto de fórmula I + EPTC, compuesto de fórmula I + esprocarb, compuesto de fórmula I + etalfluralina, compuesto de fórmula I + etametsulfuron, compuesto de fórmula I + ethametsulfuron–metilo, compuesto de fórmula I + etofumesato, compuesto de fórmula I + etoxifen, compuesto de fórmula I + etoxisulfuron, compuesto de fórmula I + etobenzanida, compuesto de fórmula I + fenoxaprop–P, compuesto de fórmula I + fenoxaprop–P–etilo, compuesto de fórmula I + fentrazamida, compuesto de fórmula I + sulfato ferroso, compuesto de fórmula I + flamprop–M, compuesto de fórmula I + flazasulfuron, compuesto de fórmula I + florasulam, compuesto de fórmula I + fluazifop, compuesto de fórmula I + fluazifop–butilo, compuesto de fórmula I + fluazifop–P, compuesto de fórmula I + fluazifop–P–

butilo, compuesto de fórmula I + flucarbazona, compuesto de fórmula I + flucarbazona–sódica, compuesto de fórmula I + flucetosulfuron, compuesto de fórmula I + flucloralina, compuesto de fórmula I + flufenacet, compuesto de fórmula I + flufenpir, compuesto de fórmula I + flufenpir–etilo, compuesto de fórmula I + flumetsulam, compuesto de fórmula I + flumiclorac, compuesto de fórmula I + flumiclorac–pentilo, compuesto de fórmula I + flumioxacina, compuesto de fórmula I + fluometuron, compuesto de fórmula I + fluorglicofen, compuesto de fórmula I + fluorglicofen–etilo, compuesto de fórmula I + flupropanato, compuesto de fórmula I + flupirsulfuron, compuesto de fórmula I + flupirsulfuron–metil–sódico, compuesto de fórmula I + flurenol, compuesto de fórmula I + fluridona, compuesto de fórmula I + flurocloridona, compuesto de fórmula I + fluroxipir, compuesto de fórmula I + flurtamona, compuesto de fórmula I + flutiacet, compuesto de fórmula I + flutiacet–metilo, compuesto de fórmula I + fomesafen, compuesto de fórmula I + foramsulfuron, compuesto de fórmula I + fosamina, compuesto de fórmula I + glufosinato, compuesto de fórmula I + glufosinato–amónico, compuesto de fórmula I + glifosato, compuesto de fórmula I + halosulfuron, compuesto de fórmula I + halosulfuron–metilo, compuesto de fórmula I + haloxifop, compuesto de fórmula I + haloxifop–P, compuesto de fórmula I + HC–252, compuesto de fórmula I + hexazinona, compuesto de fórmula I + imazametabenz, compuesto de fórmula I + imazametabenz–metilo, compuesto de fórmula I + imazamox, compuesto de fórmula I + imazapic, compuesto de fórmula I + imazapir, compuesto de fórmula I + imazaquin, compuesto de fórmula I + imazetapir, compuesto de fórmula I + imazosulfuron, compuesto de fórmula I + indanofan, compuesto de fórmula I + yodometano, compuesto de fórmula I + yodosulfuron, compuesto de fórmula I + yodosulfuron–metil–sódico, compuesto de fórmula I + ioxinil, compuesto de fórmula I + isoproturon, compuesto de fórmula I + isouron, compuesto de fórmula I + isoxaben, compuesto de fórmula I + isoxaclortol, compuesto de fórmula I +

isoxaflutol, compuesto de fórmula I + karbutilato, compuesto de fórmula I + lactofen, compuesto de fórmula I + lenacil, compuesto de fórmula I + linuron, compuesto de fórmula I + MAA, compuesto de fórmula I + MAMA, compuesto de fórmula I + MCPA, compuesto de fórmula I + MCPA–tioetilo, compuesto de fórmula I + MCPB, compuesto de fórmula I + mecoprop, compuesto de fórmula I + mecoprop–P, compuesto de fórmula I + mefenacet, compuesto de fórmula I + mefluidide, compuesto de fórmula I + mesosulfuron, compuesto de fórmula I + mesosulfuron–metilo, compuesto de fórmula I + mesotriona, compuesto de fórmula I + metam, compuesto de fórmula I + metamifop, compuesto de fórmula I + metamitron, compuesto de fórmula I + metazaclor, compuesto de fórmula I + metabenztiazuron, compuesto de fórmula I + ácido metilarsónico, compuesto de fórmula I + metildimron, compuesto de fórmula I + isotiocianato de metilo, compuesto de fórmula I + metobenzuron, compuesto de fórmula I + metolaclor, compuesto de fórmula I + S–metolaclor, compuesto de fórmula I + metosulam, compuesto de fórmula I + metoxuron, compuesto de fórmula I + metribuzin, compuesto de fórmula I + metsulfuron, compuesto de fórmula I + metsulfuron–metilo, compuesto de fórmula I + MK–616, compuesto de fórmula I + molinato, compuesto de fórmula I + monolinuron, compuesto de fórmula I + MSMA, compuesto de fórmula I + naproanilida, compuesto de fórmula I + napropamida, compuesto de fórmula I + naptalam, compuesto de fórmula I + neburon, compuesto de fórmula I + nicosulfuron, compuesto de fórmula I + ácido nonanoico, compuesto de fórmula I + norflurazon, compuesto de fórmula I + ácido oleico (ácidos grasos), compuesto de fórmula I + orbencarb, compuesto de fórmula I + ortosulfamuron, compuesto de fórmula I + orizalina, compuesto de fórmula I + oxadiargilo, compuesto de fórmula I + oxadiazon, compuesto de fórmula I + oxasulfuron, compuesto de fórmula I + oxaziclomefona, compuesto de fórmula I + oxifluorfen, compuesto de fórmula I + paraquat, compuesto de fórmula

I + dicloruro de paraquat, compuesto de fórmula I + pebulato, compuesto de fórmula I + pendimetalina, compuesto de fórmula I + penoxsulam, compuesto de fórmula I + pentaclorofenol, compuesto de fórmula I + pentanoclor, compuesto de fórmula I + pentoxazona, compuesto de fórmula I + petoxamida, compuesto de fórmula I + aceites de petróleo, compuesto de fórmula I + fenmedifam, compuesto de fórmula I + fenmedifam–etilo, compuesto de fórmula I + picloram, compuesto de fórmula I + picolinafen, compuesto de fórmula I + pinoxaden, compuesto de fórmula I + piperofos, compuesto de fórmula I + arsenita de potasio, compuesto de fórmula I + azida de potasio, compuesto de fórmula I + pretilaclor, compuesto de fórmula I + primisulfuron, compuesto de fórmula I + primisulfuron–metilo, compuesto de fórmula I + prodiamina, compuesto de fórmula I + profluazol, compuesto de fórmula I + profoxidim, compuesto de fórmula I + prometon, compuesto de fórmula I + prometrina, compuesto de fórmula I + propaclor, compuesto de fórmula I + propanil, compuesto de fórmula I + propaquizafop, compuesto de fórmula I + propazina, compuesto de fórmula I + profam, compuesto de fórmula I + propisoclor, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona, compuesto de fórmula I + propoxicarbazona–sódico, compuesto de fórmula I + propizamida, compuesto de fórmula I + prosulfocarb, compuesto de fórmula I + prosulfuron, compuesto de fórmula I + piraclonil, compuesto de fórmula I + piraflufen, compuesto de fórmula I + piraflufen–etilo, compuesto de fórmula I + pirazolinato, compuesto de fórmula I + pirazosulfuron, compuesto de fórmula I + pirazosulfuron–etilo, compuesto de fórmula I + pirazoxifen, compuesto de fórmula I + piribenzoxim, compuesto de fórmula I + piributicarb, compuesto de fórmula I + piridafol, compuesto de fórmula I + piridato, compuesto de fórmula I + piriftalida, compuesto de fórmula I + piriminobac, compuesto de fórmula I + piriminobac–metilo, compuesto de fórmula I + pirimisulfan, compuesto de fórmula I + piritiobac, compuesto de fórmula I +

piritiobac–sódico, compuesto de fórmula I + quinclorac, compuesto de fórmula I + quinmerac, compuesto de fórmula I + quinoclamina, compuesto de fórmula I + quizalofop, compuesto de fórmula I + quizalofop–P, compuesto de fórmula I + rimsulfuron, compuesto de fórmula I + setoxidim, compuesto de fórmula I + siduron, compuesto de fórmula I + simacina, compuesto de fórmula I + simetrina, compuesto de fórmula I + SMA, compuesto de fórmula I + arsenita sódica, compuesto de fórmula I + azida de sodio, compuesto de fórmula I + clorato de sodio, compuesto de fórmula I + sulcotriona, compuesto de fórmula I + sulfentrazona, compuesto de fórmula I + sulfometuron, compuesto de fórmula I + sulfometuron–metilo, compuesto de fórmula I + sulfosato, compuesto de fórmula I + sulfosulfuron, compuesto de fórmula I + ácido sulfúrico, compuesto de fórmula I + aceites de alquitrán, compuesto de fórmula I + 2,3,6–TBA, compuesto de fórmula I + TCA, compuesto de fórmula I + TCA–sódico, compuesto de fórmula I + tebutiuron, compuesto de fórmula I + tepraloxidim, compuesto de fórmula I + terbacil, compuesto de fórmula I + terbumeton, compuesto de fórmula I + terbutilazina, compuesto de fórmula I + terbutrina, compuesto de fórmula I + tenilclor, compuesto de fórmula I + tiazopir, compuesto de fórmula I + tifensulfuron, compuesto de fórmula I + tifensulfuron–metilo, compuesto de fórmula I + tiobencarb, compuesto de fórmula I + tiocarbazil, compuesto de fórmula I + topramezona, compuesto de fórmula I + tralcoxidim, compuesto de fórmula I + tri–alato, compuesto de fórmula I + triasulfuron, compuesto de fórmula I + triaziflam, compuesto de fórmula I + tribenuron, compuesto de fórmula I + tribenuron–metilo, compuesto de fórmula I + tricamba, compuesto de fórmula I + triclopir, compuesto de fórmula I + trietazina, compuesto de fórmula I + trifloxisulfuron, compuesto de fórmula I + trifloxisulfuron–sódico, compuesto de fórmula I + trifluralina, compuesto de fórmula I + triflusulfuron, compuesto de fórmula I + triflusulfuron–metilo, compuesto de fórmula I + trihidroxitriazina,

compuesto de fórmula I + tritosulfuron, compuesto de fórmula I + éster etílico del ácido [3–[2–cloro–4–fluor–5–(1–metil–6–trifluormetil–2,4–dioxo–1,2,3,4–tetrahidropirimidin–3–il)fenoxi]–2–piridiloxi]acético (CAS RN 353292–31–6), compuesto de fórmula I + ácido 4–[(4,5–dihidro–3–metoxi–4–metil–5–oxo)–1H–1,2,4–triazol–1–ilcarbonilsulfamoil]–5–metiltiofen–3–carboxílico (BAY636), compuesto de fórmula I + BAY747 (CAS RN 335104–84–2), compuesto de fórmula I + topramezona (CAS RN 210631–68–8), compuesto de fórmula I + 4–hidroxi–3–[[2–[(2–metoxietoxi)metil]–6–(trifluormetil)–3–piridinil]carbonil]–biciclo[3.2.1]oct–3–en–2–ona (CAS RN 352010–68–5), y el compuesto de fórmula I + 4–hidroxi–3–[[2–(3–metoxipropil)–6–(difluormetil)–3–piridinil]carbonil]–biciclo[3.2.1]oct–3–en–2–ona.

Los socios del mezclado del compuesto de fórmula I también pueden estar en la forma de ésteres o sales, según lo mencionado, por ej. en The Pesticide Manual, 12th Edition (BCPC), 2000.

En la lista que aparece en lo que antecede el compuesto de la fórmula I es preferentemente un compuesto de las Tablas 1 a 22, y más preferentemente, un compuesto de las Tablas A a la F.

La relación de mezclado del compuesto de fórmula I al socio de mezclado es preferentemente entre 1: 100 y 1000:1.

Las mezclas pueden utilizarse, ventajosamente, en las formulaciones antes mencionadas (en cuyo caso “ingrediente activo” se refiere a la mezcla respectiva de compuesto de fórmula I con un socio del mezclado).

Algunas mezclas pueden comprender ingredientes activos los cuales tienen propiedades físicas, químicas o biológicas significativamente diferentes, de modo que no se presten fácilmente al mismo tipo de formulación convencional. En estas circunstancias, pueden prepararse otros tipos de formulación. Por ejemplo, cuando un ingrediente activo es un sólido insoluble en agua y el otro es un líquido

insoluble en agua, puede ser posible, no obstante, dispersar cada ingrediente activo en la misma fase acuosa continua dispersando el ingrediente activo sólido como una suspensión (utilizando una preparación análoga a aquella de un SC) aunque dispersando el ingrediente activo líquido como una emulsión (utilizando una preparación análoga a aquella de una EW). La composición resultante es una formulación en suspoemulsión (SE).

