08-83539

CSA220117

INVENTARIO

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

Organizacion y Digitalizacion CSA Ltda

SOLICITUD DE PCT

PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

08-83539

(21) EXPEDIENTE No.

(54) TITULO: PESTICIDAS QUE CONTIENEN UNA ESTRUCTURA DE SISAMIDA BICICLICA

(52) CLASIFICACION INTERNACIONAL: C07D 401/14, 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., 12 AGO. 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 08-083539- -00000-0000

Fecha: 2008-08-12 14:36:32 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 455

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRÁMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION (X) MODELO DE UTILIDAD ( )	(X)	(X)
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente	(X)	( )
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	(X)	( )
- Descripción de la invención	(X)	( )
- Dibujos de ser estos pertinentes	( )	( )
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	(X)	( )

COMPLETA (X) INCOMPLETA ( )

DISEÑO INDUSTRIAL ( )

- Indicación de que se solicita el registro de 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 ( )

EZQUEMA DE TRAZADO ( )

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	( )	( )
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	( )	( )
- Representación gráfica del Esquema de Trazado	( )	( )
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	( )	( )

COMPLETA ( ) INCOMPLETA ( )

Firma responsable: _____

Fecha: 12-08-08

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 08-083539- -00000-0000
Fecha: 2008-08-12 14:36:32 Dep: 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 455

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

16 Sept. 2008

SOLICITUD DE: PATENTE EN COLOMBIA

(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** Domicilio: **CH-4058 Basilea, SUIZA** Lugar de Constitución: **Suiza** Teléfono: Fax: E-mail:	IDENTIFICACIÓN C.C. [ ] NIT [ ] C.E. [ ] Otro [ ] Cual Número
(3) REPRESENTANTE O APODERADO (74)	Nombre: **MARGARITA CASTELLANOS A.** Dirección: **CALLE 94A No. 7A-09** Teléfono: **610 7420** Fax: **610 0706** E-mail: info@castellanosyco.com	IDENTIFICACIÓN C.C. [X] NIT [ ] C.E. [ ] Otro [ ] Cual Número **39'779.654** TPA **70,819**
INVENTOR (ES) (72)	**VER ANEXO # 1**	

(5) PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/EP2007/001283** Fecha **14/02/2007**

Publicación Internacional No. **WO 2007/093402** Fecha **23/08/2007**

(6) Título (54) **PESTICIDAS QUE CONTIENEN UNA ESTRUCTURA DE BISAMIDA BICICLICA**

(7) Clasificación Internacional (51) **C07D 401/14, A01N 43/00**

(8) Prioridad SI [X] NO [ ]

(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
EP	16/02/2006	06003094,7

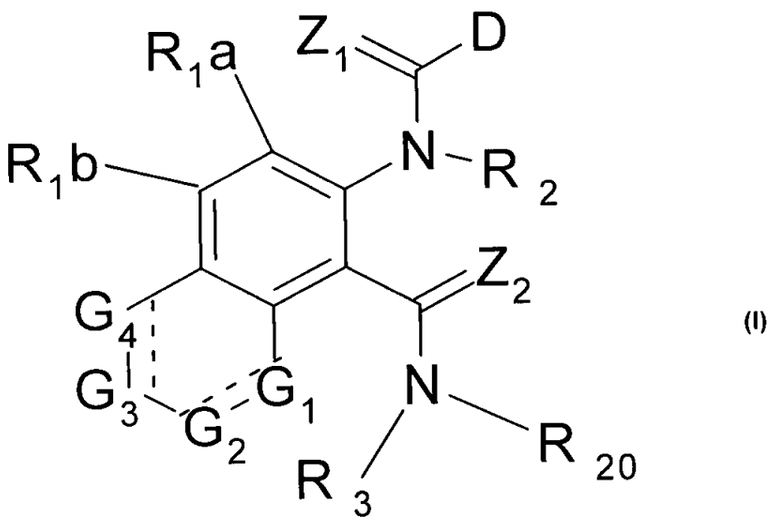
(9) Comprobante de pago No. **08-63,635** Fecha **Agosto 11 de 2008**

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.

12 AGO. 2008

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página. - MCA/gcb/P1634

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

ANEXO # 1

INVENTOR(ES) (72)

1 **OLIVIER LOISELEUR**
Syngenta Crop Protection AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basilea, SUIZA

2 **PATRICIA DURIEUX**
Syngenta Crop Protection AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basilea, SUIZA

3 **STEPHAN TRAH**
Syngenta Crop Protection AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basilea, SUIZA

4 **ANDREW EDMUNDS**
Syngenta Crop Protection AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basilea, SUIZA

5 **ANDRÉ JEANGUENAT**
Syngenta Crop Protection AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basilea, SUIZA

6 **ANDRÉ STOLLER**
Syngenta Crop Protection AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basilea, SUIZA

7 **DAVID JOHN HUGHES**
Syngenta Crop Protection AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basilea, SUIZA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 08-083539- -00000-0000
Fecha: 2008-08-12 14:36:32 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 455

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 63,635
FECHA : AGOSTO 11 DE 2008

***** 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	4807795	11/08/2008	4,811,000.00

***** 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	501,000.00
		TOTAL : $	501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

PCT

(43) International Publication Date
23 August 2007 (23.08.2007)

(10) International Publication Number
WO 2007/093402 A1

(51) International Patent Classification:
C07D 401/14 (2006.01) *C07D 417/14* (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) *A01N 43/00* (2006.01)
C07D 413/14 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2007/001283

(22) International Filing Date:
14 February 2007 (14.02.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
06003094.7 16 February 2006 (16.02.2006) EP

(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)*: **LOISELEUR, Olivier** [FR/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). **DURIEUX, Patricia** [FR/FR]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). **TRAH, Stephan** [DE/DE]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). **EDMUNDS, Andrew** [GB/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). **JEANGUENAT, André** [CH/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). **STOLLER, André** [CH/CH