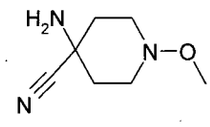
Las mezclas que comprenden un compuesto de fórmula I seleccionado de las Tablas 1 a 22 y uno o más ingredientes activos según lo descrito anteriormente pueden aplicarse, por ejemplo, en una forma de "mezcla lista" única, en una mezcla de rociado combinada compuesta por formulaciones separadas de los componentes de ingredientes activos únicos, tal como una "mezcla de tanque", y en un uso combinado de los ingredientes activos únicos cuando se aplican en forma consecutiva, es decir, uno después del otro con un período razonablemente corto, tal como de una pocas horas o días. El orden de aplicación de los compuestos de fórmula I seleccionados de las Tablas 1 a 22 y los ingredientes activos según lo descrito anteriormente no es esencial para llevar a cabo la presente invención.

La invención es ilustrada mediante los siguientes Ejemplos:

EJEMPLO 1

Ejemplo P1: Preparación de éster metílico de 3–(2,5–dimetil–fenil)–8–metoxi–2–oxo–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–4–ilo del ácido carbónico (compuesto A1)

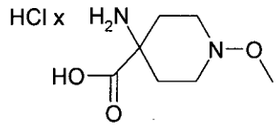
Etapa P1.1: 4–Amino–1–metoxi–piperidina–4–carbonitrilo



A 10g de N–metoxi–4–piperidona (Journal of Organic Chemistry (1961), 26, 1867–74) en 240ml de hidróxido de amonio (25% en agua) se agregaron 6,2g de cloruro amónico y 4,6g de cianuro sódico. Después de agitar durante 18 horas a 25°C la mezcla de reacción se diluyó con 200ml de agua y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico y se evaporó. Se obtuvieron 8,25g de 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carbonitrilo en forma de un aceite de color marrón claro, el cual se utilizó sin más purificación en la siguiente etapa.

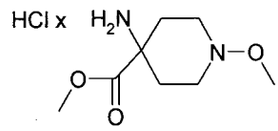
^{1}H–RMN ($CDCl_3$): δ 1,61–2,22 (señales amp, total 6H), 2,61–3,43 (señales amp., total 4H), 3,51 (s, 3H).

Etapa P1.2: Sal clorhidrato del ácido 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico



Una mezcla de 8,25g de 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carbonitrilo y 30ml de ácido clorhídrico 32% se calentó hasta 100°C. Después de 16 horas, la mezcla de reacción se evaporó. El residuo sólido se suspendió en etanol, se filtró y se secó para obtener 12,5g de ácido 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico como la sal clorhidrato.

Etapa P1.3: Sal clorhidrato del éster metílico del ácido 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico

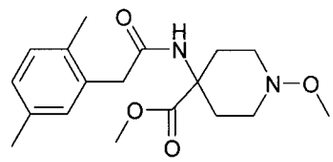


Se agregaron 25,7g de cloruro de tionilo a una temperatura de 0–10°C dentro de 40 minutos a una suspensión de 12,5g de ácido 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico en 100ml de metanol. Luego, la mezcla de reacción se calentó hasta 60°C durante 48h. Después de enfriar hasta 20°C, los sólidos se filtraron y el filtrado se evaporó para dar 13,2g de sal clorhidrato del éster metílico del ácido 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico en forma de un sólido cristalino marrón, pf: 198°C.

^{1}H–RMN ($CDCl_3$, base libre): δ 1,40–1,72 (señales amp., total 2H), 1,58 (s, 2H), 2,02–2,37 (señales amp., total 2H), 2,58–2,90 (señales amp., total 2H), 3,04–3,32 (señales amp., total 2H), 3,52 (s, 3H), 3,73 (s, 3H).

CL–EM (EI, ES+): 189 $(M+H)^+$ de la base libre.

Etapa P1.4: éster metílico del ácido 4–[2–(2,5–dimetil–fenil)–acetilamino]–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico



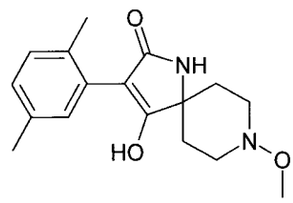
A 5,4g de carbonato potásico y 2g de clorhidrato del éster metílico del ácido 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico en 10ml de acetonitrilo se agregó 1,94g de (2,5–dimetil–fenil)–acetil-cloruro en 5ml de acetonitrilo a una temperatura de 0–5°C. Después de agitar durante 22 horas a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió sobre agua helada y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se secó sobre sulfato sódico, se filtró y evaporó para dar 2,13g de éster

metílico del ácido 4–[2–(2,5–dimetil–fenil)–acetilamino]–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico en forma de un sólido cristalino beige, pf: 91–93°C.

^{1}H–RMN ($CDCl_3$): δ 1,95–2,30 (señales amp., total 4H), 2,27 (s, 3H), 2,33 (s, 3H), 2,77–3,23 (señales amp., total 4H), 3,48 (s, 3H), 3,54 (s, 2H), 3,71 (s, 3H), 5,40 (br s, 1H), 7,02 (s, 1H), 7,04 (d, 1H), 7,11 (d, 1H).

LC–MS (EI, ES+): 335 $(M+H)^+$

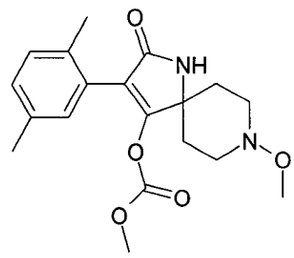
Etapa P1.5: 3–(2,5–dimetil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto C1)



A 0,82g de metilato sódico en 20ml de dimetilformamida se agregó una solución de éster metílico del ácido 4–[2–(2,5–dimetil–fenil)–acetilamino]–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico en 10ml de dimetilformamida a una temperatura de 60°C. Después de agitar durante 3 horas a 60°C, la mezcla de reacción se evaporó. El residuo se diluyó con 10ml de agua, se neutralizó con ácido clorhídrico al 10% y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se secó sobre sulfato sódico, se filtró y evaporó para dar 1,23g de 3–(2,5–dimetil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto C1) en forma de una resina de color marrón claro. Este material se trituró con éter dietílico/ hexano, se filtró y se secó para proporcionar un sólido, pf: 176–177°C.

LC–MS (EI, ES+): 303 $(M+H)^+$

Etapa P1.6: Éster metílico de 3–(2,5–dimetil–fenil)–8–metoxi–2–oxo–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–4–il-éster del ácido carbónico (compuesto A1)



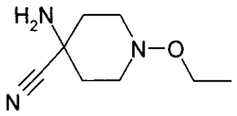
A una solución de 200mg de 3–(2,5–dimetil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona y 0,14ml de etil diisopropil amina en 2ml de clorobenceno se agregó una solución de 66mg de cloroformiato de metilo en 0,5ml de clorobenceno a 50°C. Después de agitar durante 1 hora a 50°C, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, se diluyó con 5 ml de clorobenceno y se lavó con hidróxido de sodio acuoso al 5% frío y agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico, se filtró y evaporó. El residuo se purificó mediante cromatografía flash sobre gel de sílice. Rendimiento: 120mg de éster metílico de 3–(2,5–dimetil–fenil)–8–metoxi–2–oxo–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–4–il-éster del ácido carbónico (compuesto del título A1). Este material se trituró con acetato de etilo / hexano, se filtró y se secó para dar un sólido, pf: 186–188°C.

^{1}H–RMN ($CDCl_3$): δ 1,73 (m, 2H), 2,21 (s, 3H), 2,24 (m, 2H), 2,30 (s, 3H), 2,52 (m, 2H), 3,46 (m, 2H), 3,56 (s amp., 3H), 3,63 (s, 3H), 6,78 (s amp., 1H), 6,98 (s, 1H), 7,05 (d, 1H), 7,11 (d, 1H).

CL–EM (EI, ES+): 361 $(M+H)^+$

Ejemplo P2: Preparación de 8–etoxi–2–oxo–3–(2,4,6–trimetil–fenil)–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–4–il éster del ácido 2,2–dimetil–propiónico (compuesto A54)

Etapa P2.1: 4–Amino–1–etoxi–piperidina–4–carbonitrilo

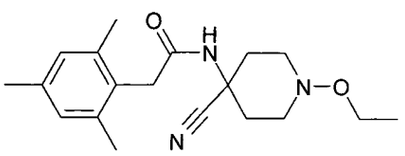


Se preparó 4–amino–1–etoxi–piperidina–4–carbonitrilo en forma similar a la síntesis de 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carbonitrilo (ejemplo de preparación P1, Etapa P1.1) comenzando a partir de N–etoxi–4–piperidona (Journal of Organic Chemistry (1961), 26, 1867–74).

^{1}H–RMN (d_6–DMSO, 88°C): δ 1,08 (t, 3H), 1,71 (m, 2H), 1,93 (m, 2H), 2,38 (s amp,, 2H), 2,67 (m, 2H), 3,09 (m, 2H), 3,63 (q, 2H).

CL–EM (EI, ES+): 170 $(M+H)^+$

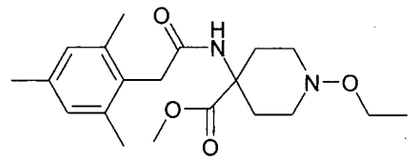
Etapa P2.2: N–(4–Ciano–1–etoxi–piperidin–4–il)–2–(2,4,6–trimetil–fenil)–acetamida



Se trataron 3,0 g de (2,4,6–trimetil–fenil)–acetil-cloruro y 10 g de carbonato de potasio en 90 ml de acetonitrilo a 0°C con una solución de 3,6 g de 4–amino–1–etoxi–piperidina–4–carbonitrilo en 30 ml de acetonitrilo. Después de agitar durante 18 horas a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió en 100 ml de agua helada y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con salmuera y se concentró. La cromatografía (heptano/acetato de etilo 5:1) proporcionó 4,5 g de N–(4–ciano–1–etoxi–piperidin–4–il)–2–(2,4,6–trimetil–fenil)–acetamida en forma de un sólido, pf: 194–195°C.

CL–EM (EI, ES+): 330 $(M+H)^+$

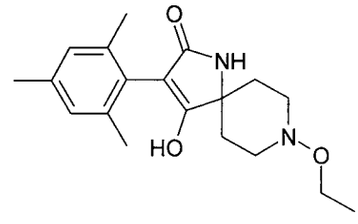
Etapa P2.3: éster metílico del ácido 1–Etoxi–4–[2–(2,4,6–trimetil–fenil)–acetilamino]–piperidina–4–carboxílico



Se agregó lentamente 1,4 ml de ácido sulfúrico concentrado a una solución de 4,3 g de N–(4–ciano–1–etoxi–piperidin–4–il)–2–(2,4,6–trimetil–fenil)–acetamida en 11 ml de metanol. Después de agitar durante 20 horas bajo reflujo, la mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se diluyó con agua helada. Se agregó carbonato sódico y la fase acuosa se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se secó sobre sulfato sódico, se filtró y concentró. La cromatografía (diclorometano + 1% de etanol) proporcionó 3,2 g del éster metílico del ácido 1–etoxi–4–[2–(2,4,6–trimetil–fenil)–acetilamino]–piperidina–4–carboxílico como un sólido, pf: 131–132°C.

CL–EM (EI, ES+): 363 $(M+H)^+$

Etapa P2.4: 8–Etoxi–4–hidroxi–3–(2,4,6–trimetil–fenil)–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto C8)

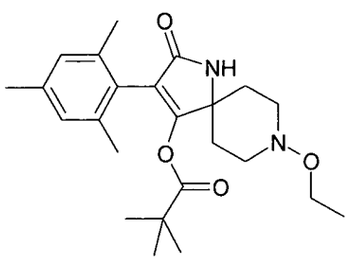


A una solución de 2,3 g del éster metílico del ácido 1–etoxi–4–[2–(2,4,6–trimetil–fenil)–acetilamino]–piperidina–4–carboxílico en 26 ml de dimetilformamida se agregó 3 g de metóxido sódico. La mezcla de reacción se calentó hasta 65°C y

se agitó durante 5 horas. La mezcla de reacción se vertió en salmuera, se neutralizó y se extrajo con acetato de etilo. La fase orgánica se lavó con salmuera, se secó con sulfato sódico, se filtró y concentró. El residuo se sometió a cromatografía de columna (heptano/acetato de etilo 2:1) para proporcionar 510 mg de 8–etoxi–4–hidroxi–3–(2,4,6–trimetil–fenil)–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto C8) como un sólido, pf: >250°C.

CL–EM (EI, ES+): 331 $(M+H)^+$

Etapa P2.5: 8–etoxi–2–oxo–3–(2,4,6–trimetil–fenil)–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–4–il éster del ácido 2,2–dimetil–propiónico (compuesto A54)



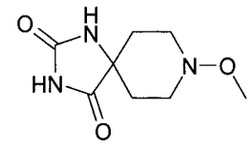
A 143 mg de 8–etoxi–4–hidroxi–3–(2,4,6–trimetil–fenil)–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona en 1 ml de tetrahidrofurano se agregaron 36 µl de piridina y 53 µl de cloruro de pivaloílo. Después de agitar a temperatura ambiente durante 20 horas, se agregaron agua y acetato de etilo y las fases se separaron. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo, las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato sódico, se filtraron y concentraron. La cromatografía (heptano/acetato de etilo 2:1) proporcionó 117 mg de 8–etoxi–2–oxo–3–(2,4,6–trimetil–fenil)–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–4–il éster del ácido 2,2–dimetil–propiónico (compuesto del título A54) como un sólido, pf: 230–231°C.

^{1}H–RMN ($CDCl_3$): δ 1,05 (s, 9H), 1,18 (t, 3H), 1,70 (m, 2H), 2,12 (m, 2H), 2,14 (s, 6H), 2,22 (s, 3H), 2,51 (m, 2H), 3,38 (m, 2H), 3,75 (q, 2H), 6,42 (s amp., 1H), 6,81 (s, 2H).

CL–EM (EI, ES+): 415 $(M+H)^+$

Ejemplo P3: Preparación de sal clorhidrato del ácido 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico

Etapa P3.1: 8–Metoxi–1,3,8–triaza–espiro[4.5]decano–2,4–diona

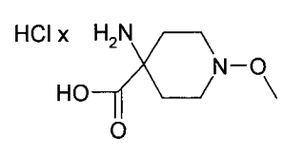


N–metoxi–4–piperidona (Journal of Organic Chemistry (1961), 26, 1867–74) (12,9 g) se agregó a una solución de carbonato amónico (14,41 g) y cianuro potásico (13,02 g) en agua (200 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente, luego durante 16 horas a 55–60°C y se concentró parcialmente. El residuo acuoso se trató con salmuera y se extrajo con acetato de etilo (8x). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron. El producto en bruto se trituró con éter dietílico, se filtró y secó. Rendimiento: 11,5 g de 8–metoxi–1,3,8–triaza–espiro[4.5]decano–2,4–diona como un sólido, pf: 230–234°C.

^{1}H–RMN (d_6–DMSO): δ 1,26–1,71 (señales amp., total 2H), 1,71–2,12 (señales amp., total 2H), 2,50–2,68 y 2,91–3,26 (señales amp., total 4H), 3,40 (s, 3H), 8,34 y 8,54 (cada s amp., total 1H), 10,64 (s amp., 1H).

CL–EM (EI, ES+): 200 $(M+H)^+$

Etapa P3.2: Sal clorhidrato del ácido 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico



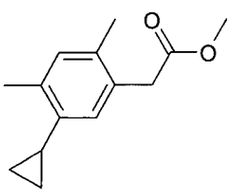
Una solución de 8–metoxi–1,3,8–triaza–espiro[4.5]decano–2,4–diona (4,0 g) e hidróxido sódico (0,8 g) en agua (25 ml) se calentó a 160°C en una autoclave durante 18 horas. La mezcla de reacción se concentró, el residuo sólido blanco se absorbió en metanol caliente, se filtró y el filtrado se evaporó. El residuo se trató con toluol varias veces para eliminar el agua azeotrópicamente hasta un peso constante. Rendimiento: 4,19 g de la sal clorhidrato del ácido 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico como un sólido. Este material era idéntico al compuesto descrito anteriormente bajo el ejemplo de preparación P1, Etapa P1.2.

^{1}H–RMN (d_4–MeOH): δ 2,13–2,64 (señales amp., total 4H), 3,39–3,82 (señales amp., total 4H), 3,85 (s, 3H).

CL–EM (EI, ES+): 175 $(M+H)^+$ de la base libre.

Ejemplo P4: Preparación de 3–(5–ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto C16)

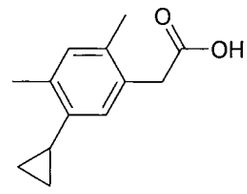
Etapa P4.1: éster metílico del ácido (5–ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–acético



A una solución de 6,0 g de éster metílico del ácido (5–bromo–2,4–dimetil–fenil)–acético (WO99/48869) en 100 ml de tolueno se agregó 2,2 g de ácido ciclopropilborónico y 20 g de fosfato potásico trihidrato tribásico a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante 5 minutos bajo atmósfera de nitrógeno, seguido por la adición de 1,2 g de tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0). Después de calentamiento y agitación durante 16 horas a 110°C, la mezcla de

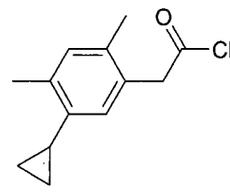
reacción se filtró, el solvente se eliminó *in vacuo* y el residuo se sometió a cromatografía de gel de sílice (isohexano/éter dietílico 2:1) para proporcionar 2,5 g de éster metílico del ácido (5–ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–acético.

Etapa P4.2: ácido (5–ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–acético



2,5 g de éster metílico del ácido (5–ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–acético en 30 ml de metanol se mantuvieron a temperatura de baño de hielo y se trataron con 0,5 g de hidróxido sódico en 5 porciones. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1,5 horas. El solvente se eliminó *in vacuo*, el residuo se vertió en agua y se extrajo con éter dietílico. Las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato sódico, se filtraron y concentraron para dar 2,3 g del ácido (5–ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–acético.

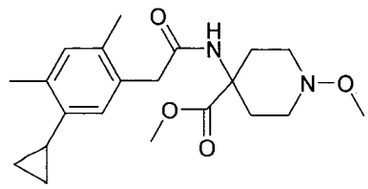
Etapa P4.3: Cloruro de (5–ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–acetilo



Se trataron 2,3 g de ácido (5–ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–acético en 20 ml de diclorometano con 2,1 g de cloruro de oxalilo y una cantidad catalítica de dimetilformamida. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante

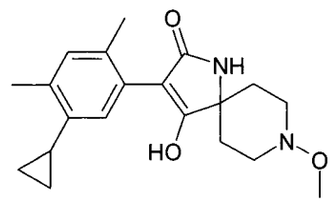
2 horas. El solvente se eliminó *in vacuo* y el residuo en bruto de cloruro de (5–ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–acetilo (2,5 g) se utilizó para la siguiente etapa.

Etapa P4.4: éster metílico del ácido 4–[2–(5–ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–acetilamino]–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico



A 4 g de carbonato potásico y 2,5 g de clorhidrato del éster metílico del ácido 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico (ejemplo de preparación P1, Etapa P1.3) en 10 ml de acetonitrilo se agregó a 0–5°C una solución de 2,1 g de cloruro de (5–ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–acetilo en bruto en 5 ml de acetonitrilo. Después de agitación durante 18 horas a temperatura ambiente, el solvente se eliminó *in vacuo* y el residuo en bruto de éster metílico del ácido 4–[2–(5–ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–acetilamino]–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico (3,2 g) se utilizó sin más purificación en la siguiente etapa.

Etapa P4.5: 3–(5–Ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto C16)



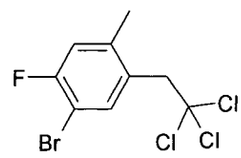
A 1,3 g de metóxido sódico en 10 ml de dimetilformamida se agregó una solución de 3,2 g de éster metílico del ácido 4–[2–(5–ciclopropil–2,4–dimetil–

fenil)–acetilamino]–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico en bruto en 10 ml de dimetilformamida y la mezcla de reacción se calentó hasta 65°C durante 2 horas. La mezcla se vertió en agua helada, se extrajo con diclorometano, las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato sódico, se filtraron y concentraron. El residuo se sometió a cromatografía de columna (diclorometano/ metanol 95:5) para proporcionar 700 mg de 3–(5–ciclopropil–2,4–dimetil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto del título C16) como una cera.

CL–EM (EI, ES+): 343 $(M+H)^+$

Ejemplo P5: Preparación de 3–(5–bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto C19) y 3–(4'–cloro–6–fluor–4–metil–bifenil–3–il)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto A82)

Etapa P5.1: 1–Bromo–2–fluor–4–metil–5–(2,2,2–tricloro–etil)–benceno

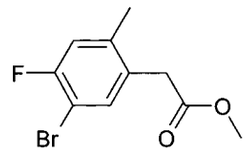


A una solución de cloruro de vinilideno (127 ml), terc–butilnitrito (19 ml) y cloruro de cobre (II) (18,4 g) en acetonitrilo (150 ml) se le agregó una solución de 5–bromo–4–fluor–2–metil–fenilamina (Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters (2006), 16(2), 457–460) (21,5 g) en acetonitrilo (100 ml) por goteo por debajo de 20°C. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 48 horas, se vertió en HCl diluido y se extrajo con *terc*–butil metil éter (3x). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice

(acetato de etilo/ciclohexano 1:4). Rendimiento: 29,20 g de 1–bromo–2–fluor–4–metil–5–(2,2,2–tricloro–etil)–benceno como un aceite.

^{1}H–RMN ($CDCl_3$): δ 2,42 (s, 3H), 3,93 (s, 2H), 7,00 (d, ^{3}J(H,F)=9,2Hz, 1H), 7,69 (d, ^{4}J(H,F)=7,0Hz, 1H).

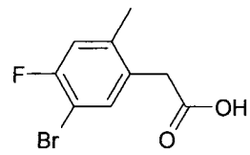
Etapa P5.2: éster metílico del ácido (5–bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–acético



A una solución de 1–bromo–2–fluor–4–metil–5–(2,2,2–tricloro–etil)–benceno (29,2g) en metanol (100 ml) se agregó una solución de metóxido sódico (30% en metanol, 78,2 ml) por goteo. La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 24 horas, se enfrió hasta 5°C y se trató con ácido sulfúrico concentrado (13,2 ml) por goteo. Después de calentamiento adicional hasta reflujo durante 21 horas, la mezcla se concentró y el residuo se diluyó con agua/acetato de etilo. La capa acuosa se extrajo con acetato de etilo, las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (acetato de etilo/ciclohexano 1:3). Rendimiento: 18,76 g de éster metílico del ácido (5–bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–acético en forma de un aceite.

^{1}H–RMN ($CDCl_3$): δ 2,24 (s, 3H), 3,56 (s, 2H), 3,69 (s, 3H), 6,93 (d, ^{3}J(H,F)=9,3Hz, 1H), 7,35 (d, ^{4}J(H,F)=7,0Hz, 1H).

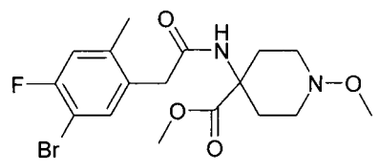
Etapa P5.3: ácido (5–Bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–acético



A una solución del éster metílico del ácido (5–bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–acético (10,3 g) en metanol (50 ml) se agregó hidróxido sódico acuoso 1N (47,4 ml) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. La mezcla se concentró, el residuo se trató con ácido clorhídrico 1N, el precipitado resultante se separó por filtración, se lavó con agua helada y se secó. Rendimiento: 8,60 g de ácido (5–bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–acético como un sólido, pf: 100–101°C.

^{1}H–RMN ($CDCl_3$): δ 2,26 (s, 3H), 3,60 (s, 2H), 6,95 (d, $^3J(H,F)$=9,3Hz, 1H), 7,36 (d, $^4J(H,F)$=7,0Hz, 1H), 8,6 (s amp., 1H).

Etapa P5.4: éster metílico del ácido 4–[2–(5–bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–acetilamino]–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico



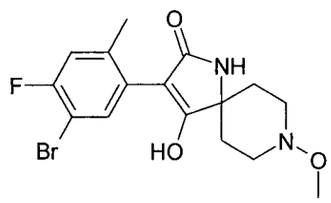
Una suspensión de ácido (5–bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–acético (ejemplo de preparación P5.3) (8,0 g) y 1,1'–carbonildiimidazol (5,8 g) en tetrahidrofurano (150 ml) se calentó a reflujo durante 30 minutos. Luego del enfriamiento hasta temperatura ambiente, se agregaron trietilamina (9,0 ml) y sal clorhidrato del éster metílico del ácido 4–amino–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico (ejemplo de preparación P1, Etapa P1.3) (13,8 g) y se continuó el calentamiento a reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción fría se vertió en

agua /acetato de etilo, las capas se separaron, la fase orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato sódico y se concentró. El residuo se solubilizó en acetato de etilo/ciclohexano 3:1 y se purificó mediante filtración sobre alúmina. Rendimiento: 6,83 g del éster metílico del ácido 4–[2–(5–bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–acetilamino]–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico como un sólido, pf: 192–193°C.

^{1}H–RMN ($CDCl_3$): δ 2,04–2,54 (señales amp., total 4H), 2,26 (s, 3H), 2,79–3,27 (señales amp., total 4H), 3,49 (s amp., 5H), 3,71 (s, 3H), 5,40 (s amp., 1H), 6,99 (d, ^{3}J(H,F)=9,3Hz, 1H), 7,38 (d, ^{4}J(H,F)=6,9Hz, 1H).

EM (FIMS–EI, ES+): 417/419 $(M+H)^+$

Etapa P5.5: 3–(5–Bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto C19)



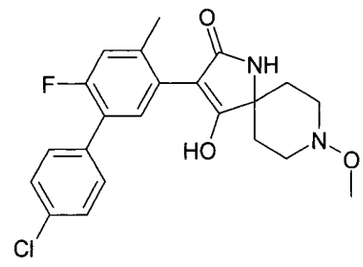
A una solución del éster metílico del ácido 4–[2–(5–bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–acetilamino]–1–metoxi–piperidina–4–carboxílico (6,0 g) en dimetilformamida (20 ml) a 100°C se agregó terc-butóxido de potasio (3,23 g) y se continúa la agitación a 100°C durante 10 minutos. La mezcla de reacción se templó a temperatura ambiente mediante adición de ácido acético (1,64 ml), se diluye con (20 ml) y se extrae con éter metílico de *terc*–butilo (3x). Las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre sulfato sódico y se concentran. El residuo se trituró con acetonitrilo, se filtró y se secó. Rendimiento: 3,69 g de 3–(5–bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–

espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto del título C19) como un sólido, pf: 229–230°C.

^{1}H–RMN (d_6–DMSO): δ 1,45 (m, 2H), 2,09 (s, 3H), 2,15 (m, 2H), 2,62 (m, 2H), 3,25 (m, 2H), 3,42 (s, 3H), 6,93 (d, ^{3}J(H,F)=9,8Hz, 1H), 7,27 (d, ^{4}J(H,F)=7,3Hz, 1H), 7,92 (s amp., 1H), 10,64 (s amp., 1H).

EM (FIMS–EI, ES–): 383/385 $(M–H)^-$

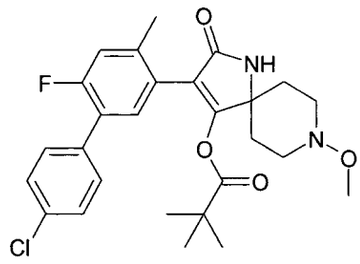
Etapa P5.6: 3–(4'–Cloro–6–fluor–4–metil–bifenil–3–il)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto C24)



A una suspensión de 3–(5–bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (230 mg) en dimetoxietano (10 ml) bajo atmósfera de nitrógeno se agregó tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (35 mg) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 15 minutos. Después de la adición de más agua (2 ml), ácido 4–clorofenilborónico (112 mg) y carbonato sódico (250 mg), la mezcla se calentó a reflujo durante 8 horas. La mezcla de reacción se acidificó a temperatura ambiente con ácido clorhídrico 1N y se extrajo con acetato de etilo (3x). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (acetato de etilo/ciclohexano 5:1). Rendimiento: 170 mg de 3–(4'–cloro–6–fluor–4–metil–bifenil–3–il)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto C24) como un sólido.

EM (FIMS–EI, ES+): 417/419 $(M+H)^+$; EM (FIMS–EI, ES–): 415/417 $(M–H)^-$

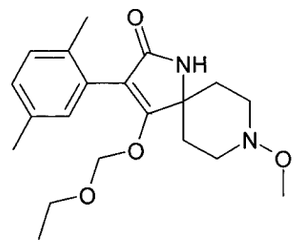
Etapa P5.7: 3–(4'–cloro–6–fluor–4–metil–bifenil–3–il)–8–metoxi–2–oxo–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–4–iléster del ácido 2,2–dimetil–propiónico (compuesto A82)



A una solución de 3–(4'–cloro–6–fluor–4–metil–bifenil–3–il)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (170 mg) y cloruro de pivaloílo (98 mg) en acetonitrilo (5 ml) se agregó piridina (64 mg) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 8 horas. La mezcla se vertió en HCl diluido y se extrajo con acetato de etilo (3x). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron. El residuo se trituró con heptano, se filtró y se secó. Rendimiento: 100 mg de 3–(4'–cloro–6–fluor–4–metil–bifenil–3–il)–8–metoxi–2–oxo–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–4–iléster del ácido 2,2–dimetil–propiónico (compuesto del título A82) como un sólido, pf: 150–151°C.

^{1}H–RMN ($CDCl_3$): δ 1,09 (s, 9H), 1,72 (m, 2H), 2,10 (m, 2H), 2,29 (s, 3H), 2,49 (m, 2H), 3,44 (m, 2H), 3,55 (s, 3H), 6,59 (s, 1H), 7,02 (d, ^{3}J(H,F)=11,5Hz, 1H), 7,10 (d, ^{4}J(H,F)=8,0Hz, 1H), 7,36 (d, 2H), 7,41 (d, 2H).

Ejemplo P6: Preparación de 3–(2,5–dimetil–fenil)–4–etoximetoxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto A61)



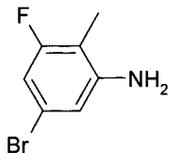
A 250 mg de 3–(2,5–dimetil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto C1, ejemplo de preparación P1, Etapa P1.5) en 2,5 ml de tetrahidrofurano se agregaron 160 µl de base de Hünig y 85 µl de clorometil etil éter. Después de agitación durante 20 horas a temperatura ambiente, se agregaron agua y acetato de etilo y las capas se separaron. La fase acuosa se extrajo con acetato de etilo, las fases orgánicas combinadas se secaron con sulfato sódico, se filtraron y concentraron. La cromatografía (heptano/acetona 4:1) proporcionó 72 mg de 3–(2,5–dimetil–fenil)–4–etoximetoxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto del título A61) como un sólido, pf:150–152°C.

^{1}H–RMN ($CDCl_3$): δ 1,15 (t, 3H), 1,65 (m, 2H), 2,16 (s, 3H), 2,28 (s, 3H), 2,31 (m, 2H), 2,45 (m, 2H), 3,46 (m, 2H), 3,56 (s, 3H), 3,58 (q, 2H), 4,80 (s, 2H), 6,05 (s amp., 1H), 6,97 (s, 1H), 7,03 (d, 1H), 7,08 (d, 1H).

CL–EM (EI, ES+): 361 $(M+H)^+$

Ejemplo P7: Preparación de 3–(5–bromo–3–fluor–2–metil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto F3) y 3–(5–bromo–3–fluor–2–metil–fenil)–8–metoxi–2–oxo–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–4–il éster etil éster del ácido carbónico (compuesto E4)

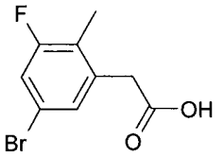
Etapa P7.1: 5–Bromo–3–fluor–2–metil–fenilamina



Una mezcla de 5–bromo–1–fluor–2–metil–3–nitro–benceno (9,96 g) y hierro en polvo (11,9 g) en etanol (100 ml), agua (20 ml) y ácido clorhídrico concentrado (2 ml) se calentó a reflujo durante una hora. Después de enfriamiento, la mezcla de reacción se filtró a través de hyflo (tierra de diatomeas calcinada) y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (acetato de etilo/ciclohexano 1:9 a 1:4). Rendimiento: 7,06 g de 5–bromo–3–fluor–2–metil–fenilamina en forma de un aceite.

^{1}H–RMN ($CDCl_3$): δ 1,99 (s, 3H), 3,78 (s amp., 2H), 6,60 (s, 1H), 6,63 (d, ^{3}J(H,F)=9,0Hz, 1H).

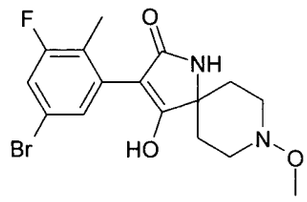
Etapa P7.2: ácido (5–bromo–3–fluor–2–metil–fenil)–acético



Se preparó ácido (5–bromo–3–fluor–2–metil–fenil)–acético en forma similar a la síntesis del ácido (5–bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–acético (ejemplo de preparación P5, Etapa P5.3) comenzando a partir de 5–bromo–3–fluor–2–metil–fenilamina (ejemplo de preparación P7, Etapa P7.1) haciendo uso de los procedimientos descritos en la Etapa P5.1, Etapa P5.2 y en la Etapa P5.3. Se obtuvo el ácido del título como un sólido, pf: 147°C.

^{1}H–RMN (d_6–DMSO): δ 2,07 (d, ^{4}J(H,F)=2,1Hz, 3H), 3,67 (s, 2H), 7,30 (s, 1H), 7,37 (dd, ^{3}J(H,F)=9,2Hz, J=1,9Hz, 1H), 12,51 (s amp., 1H).

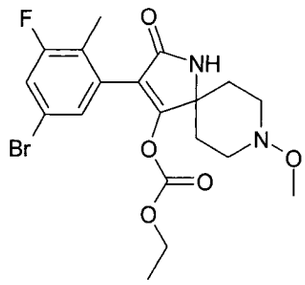
Etapa P7.3: 3–(5–Bromo–3–fluor–2–metil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto F3)



Se preparó 3–(5–Bromo–3–fluor–2–metil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (compuesto del título F3) en forma similar a la síntesis de 3–(5–bromo–4–fluor–2–metil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (ejemplo de preparación P5, Etapa P5.5) comenzando a partir de ácido (5–bromo–3–fluor–2–metil–fenil)–acético (ejemplo de preparación P7, Etapa P7.2) haciendo uso de los procedimientos descritos en la Etapa P5.4 y en la Etapa P5.5. El compuesto del título F3 se obtuvo como un sólido.

^{1}H–RMN ($CDCl_3$): δ 1,58 (m, 2H), 1,99 (d, ^4J(H,F)=2,0Hz, 3H), 2,24 (m, 2H), 2,49 (m, 2H), 3,40 (m, 2H), 3,53 (s, 3H), 6,62 (s amp., 1H), 7,06 (dd, 1H), 7,07 (s, 1H).

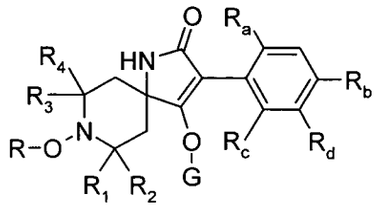
Etapa P7.4: 3–(5–bromo–3–fluor–2–metil–fenil)–8–metoxi–2–oxo–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–4–iléster etiléster del ácido carbónico (compuesto E4)



A una solución de 3–(5–bromo–3–fluor–2–metil–fenil)–4–hidroxi–8–metoxi–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–2–ona (350 mg) y cloroformiato de etilo (77 µl) en acetonitrilo (2 ml) se agregó piridina (80 µl) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante una hora. La mezcla se vertió en HCl diluido y se extrajo con acetato de etilo (3x). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (acetato de etilo/ciclohexano 3:1). Rendimiento: 310 mg de 3–(5–bromo–3–fluor–2–metil–fenil)–8–metoxi–2–oxo–1,8–diaza–espiro[4.5]dec–3–en–4–iléster etiléster del ácido carbónico (compuesto del título E4) como un sólido.

^{1}H–RMN ($CDCl_3$): δ 1,17 (t, 3H), 1,70 (m, 2H), 2,11 (d, ^{4}J(H,F)=2,1Hz, 3H), 2,25 (m, 2H), 2,51 (m, 2H), 3,45 (m, 2H), 3,55 (s, 3H), 4,09 (q, 2H), 6,83 (s amp., 1H), 7,11 (s, 1H), 7,18 (dd, ^{3}J(H,F)=9,0Hz, J=1,9Hz, 1H).

Los compuestos de la fórmula (I–b) de las Tablas A, B, C y D pueden prepararse mediante procedimientos similares.



(I–b)

Tabla A

Los compuestos de fórmula I–b, donde R_1, R_2, R_3, y R_4 son H. Ciclo–C3 significa ciclopropilo.

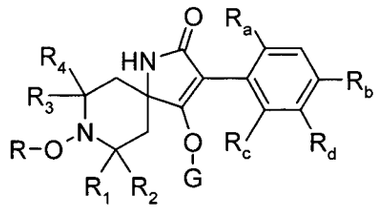
	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Pf.
A1	CH_3	C(=O)O–CH_3	CH_3	H	H	CH_3	186–188°C
A2	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	H	H	CH_3	170–173°C
A3	CH_3	C(=O)O–n–C_3H_7	CH_3	H	H	CH_3	133–136°C
A4	CH_3	C(=O)O–i–C_3H_7	CH_3	H	H	CH_3	207–209°C
A5	CH_3	C(=O)O–alilo	CH_3	H	H	CH_3	140–142°C
A6	CH_3	C(=O)O–vinilo	CH_3	H	H	CH_3	162–164°C
A7	CH_3	C(=O)O–propargilo	CH_3	H	H	CH_3	151–153°C
A8	CH_3	C(=O)O–t–C_4H_9	CH_3	H	H	CH_3	
A9	CH_3	C(=O)–t–C_4H_9	CH_3	H	H	CH_3	158–159°C
A10	CH_3	C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)	CH_3	H	H	CH_3	
A11	CH_3	C(=O)NH(C_2H_5)	CH_3	H	H	CH_3	
A12	CH_3	C(=O)N(C_2H_5)$_2$	CH_3	H	H	CH_3	129–131°C
A13	CH_3	SO_2–i–C_3H_7	CH_3	H	H	CH_3	168–170°C
A14	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	CH_3	203–205°C
A15	CH_3	CH_2O–CH_3	CH_3	H	H	CH_3	183–185°C
A16	CH_3	CH_2–(4–CH_3O–C_6H_4)	CH_3	H	H	CH_3	180–183°C
A17	CH_3	CH_2–(3,4,5–{CH_3O}$_3$–C_6H_2)	CH_3	H	H	CH_3	128–131°C
A18	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	H	193–195°C
A19	CH_3	C(=O)O–alilo	CH_3	CH_3	CH_3	H	174–176°C
A20	CH_3	C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)	CH_3	CH_3	CH_3	H	220–224°C
A21	CH_3	CH_2–(4–CH_3O–C_6H_4)	CH_3	CH_3	CH_3	H	
A22	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	Cl	Cl	H	H	187–189°C
A23	CH_3	C(=O)O–alilo	Cl	Cl	H	H	
A24	CH_3	C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)	Cl	Cl	H	H	171–172°C
A25	CH_3	CH_2–(4–CH_3O–C_6H_4)	Cl	Cl	H	H	111–113°C
A26	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	Cl	H	Cl	H	229–232°C
A27	CH_3	C(=O)O–alilo	Cl	H	Cl	H	203–205°C
A28	CH_3	C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)	Cl	H	Cl	H	239–242°C

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Pf.
A29	CH_3	CH_2–(4–CH_3O–C_6H_4)	Cl	H	Cl	H	
A30	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	H	H	Br	205–209°C
A31	CH_3	C(=O)O–alilo	CH_3	H	H	Br	157–158°C
A32	CH_3	C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)	CH_3	H	H	Br	197–200°C
A33	CH_3	CH_2–(4–CH_3O–C_6H_4)	CH_3	H	H	Br	
A34	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	H	H	4–Cl–C_6H_4	209–211°C
A35	CH_3	C(=O)O–alilo	CH_3	H	H	4–Cl–C_6H_4	
A36	CH_3	C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)	CH_3	H	H	4–Cl–C_6H_4	
A37	CH_3	CH_2–(4–CH_3O–C_6H_4)	CH_3	H	H	4–Cl–C_6H_4	
A38	CH_3CH_2	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	H	H	CH_3	167–168°C
A39	CH_3CH_2	C(=O)O–alilo	CH_3	H	H	CH_3	
A40	CH_3CH_2	C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)	CH_3	H	H	CH_3	
A41	CH_3CH_2	CH_2–(4–CH_3O–C_6H_4)	CH_3	H	H	CH_3	
A42	CH_3CH_2	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	H	174–175°C
A43	CH_3CH_2	C(=O)O–alilo	CH_3	CH_3	CH_3	H	
A44	CH_3CH_2	C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)	CH_3	CH_3	CH_3	H	
A45	CH_3CH_2	CH_2–(4–CH_3O–C_6H_4)	CH_3	CH_3	CH_3	H	
A46	CH_3CH_2	C(=O)O–C_2H_5	Cl	Cl	H	H	183–184°C
A47	CH_3CH_2	C(=O)O–alilo	Cl	Cl	H	H	
A48	CH_3CH_2	C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)	Cl	Cl	H	H	
A49	CH_3CH_2	CH_2–(4–CH_3O–C_6H_4)	Cl	Cl	H	H	
A50	CH_3	C(=O)O–$CH_2C(CH_3)_3$	CH_3	H	H	CH_3	196–197°C
A51	CH_3	C(=O)–CH_3	CH_3	H	H	CH_3	233–236°C
A52	CH_3	C(=O)–CH_2CH_3	CH_3	H	H	CH_3	202–204°C
A53	CH_3CH_2	C(=O)–t–C_4H_9	CH_3	H	H	CH_3	169–170°C
A54	CH_3CH_2	C(=O)–t–C_4H_9	CH_3	CH_3	CH_3	H	230–231°C
A55	CH_3CH_2	C(=O)–t–C_4H_9	Cl	Cl	H	H	165–166°C
A56	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	H	Cl	H	Cl	222–224°C
A57	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	OCH_3	H	H	OCH_3	192–193°C
A58	CH_3	CH_2CH_2O–CH_3	CH_3	H	H	CH_3	161–164°C
A59	CH_3	C(=O)–i–C_3H_7	CH_3	H	H	CH_3	201–203°C
A60	CH_3	CH_2CN	CH_3	H	H	CH_3	104–106°C
A61	CH_3	CH_2O–CH_2CH_3	CH_3	H	H	CH_3	150–152°C

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Pf.
A62	CH_3	alilo	CH_3	H	H	CH_3	173–174°C
A63	CH_3	propargilo	CH_3	H	H	CH_3	184–185°C
A64	CH_3	$C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)$	H	Cl	H	Cl	56–59°C
A65	CH_3	$C(=O)N(CH_3)(CH_2CH_2CN)$	OCH_3	H	H	OCH_3	187–189°C
A66	CH_3	C(=O)O–alilo	H	Cl	H	Cl	210–213°C
A67	CH_3	C(=O)O–alilo	OCH_3	H	H	OCH_3	156–157°C
A68	CH_3	C(=O)O–alilo	CH_3	Br	CH_3	H	207–211°C
A69	CH_3	$C(=O)O–C_2H_5$	CH_3	Br	CH_3	H	185–187°C
A70	CH_3	$C(=O)O–C_2H_5$	CH_3	ciclo–C3	CH_3	H	215–216°C
A71	CH_3	$C(=O)O–C_2H_5$	CH_3	CH_3	H	Br	206–209°C
A72	CH_3	$C(=O)–t–C_4H_9$	CH_3	CH_3	H	Br	225–226°C
A73	CH_3	$C(=O)O–C_2H_5$	CH_3	CH_3	H	4–Cl–C_6H_4	211–213°C
A74	CH_3	$C(=O)–t–C_4H_9$	CH_3	CH_3	H	4–Cl–C_6H_4	229–230°C
A75	CH_3	$C(=O)O–C_2H_5$	CH_3	CH_3	H	ciclo–C3	174–176°C
A76	CH_3	$C(=O)–t–C_4H_9$	CH_3	CH_3	H	ciclo–C3	218–219°C
A77	CH_3	$C(=O)–t–C_4H_9$	CH_3	ciclo–C3	CH_3	H	>200°C
A78	CH_3	$C(=O)O–C_2H_5$	Cl	ciclo–C3	H	H	190–192°C
A79	CH_3	$C(=O)–t–C_4H_9$	Cl	ciclo–C3	H	H	195–197°C
A80	CH_3	$C(=O)O–C_2H_5$	CH_3	ciclo–C3	H	H	193–195°C
A81	CH_3	$C(=O)–t–C_4H_9$	CH_3	ciclo–C3	H	H	244–245°C
A82	CH_3	$C(=O)–t–C_4H_9$	CH_3	F	H	4–Cl–C_6H_4	150–151°C
A83	CH_3	$C(=O)–t–C_4H_9$	CH_3	F	H	Br	216–217°C
A84	CH_3	$C(=O)O–C_2H_5$	Cl	Br	H	H	199–201°C
A85	CH_3	$C(=O)–t–C_4H_9$	Cl	Br	H	H	223–225°C
A86	CH_3	$C(=O)O–C_2H_5$	CH_3	Br	H	H	201–203°C
A87	CH_3	$C(=O)–t–C_4H_9$	CH_3	Br	H	H	239–240°C
A88	CH_3	$C(=O)O–C_2H_5$	CH_3	4–Cl–C_6H_4	CH_3	H	217–219°C
A89	CH_3	$C(=O)–t–C_4H_9$	CH_3	4–Cl–C_6H_4	CH_3	H	>250°C
A90	CH_3	$C(=O)–t–C_4H_9$	CH_3	F	H	4–F–C_6H_4	101–104°C

Tabla B

Los compuestos de fórmula I–b, donde R_1, R_2, R_3, y R_4 son CH_3.



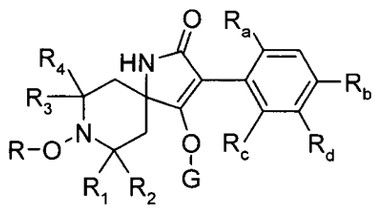
(I–b)

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Datos fís.
B1	CH_3	C(=O)O–CH_3	CH_3	H	H	CH_3	sólido, CL–EM: 417 $(M+H)^+$
B2	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	H	H	CH_3	
B3	CH_3	C(=O)O–n–C_3H_7	CH_3	H	H	CH_3	
B4	CH_3	C(=O)O–i–C_3H_7	CH_3	H	H	CH_3	
B5	CH_3	C(=O)O–alilo	CH_3	H	H	CH_3	sólido, CL–EM: 443 $(M+H)^+$
B6	CH_3	C(=O)O–vinilo	CH_3	H	H	CH_3	
B7	CH_3	C(=O)O–propargilo	CH_3	H	H	CH_3	
B8	CH_3	C(=O)O–t–C_4H_9	CH_3	H	H	CH_3	
B9	CH_3	C(=O)–t–C_4H_9	CH_3	H	H	CH_3	
B10	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	H	
B11	CH_3	C(=O)O–alilo	CH_3	CH_3	CH_3	H	
B12	CH_3	C(=O)–t–C_4H_9	CH_3	CH_3	CH_3	H	
B13	CH_3CH_2	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	H	H	CH_3	
B14	CH_3CH_2	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	H	

Tabla C

Los compuestos de fórmula I–b, donde R_1, R_2, R_3, y R_4 son H, G es hidrógeno.

(Ciclo–C3 significa ciclopropilo.)

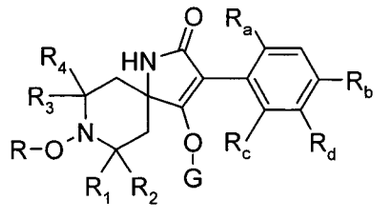


(I–b)

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Datos fís.
C1	CH_3	H	CH_3	H	H	CH_3	176–177°C
C2	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	H	253–255°C
C3	CH_3	H	Cl	Cl	H	H	221–223°C
C4	CH_3	H	Cl	H	Cl	H	257–260°C
C5	CH_3	H	CH_3	H	H	Br	194–196°C
C6	CH_3	H	CH_3	H	H	4–Cl–C_6H_4	sólido, CL–EM: 399/401 $(M+H)^+$
C7	CH_3CH_2	H	CH_3	H	H	CH_3	166–167°C
C8	CH_3CH_2	H	CH_3	CH_3	CH_3	H	>250°C
C9	CH_3CH_2	H	Cl	Cl	H	H	244–245°C
C10	CH_3	H	H	Cl	H	Cl	239–242°C
C11	CH_3	H	OCH_3	H	H	OCH_3	194–196°C
C12	CH_3	H	CH_3	Br	CH_3	H	260–264°C
C13	CH_3	H	CH_3	ciclo–C3	CH_3	H	>250°C
C14	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	Br	sólido, CL–EM: 381/383 $(M+H)^+$
C15	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	4–Cl–C_6H_4	168–169°C
C16	CH_3	H	CH_3	CH_3	H	ciclo–C3	cera, CL–EM: 343 $(M+H)^+$
C17	CH_3	H	Cl	ciclo–C3	H	H	206–207°C
C18	CH_3	H	CH_3	ciclo–C3	H	H	191–194°C
C19	CH_3	H	CH_3	F	H	Br	229–230°C
C20	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	Cl	>200°C
C21	CH_3	H	Cl	Br	H	H	167–169°C
C22	CH_3	H	CH_3	Br	H	H	187–189°C
C23	CH_3	H	CH_3	4–Cl–C_6H_4	CH_3	H	255–257°C
C24	CH_3	H	CH_3	F	H	4–Cl–C_6H_4	EM: 417/419 $(M+H)^+$
C25	CH_3	H	CH_3	F	H	4–F–C_6H_4	

Tabla D

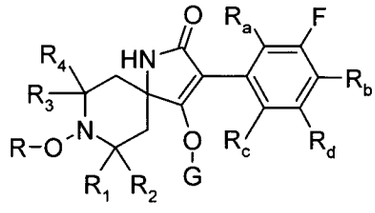
Los compuestos de fórmula I–b, donde R_1, R_2, R_3, y R_4 son CH_3, G es hidrógeno.



(I–b)

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Datos fís.
D1	CH_3	H	CH_3	H	H	CH_3	223–225°C
D2	CH_3CH_2	H	CH_3	H	H	CH_3	
D3	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	H	
D4	CH_3CH_2	H	CH_3	CH_3	CH_3	H	

Los compuestos de la fórmula (I–c) de las Tablas E y F pueden prepararse mediante procedimientos análogos.



(I–c)

Tabla E

Los compuestos de la fórmula I–c, donde R_1, R_2, R_3, y R_4 son H.

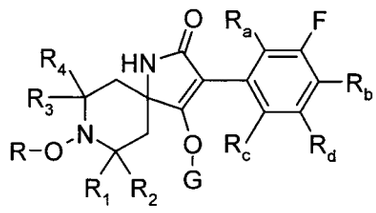
(Ciclo–C3 significa ciclopropilo).

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Datos físicos
E1	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	H	H	4–F–C_6H_4	goma
E2	CH_3	C(=O)–t–C_4H_9	CH_3	H	H	ciclo–C3	goma
E3	CH_3	C(=O)–t–C_4H_9	CH_3	H	H	4–F–C_6H_4	goma
E4	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	H	H	Br	sólido, 1H–NMR ver ejemplo de preparación P7, etapa P7.4
E5	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	H	H	CH_3	
E6	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	H	H	4–Cl–C_6H_4	
E7	CH_3	C(=O)O–C_2H_5	CH_3	H	H	ciclo–C3	
E8	CH_3	C(=O)–t–C_4H_9	CH_3	H	H	4–Cl–C_6H_4	
E9	CH_3	C(=O)–t–C_4H_9	CH_3	H	H	Br	

Tabla F

Los compuestos de la fórmula I–c, donde R_1, R_2, R_3, y R_4 son H, G es hidrógeno.

(Ciclo–C3 significa ciclopropilo).



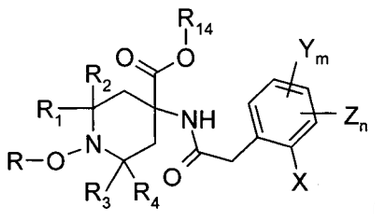
(I–c)

	R	G	R_a	R_b	R_c	R_d	Datos físicos
F1	CH_3	H	CH_3	H	H	4–Cl–C_6H_4	sólido
F2	CH_3	H	CH_3	H	H	ciclo–C3	sólido
F3	CH_3	H	CH_3	H	H	Br	sólido, 1H–NMR ver ejemplo de preparación P7, etaoa P7.3
F4	CH_3	H	CH_3	H	H	CH_3	
F5	CH_3	H	CH_3	H	H	4–F–C_6H_4	sólido
F6	CH_3CH_2	H	CH_3	H	H	4–Cl–C_6H_4	

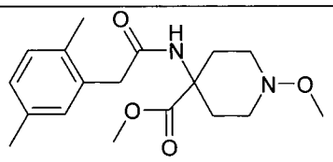
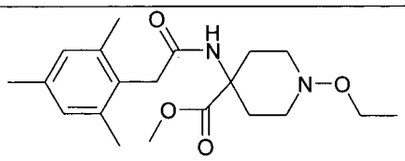
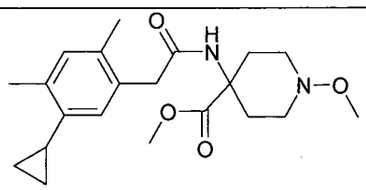
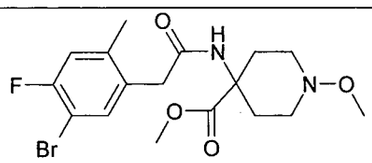
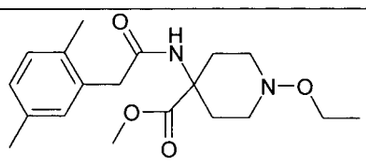
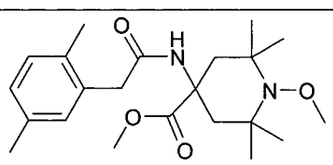
Compuestos intermedios: los compuestos de la fórmula (IV), (V), (VII), (VIII) y (XI) de las Tablas G, H y J pueden prepararse mediante procedimientos análogos.

Tabla G

Los compuestos de la fórmula IV



(IV)

Estructura	Pf. o EM / RMN
	Ejemplo de preparación P1, etapa P1.4
	Ejemplo de preparación P2, etapa P2.3
	Ejemplo de preparación P4, etapa P4.4
	Ejemplo de preparación P5, etapa P5.4
	132–133°C
	sólido, CL–EM: 391 $(M+H)^+$

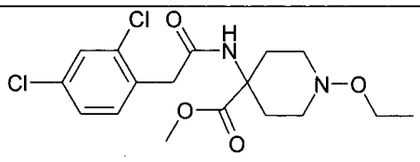
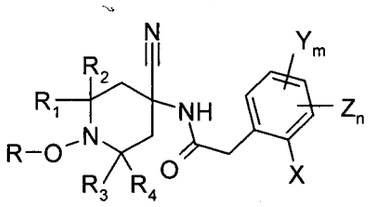
Estructura	Pf. o EM / RMN
	166–167°C

Tabla H

Los Compuestos de la fórmula XI



(XI)

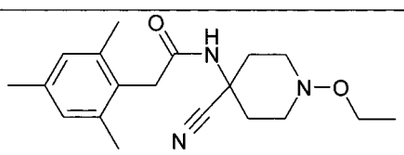
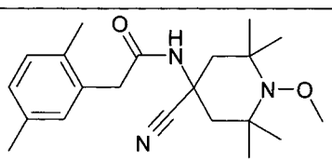
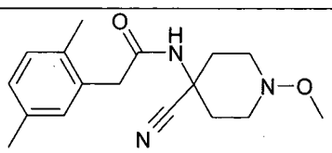
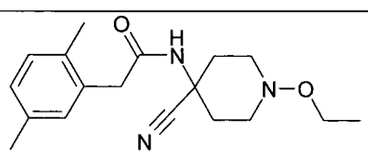
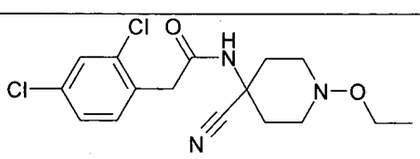
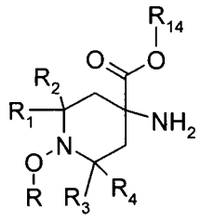
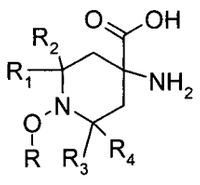
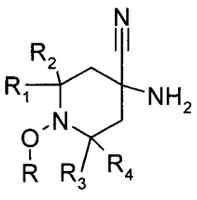
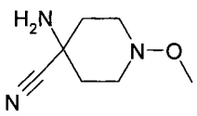
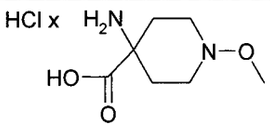
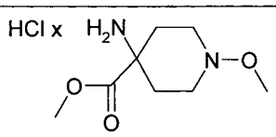
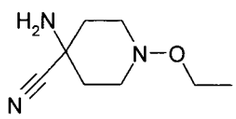
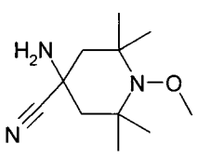
Estructura	Pf. o EM / RMN
	Ejemplo de preparación P2, etapa P2.2
	219–220°C
	208–210°C
	159–160°C
	169–170°C

Tabla J

Los compuestos de la fórmula V, VII o VIII


(V),

(VII),

(VIII)

Estructura	Pf. o EM / RMN
	Ejemplo de preparación P1, etapa P1.1
	Ejemplo de preparación P1, etapa P1.2 y ejemplo de preparación P3, etapa P3.2
	Ejemplo de preparación P1, etapa P1.3
	Ejemplo de preparación P2, etapa P2.1
	^{1}H–RMN (d_6–DMSO, isómero mayor): 1,14 (s, 6H), 1,29 (s, 6H), 1,51 (d, 2H), 2,00 (d, 2H), 2,64 (br s, 2H), 3,55 (s, 3H); CL–EM (EI, ES+): 212 $(M+H)^+$

EJEMPLO 2

Ejemplos de formulación (% = por ciento en peso)

Ejemplo F1: Concentrados en emulsión	a)	b)	c)
Ingrediente activo	25 %	40 %	50 %
dodecilbencensulfonato cálcico	5 %	8 %	6 %
polietilenglicol éter de aceite de ricino (36 mol de EO)	5 %	–	–
Tributilfenoxipolietilenglicol éter (30 mol de EO)	–	12 %	4 %
Ciclohexanona	–	15 %	20 %
Mezcla de xileno	65 %	25 %	20 %

Pueden prepararse emulsiones de cualquier concentración deseada a partir de dichos concentrados mediante dilución con agua.

Ejemplo F2: Soluciones	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	80 %	10 %	5 %	95 %
Etilenglicol monometiléter	20 %	–	–	–
Polietilenglicol PM 400	–	70 %	–	–
N–Metilpirrolid–2–ona	–	20 %	–	–
Aceite de coco epoxidado	–	–	1 %	5 %
Éter de petróleo (rango de ebullición: 160–190°)	–	–	94 %	

Las soluciones son adecuadas para utilizar en la forma de microgotas.

Ejemplo F3: Gránulos	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	5 %	10 %	8 %	21 %
Caolín	94 %	–	79 %	54 %
Sílice altamente dispersado	1 %	–	13 %	7 %
Atapulgita	–	90 %	–	18 %

El ingrediente activo se disuelve en diclorometano, la solución se rocía sobre el o los portadores, y el solvente se evapora posteriormente in vacuo.

Ejemplo F4: Polvillos	a)	b)
Ingrediente activo	2 %	5 %
Sílice altamente dispersado	1 %	5 %
Talco	97 %	–
Caolín	–	90 %

Los polvillos listos para utilizar se obtienen mezclando íntimamente los portadores y el ingrediente activo.

Ejemplo F5: Polvos humectables	a)	b)	c)
Ingrediente activo	25 %	50 %	75 %
Lignosulfonato sódico	5 %	5 %	–
Laurilsulfato sódico	3 %	–	5 %
Diisobutilnaftalensulfonato sódico	–	6 %	10 %
Octilfenoxipolietilenglicol éter (7–8 mol de EO)	–	2 %	–
Sílice altamente dispersado	5 %	10 %	10 %
Caolín	62 %	27 %	–

El ingrediente activo se mezcla con los aditivos y la mezcla se muele completamente en un molino adecuado. Esto proporciona polvos humectables, los cuales pueden diluirse con agua para proporcionar suspensiones de cualquier concentración deseada.

Ejemplo F6: Gránulos de extrusora	
Ingrediente activo	10 %
Lignosulfonato sódico	2 %
Carboximetilcelulosa	1 %
Caolín	87 %

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

Ejemplo F7: Gránulos recubiertos

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

En una mezcladora, el ingrediente activo finamente molido se aplica uniformemente al caolín, el cual había sido humedecido con el polietilenglicol. Esto proporciona gránulos recubiertos libres de polvillo.

Ejemplo F8: Concentrado en suspensión

Ingrediente activo	40 %
Etilenglicol	10 %
Nonilfenoxipolietilenglicoléter (15 mol de EO)	6 %
Lignosulfonato sódico	10 %
Carboximetilcelulosa	1 %
solución de formaldehído acuosa 37%	0,2 %
Aceite de silicona (emulsión acuosa al 75 %)	0,8 %
Agua	32 %

El ingrediente activo finamente molido se mezcla íntimamente con los aditivos. Las suspensiones de cualquier concentración deseada pueden prepararse a partir del concentrado en suspensión resultante de ese modo mediante dilución con agua.

Ejemplo F9: Polvos para tratamiento de la semilla en seco	a)	b)	c)
ingrediente activo	25 %	50 %	75 %
aceite mineral liviano	5 %	5 %	5 %
ácido silícico altamente dispersado	5 %	5 %	–
Caolín	65 %	40 %	–
Talco	–		20 %

El ingrediente activo se mezcla completamente con los adyuvantes y la mezcla se muele completamente en un molino adecuado, proporcionando polvos que pueden utilizarse directamente para el tratamiento de la semilla.

Ejemplo F10: Concentrado fluible para tratamiento de semilla	
ingrediente activo	40 %
propilenglicol	5 %
copolímero butanol PO/EO	2 %
triestirenfenol con 10–20 moles EO	2 %
1,2–bencisotiazolin–3–ona (en la forma de una solución al 20% en agua)	0,5 %
sal cálcica de pigmento monoazoico	5 %
Aceite de silicona (en la forma de una emulsión al 75% en agua)	0,2 %
Agua	45,3 %

El ingrediente activo finamente molido se mezcla íntimamente con los adyuvantes, proporcionando un concentrado en suspensión del cual pueden obtenerse suspensiones de cualquier dilución deseada mediante dilución con agua. Utilizando dichas diluciones, pueden tratarse y protegerse plantas vivientes así como también material reproductivo vegetal contra la infestación causada por microorganismos, por rociado, vertido o inmersión.

EJEMPLO 3

Este Ejemplo ilustra las propiedades pesticidas/ insecticidas de los compuestos de la fórmula I.

Ejemplo B1: Actividad contra *Myzus persicae* (pulgón verde del duraznero)

(población mixta, actividad por contacto de alimentación/ residual, preventiva)

Se colocan discos de hojas de girasol en ágar en una placa de microtítulo de 24 pocillos y se rocían con soluciones de ensayo. Después del secado, los discos de hojas se infestan con una población de áfidos de edades mixtas. Luego de un período de incubación de 6 días, las muestras se controlan para determinar la mortalidad y los efectos especiales (por ej. fitotoxicidad).

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. En particular, los compuestos F1, F2, C1, C2, C3, C5, C6, C7, C8, C9, C12, C13, C14, C15, C16, C17, C18, C20, C21, C22, C23, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A9, A12, A15, A18, A19, A22, A30, A31, A34, A38, A42, A46, A50, A51, A52, A55, A59, A61, A68, A69, A70, A71, A75, A78, A86 y E1 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400ppm.

Ejemplo B2: Actividad contra *Myzus persicae* (pulgón verde del duraznero)

(población mixta, actividad sistémica/ de alimentación, curativa)

Las raíces de plántulas de garbanzo, infestadas con una población de pulgones de edades mixtas, se colocan directamente en las soluciones de ensayo. 6 Días después de la introducción, las muestras se controlan para determinar la mortalidad y los efectos especiales en la planta.

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. En particular, los compuestos F1,

C1, C2, C3, C7, C8, C9, C12, C13, C20, C21, A1, A2, A3, A4, A5, A7, A9, A18, A20, A24, A22, A38, A42, A46, A51, A52, A53, A54, A55, A59, A61, A68, A69, A70, A77, A78, A80, A84 y A86 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400ppm.

Ejemplo B3: Actividad contra *Tetranychus urticae* (arañuela roja)

(población mixta, actividad por contacto de alimentación/ residual, preventiva)

Discos de hojas de haba en ágar en placas de microtítulo de 24 pocillos se rocían con las soluciones del ensayo. Después del secado, los discos de hojas se infestan con poblaciones de ácaros de edades mixtas. 8 Días más tarde, los discos son controlados para determinar la mortalidad de los huevos, la mortalidad larvaria y la mortalidad de adultos.

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. En particular, los compuestos C1, C2, C12, C15, C16, C20, C21, C23, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A9, A15, A19, A50, A58, A59, A69, A80, A82, A84, A85, A86, A87, A90, E1, E2 y E3 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400ppm.

Ejemplo B4: Actividad contra *Thrips tabaci* (trips de la cebolla)

(población mixta, actividad por contacto de alimentación/ residual, preventiva)

Se colocan discos de hojas de girasol en ágar en una placa de microtítulo de 24 pocillos y se rocían con soluciones de ensayo. Después del secado, los discos de hojas se infestan con una población de trips de edades mixtas. Luego de un período de incubación de 6 días, las muestras se controlan para determinar la mortalidad y los efectos especiales (por ej. fitotoxicidad).

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. En particular, los compuestos F1, C1, C2, C3, C6, C8, C9, C14, C15, C17, C20, C21, C22, A3, A6, A7, A12, A16, A17, A18, A19, A22, A25, A26, A34, A38, A42, A46, A51, A61, A73, A75, A84, A90, E1 y E3 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400ppm.

Ejemplo B5: Actividad contra *Plutella xylostella* (Polilla del repollo)

(larvicida, actividad por contacto de alimentación/ residual, preventiva)

Una placa de microtítulo de 24 pocillos (MTP) con dieta artificial se trata con soluciones de ensayo por pipeteo. Después del secado, las MTP son infestadas con larvas (L2)(10–15 por pocillo). Luego de un período de incubación de 5 días, se controlan las muestras para determinar la mortalidad larvaria, la actividad antialimentaria y la regulación del crecimiento .

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. En particular, los compuestos C2, C8, A6, A7, A19, A34, A42, A50 y A52 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400ppm.

Ejemplo B6: Actividad contra *Diabrotica balteata* (gusano de las raíces del maíz)

(larvicida, actividad por contacto de alimentación/ residual, preventiva)

una placa de microtítulo de 24 pocillos (MTP) con dieta artificial se trata con soluciones de ensayo por pipeteo. Después del secado, las MTP son infestadas con larvas (L2)(6–10 por pocillo). Luego de un período de incubación de 5 días, se controlan las muestras para determinar la mortalidad larvaria, la actividad antialimentaria y la regulación del crecimiento .

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. En particular, los compuestos C6, C8, A34 y A52 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400ppm.

Ejemplo B7: Actividad contra *Frankliniella occidentalis* (*Trips occidental de las flores*)

Discos de hojas de haba en ágar en platos de Petri o plantas de habas en una cámara de rociado se tratan con soluciones de ensayo diluidas. Después del secado los discos de las hojas se cortan y se colocan en tazas de plástico sobre la superficie de una capa de ágar y se infestan con población mixta. 6 Días (discos de hojas) o 14 días (plantas) después de la infestación, las muestras se controlan para determinar la reducción de la población tratada y en comparación con la población no tratada.

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. Por ejemplo los compuestos C1, C6, A2, A3, A4, A5, A42, A70, A80 y E1 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B8: Actividad contra *Bemisia tabaci* (mosca blanca del tabaco)

(larvicida, contacto/alimentación)

Se infestan plantas de habas con 20–30 adultos que fueron retirados después de un período de puesta de huevos de 4 días. Después de otros 7 días, las plantas de habas con ninfas empolladas (N–2) se tratan (2 réplicas) con las soluciones de ensayo en una cámara de rociado. Tres semanas más tarde, las muestras se controlan para determinar la cantidad de adultos que emergieron. Se calculó la eficacia comparando la cantidad de adultos que emergieron en las muestras tratadas y no tratadas.

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. Por ejemplo, los compuestos C1, A1, A2, A3, A4, A5, A78, A80 y A81 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B9: Actividad contra *Nilaparvata lugens* (saltamontes marrón del arroz)

(larvicida, alimentación / contacto)

Se tratan plántulas de arroz con las soluciones de ensayo diluidas en una cámara de rociado. Después del secado, se infestan con 20 ninfas N_3 (2 réplicas). 6–12 Días después del tratamiento, las muestras se controlan para determinar la mortalidad, la regulación del crecimiento y los efectos sobre la generación F_1.

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. Por ejemplo, los compuestos C2, C3, C6, C8, A1, A2, A3, A4, A5, A7, A9, A12, A18, A22, A34, A42, A70, A77, A78, A80, A81 y E1 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B10: Actividad contra *Aphis craccivora* (pulgón de la alfalfa)

(población mixta, contacto / alimentación)

Plántulas de alfalfa, infestadas con una población de pulgones de edades mixtas, se tratan (2 réplicas) con soluciones de ensayo diluidas en una cámara de rociado. 6 Días después del tratamiento, las muestras se controlan para determinar la mortalidad.

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. Por ejemplo compuestos C2, C8, A2, A5, A15 y A42, muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B11: Actividad contra *Aphis craccivora* (pulgón de la alfalfa)

(población mixta, sistémica / alimentación)

Las raíces de plántulas de alfalfa, infestadas con una población de pulgones de edades mixtas, se colocan (2 réplicas) directamente en la solución de ensayo. 6 Días más tarde, las muestras se controlan para determinar la mortalidad.

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. Por ejemplo compuestos C1, C2, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A9, A18, A22 y A42 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B12: Actividad contra *Aphis gossypii* (pulgón del algodón)

(población mixta, contacto / alimentación)

Las plántulas de alfalfa, infestadas con una población de pulgones de edades mixtas, se tratan (2 réplicas) con soluciones de ensayo diluidas en una cámara de rociado. 6 Días después del tratamiento, las muestras se controlan para determinar la mortalidad.

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. Por ejemplo, los compuestos C2, C6, C8, A2, A5 y A18 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B13: Actividad contra *Aphis gossypii* (pulgón del algodón)

(población mixta, sistémica / alimentación)

Las raíces de plántulas de garbanzo, infestadas con una población de pulgones de edades mixtas, se colocan (2 réplicas) directamente en la solución de ensayo. 6 Días más tarde, las muestras se controlan para determinar la mortalidad.

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. Por ejemplo los compuestos C1, C2, C3, C8, A1, A2, A3, A4, A5, A7, A9, A18, A22, A42, A50, A70 y A80 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B14: Actividad translaminar contra *Aphis craccivora* (áfido del maní)

Se infestan hojas de judías verdes (Phaseolus vulgaris) con aproximadamente 20 individuos de edades mixtas sobre el lado de la hoja de abajo utilizando jaulas de clips. 1 Día después de la infestación, el lado de arriba de las hojas se trata con la solución de ensayo pintando. 5 Días más tarde, las muestras se controlan para determinar la mortalidad.

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. Por ejemplo compuestos C2, C6, C8, A2, A3, A5, A7, A18 y E1 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400 ppm.

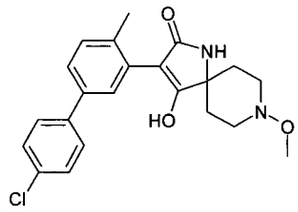
Ejemplo B15: Actividad contra *Aonidiella aurantii* (piojo rojo)

El tratamiento de los tubérculos de la papa sumergiendo en la solución de ensayo. Un día más tarde, los tubérculos son infestados con aproximadamente 50 orugas. 6–8 Semanas después de la aplicación, las muestras se controlan para determinar la cantidad de orugas de la siguiente generación (en comparación con las muestras no tratadas).

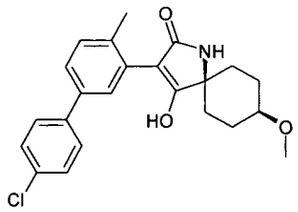
En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. Por ejemplo, los compuestos C1, A1, A2, A3, A4 y A5 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B16 a B17: Comparación de la actividad insecticida de los compuestos de acuerdo con la invención con el compuesto estructuralmente más

cercanamente comparable del estado de la técnica (compuesto No. I–1–a–16 descritos en la página 157 de WO1999/48869):



(Compuesto No. C6 de acuerdo con la invención)



(Compuesto No. I–1–a–16 de acuerdo con el estado de la técnica)

Ejemplo B16: Actividad contra *Myzus persicae* (pulgón verde del duraznero)

(población mixta, actividad por contacto de alimentación/ residual, preventiva)

Se colocan discos de hojas de girasol en ágar en una placa de microtítulo de 24 pocillos y se rocían con soluciones de ensayo. Después del secado, los discos de hojas se infestan con una población de áfidos de edades mixtas. Luego de un período de incubación de 6 días, las muestras se controlan para determinar la mortalidad.

Los resultados se muestran en la Tabla B16:

Tabla B16: Actividad contra *Myzus persicae* (pulgón verde del duraznero)

Compuesto:	Concentración (ppm)	Tasa de mortalidad (%) después de 6 días
Comp. I–1–a–16 (estado de la técnica)	50	50
Comp. I–1–a–16 (estado de la técnica)	12,5	0
Comp. C6 (invención)	50	90
Comp. C6 (invención)	12,5	25

La Tabla B16 muestra que el compuesto No. C6 de acuerdo con la invención ejerce una acción insecticida sustancialmente mejor sobre *Myzus persicae* que el compuesto del estado de la técnica. Este efecto mejorado no era esperado en base a la similitud estructural de estos compuestos.

Ejemplo B17: Actividad contra *Diabrotica balteata* (gusano de las raíces del maíz)

(larvicida, actividad por contacto de alimentación/ residual, preventiva)

Una placa de microtítulo de 24 pocillos (MTP) con dieta artificial se trata con soluciones de ensayo por pipeteo. Después del secado, las MTP son infestadas con larvas (L2)(6–10 por pocillo). Luego de un período de incubación de 5 días, las muestras se controlan para determinar la regulación del crecimiento.

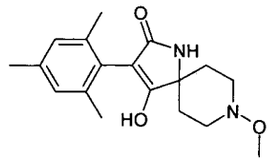
Los resultados se muestran en la Tabla B17:

Tabla B17: Actividad contra *Diabrotica balteata* (gusano de las raíces del maíz)

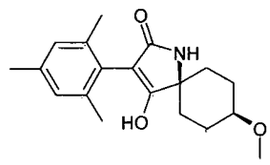
Compuesto:	Concentración (ppm)	Inhibición del crecimiento (%) después de 5 días
Comp. I–1–a–16 (estado de la técnica)	200	0
Comp. I–1–a–16 (estado de la técnica)	50	0
Comp. C6 (invención)	200	75
Comp. C6 (invención)	50	50

La Tabla B17 muestra que el compuesto C6 de acuerdo con la invención ejerce una acción insecticida sustancialmente mejor sobre *Diabrotica balteata* que el compuesto del estado de la técnica. Este efecto mejorado no era de esperarse sobre la base de la similitud estructural de estos compuestos.

Ejemplo B18: Comparación de la actividad insecticida de los compuestos de acuerdo con la invención con el compuesto estructuralmente más cercanamente comparable del estado de la técnica (compuesto No. Ia–32 descrito en la página 66 de EP596298):



(Compuesto Nº C2 de acuerdo con la invención)



(Compuesto Nº Ia–32 de acuerdo con el estado de la técnica)

Ejemplo B18: Actividad contra *Thrips tabaci (trips de la cebolla)*

(población mixta, actividad por contacto de alimentación/ residual, preventiva)

Se colocan discos de hojas de girasol en ágar en una placa de microtítulo de 24 pocillos y se rocían con soluciones de ensayo. Después del secado, los discos de hojas se infestan con una población de trips de edades mixtas. Luego de un período de incubación de 6 días, las muestras se controlan para determinar la mortalidad.

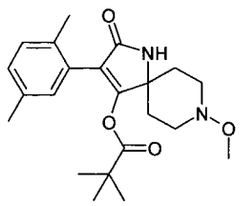
Los resultados se muestran en la Tabla B18:

Tabla B18: Actividad contra *Thrips tabaci (trips de la cebolla)*

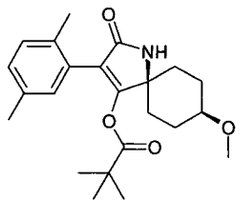
Compuesto:	Concentración (ppm)	Tasa de mortalidad (%) después de 6 días
Comp. Ia–32 (estado de la técnica)	200	25
Comp. Ia–32 (estado de la técnica)	50	25
Comp. Ia–32 (estado de la técnica)	12,5	25
Comp. C2 (invención)	200	100
Comp. C2 (invención)	50	100
Comp. C2 (invención)	12.5	90

La Tabla B18 muestra que el Compuesto Nº C2 de acuerdo con la invención ejerce una acción insecticida sustancialmente mejor sobre *Thrips tabaci* que el compuesto del estado de la técnica. Este efecto mejorado no era de esperarse sobre la base de la similitud estructural de estos compuestos.

Ejemplo B19 a B20: Comparación de la actividad insecticida de los compuestos de acuerdo con la invención con el compuesto estructuralmente más cercanamente comparable del estado de la técnica (compuesto I–1–b–20 descrito en la página 94 de WO1998/05638):



(Compuesto Nº A9 de acuerdo con la invención)



(Compuesto Nº I–1–b–20 de acuerdo con el estado de la técnica)

Ejemplo B19: Actividad contra *Myzus persicae* (pulgón verde del duraznero)

(población mixta, actividad sistémica/ de alimentación, curativa)

Las raíces de plántulas de garbanzo, infestadas con una población de áfidos de edades mixtas, se colocan directamente en las soluciones de ensayo. 6 Días después de la introducción, las muestras se controlan para determinar la mortalidad.

Los resultados se muestran en la Tabla B19:

Tabla B19: Actividad contra *Myzus persicae* (pulgón verde del duraznero)

Compuesto:	Concentración (ppm)	Tasa de mortalidad (%) después de 6 días (acción sistémica)
Comp. I–1–b–20 (estado de la técnica)	200	0
Comp. I–1–b–20 (estado de la técnica)	50	no ensayado
Comp. A9 (invención)	200	80
Comp. A9 (invención)	50	50

La Tabla B19 muestra que el Compuesto Nº A9 de acuerdo con la invención ejerce una acción insecticida sustancialmente mejor sobre *Myzus persicae* que el compuesto del estado de la técnica. Este efecto mejorado no era de esperarse sobre la base de la similitud estructural de estos compuestos.

Ejemplo B20: Actividad contra *Tetranychus urticae* (arañuela roja)

(población mixta, actividad por contacto de alimentación/ residual, preventiva)

Discos de hojas de haba en ágar en placas de microtítulo de 24 pocillos se rocían con las soluciones del ensayo. Después del secado, los discos de hojas se infestan con poblaciones de ácaros de edades mixtas. 8 Días más tarde, los discos son controlados para determinar la mortalidad de los huevos, la mortalidad larvaria y la mortalidad adulta.

Los resultados se muestran en la Tabla B20:

Tabla B20: Actividad contra *Tetranychus urticae* (arañuela roja)

Compuesto:	Concentración (ppm)	Tasa de mortalidad (%) después de 8 días
Comp. I–1–b–20 (estado de la técnica)	200	50
Comp. I–1–b–20 (estado de la técnica)	50	0
Comp. I–1–b–20 (estado de la técnica)	12.5	0
Comp. A9 (invención)	200	80
Comp. A9 (invención)	50	80
Comp. A9 (invención)	12,5	50

La Tabla B20 muestra que el compuesto A9 de acuerdo con la invención ejerce una acción insecticida sustancialmente mejor sobre *Tetranychus urticae* que el compuesto del estado de la técnica. Especialmente a bajas proporciones de aplicación (50 y 12,5 ppm) el compuesto de acuerdo con la invención es muy superior al compuesto del estado de la técnica. Este efecto mejorado no era de esperarse sobre la base de la similitud estructural de estos compuestos.

Ejemplo B21: Tratamiento de la semilla insecticida

Se tratan semillas de remolacha con los compuestos de ensayo a diversas proporciones (mg de i.a. /semilla). Las semillas se siembran en macetas llenas de tierra. Después de colocar las semillas sobre la superficie de la tierra, las mismas se cubren con tierra. Antes y durante los bioensayos, las plantas se cultivan bajo condiciones de invernadero óptimas. Después de 14 días, las plantas son infestadas con el pulgón africano de la haba (*Aphis craccivora*) colocando una plántula de haba infestada que contiene aproximadamente 150 pulgones de una población de etapas de desarrollo mixtas sobre cada planta. Siete días después de la infestación, se cuenta la cantidad de pulgones por planta. Cada grupo de

tratamiento se replica 10 veces. Cada réplica contiene 1 planta. En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. La tabla que aparece a continuación muestra como un ejemplo la reducción de pulgones en comparación con las plantas controles no tratadas.

Tabla B21: Reducción del pulgón africano de la haba expuesto a plantas de remolacha cultivadas de semillas tratadas con los compuestos C1 o A5

mg de i.a. / semilla	Eficacia, % Comp. C1	Eficacia, % Comp. A5
0,03	65	37
0,1	96	97
0,3	99	99
0,6	99	100

Ejemplo B22: Tratamiento de la semilla insecticida

Semillas de col de China se tratan con los compuestos de ensayo en diversas proporciones (mg de i.a. / semilla). Las semillas se siembran en macetas llenas de tierra. Después de colocar las semillas sobre la superficie de la tierra, las mismas se cubren con tierra. Antes y durante los bioensayos, las plantas son cultivadas bajo condiciones de invernadero óptimas. Después de 14 días, las plantas son infestadas con el pulgón de la col (*Myzus persicae*) colocando una plántula de garbanzo infestada que contenía aproximadamente 150 pulgones de una población de etapas de desarrollo mixtas sobre cada planta. Siete días después de la infestación, se cuenta la cantidad de pulgones por cada planta. Cada grupo de tratamiento se replica 10 veces. Cada réplica contiene 1 planta. En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad.

Ejemplo B23: Actividad contra *Meloidogyne incognita*

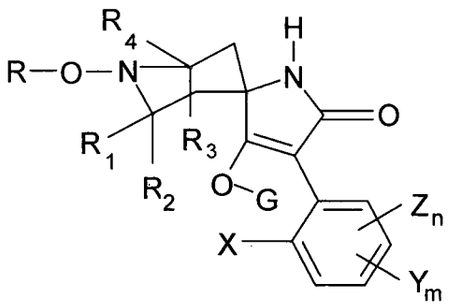
(test de bolsa, contacto)

Se siembran semillas de pepino en cada bolsa la cual es tratada al mismo tiempo con soluciones de ensayo y soluciones de huevos de nemátodos. 12 Días después del tratamiento, las muestras se controlan para determinar la reducción de agalla en la masa de la raíz. Se calculó la eficacia comparando la formación de agallas en las muestras tratadas y no tratadas.

En este ensayo, los compuestos que aparecen en las Tablas A, B, C, D, E y F que anteceden muestran buena actividad. Por ejemplo compuestos C1, A4, A5, A6, A15 y A80 muestran una actividad de más de 80% en una concentración de 400 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula I



(I),

donde

X , Y y Z, independientemente entre sí, son alquiloC_{1-4}, cicloalquiloC_{3-6}, haloalquiloC_{1-4}, alcoxiC_{1-4}, halógeno, fenilo o fenilo sustituido con alquiloC_{1-4} o halógeno, haloalquiloC_{1-4}, halógeno o ciano,

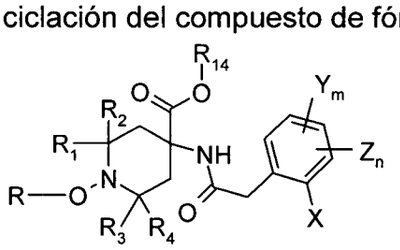
m y n, independientemente entre sí, son 0, 1, 2 o 3, donde m+n es 0, 1, 2 o 3,

G es hidrógeno, un grupo de metal, amonio, sulfonio o de latenciación,

R es hidrógeno, alquilo C_{1-6}, haloalquilo C_{1-6}, cianoalquilo C_{1-6}, bencilo, alcoxi C_{1-4} alquilo(C_{1-4}), alcoxi C_{1-4} alcoxi(C_{1-4})alquilo(C_{1-4}) o un grupo seleccionado entre G, y

R_1, R_2, R_3 y R_4, independientemente entre sí, son hidrógeno o metilo, o una sal agroquímicamente aceptable o su N-óxido.

2. Un proceso para la preparación de los compuestos de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, donde G es hidrógeno, el cual comprende la ciclación del compuesto de fórmula IV



(IV),

donde X, Y, Z, m, n, R, R_1, R_2, R_3, y R_4 tienen los significados asignados a los mismos en la reivindicación 1, y R_{14} es alquilo C_{1-4}, bajo condiciones básicas.

3. Una composición pesticida que comprende una cantidad eficaz pesticida de por lo menos un compuesto de fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1.

4. Una composición pesticida de acuerdo con la reivindicación 3, la cual, además de comprender el compuesto de fórmula I, comprende adyuvantes de la formulación.

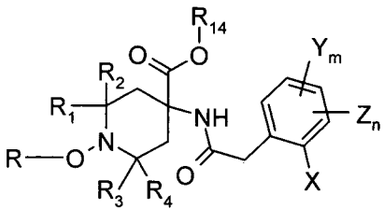
5. Una composición pesticida de acuerdo con la reivindicación 3, la cual, además de comprender el compuesto de fórmula I, comprende por lo menos un insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida adicional.

6. Una composición pesticida de acuerdo con la reivindicación 3, la cual, además de comprender el compuesto de fórmula I, comprende por lo menos un fungicida, herbicida o regulador del crecimiento vegetal adicional.

7. Un método para combatir y controlar pestes el cual comprende aplicar a una peste, a un locus de una peste, o a una planta susceptible al ataque por una peste una cantidad eficaz pesticida de un compuesto de fórmula I.

8. Un método para combatir y controlar pestes el cual comprende aplicar a una peste, a un locus de una peste, o a una planta susceptible al ataque por una peste una composición pesticida de acuerdo con la reivindicación 3.

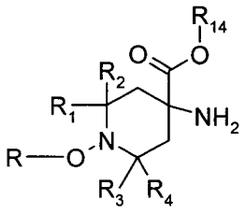
9. Los compuestos de la fórmula IV



(IV)

donde X, Y, Z, m, n, R, R_1, R_2, R_3 y R_4 tienen los significados asignados a los mismos en la reivindicación 1, y R_{14} es alquilo C_{1-4}.

10. Los compuestos de la fórmula V

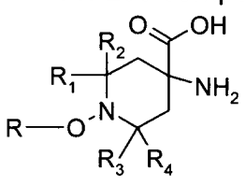


(V)

o sus sales,

donde R, R_1, R_2, R_3 y R_4 tienen los significados asignados a los mismos en la reivindicación 1, y R_{14} es alquilo C_{1-4}.

11. Los compuestos de la fórmula VII

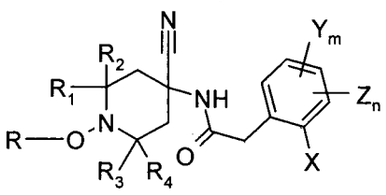


(VII)

o sus sales,

donde R_1, R_2, R_3 y R_4 tienen los significados asignados a los mismos en la reivindicación 1 y R es alquilo C_1–C_6, alquenilo C_2–C_6, alquinilo C_3–C_6 o bencilo.

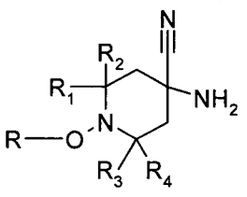
12. Los compuestos de la fórmula XI



(XI)

donde X, Y, Z, m, n, R, R_1, R_2, R_3, y R_4 tienen los significados asignados a los mismos en la reivindicación 1.

13. Los compuestos de la fórmula VIII

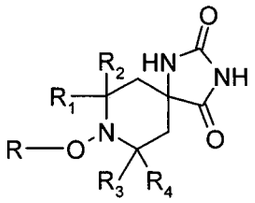


(VIII)

o sus sales,

donde R, R_1, R_2, R_3 y R_4 tienen los significados asignados a los mismos en la reivindicación 1.

14. Los compuestos de la fórmula IX



(IX)

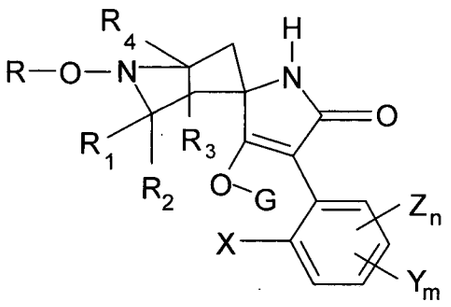
donde R_1, R_2, R_3 y R_4 tienen los significados asignados a los mismos en la reivindicación 1 y R es alquilo C_1–C_6, alquenilo C_2–C_6, alquinilo C_3–C_6 o bencilo.

307

RESUMEN

COMPUESTOS QUÍMICOS

Un compuesto de la fórmula I



(I),

donde los sustituyentes son según lo definido en las reivindicaciones, es útil como un pesticida.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION ___ PCT __X__ MODELO DE UTILIDAD ___ DISEÑO INDUSTRIAL ___

(21) Nº de solicitud: (22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional :

(71)Solicitante(s) **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG**

(72) Inventor(es) **WERNER ZAMBACH, OTTMAR FRANZ HUETER, JEAN WENGER, MARCELA GOEGHOVA, THOMAS PITTERNA, PETER MAIENFISCH, MICHEL MUEHLEBACH**

(74) Apoderado: **DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**

(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	32)	Fecha	(33)	Pais
		0720126.2		15/10/2007		GB

(85) Fecha inicio fase nacional:
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT
Fecha de presentación de la solicitud: **13/10/2008**
No. de solicitud **PCT/EP2008/008657**

(87) Publicación internacional
Fecha: **23/04/2009**
Nº publicación: **WO 2009/049851 A1**

Titulo: **COMPUESTOS QUIMICOS**

310

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 10-043233- -00000-0000

Fecha: 2010-04-14 15:52:46 Dep: 2020 DIR.NUEVASCR
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act: 411 PRESENTACION Folios: 309

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

LISTA DE CHEQUEO
ADMISION A TRAMITE - NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION [ ] **MODELO DE UTILIDAD** [ ] **Art. 33 Decisión 486/00**

- [ ] Indicación que se solicita una patente
- [ ] Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- [ ] Descripción de la invención
- [ ] Dibujos de ser estos pertinentes
- [ ] Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa [ ] Incompleta [ ]

PATENTE DE INVENCION PCT [X] **MODELO DE UTILIDAD PCT** [ ] **Art. 33 Decisión 486/00 Circular Única**

- [X] Indicación que se solicita una PCT
- [X] Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- [X] Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
- [ ] Dibujos de ser estos pertinentes
- [X] Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa [X] Incompleta [ ]

DISEÑO INDUSTRIAL [ ] **(Art. 119 Decisión 486/00)**

- [ ] Indicación que se solicita diseño industrial
- [ ] Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- [ ] Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño
- [ ] Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa [ ] Incompleta [ ]

ESQUEMA DE TRAZADO [ ] **(Art. 92 Decisión 486/00)**

- [ ] Indicación que se solicita un esquema de trazado
- [ ] Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- [ ] Representación gráfica de un esquema de trazado
- [ ] Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa [ ] Incompleta [ ]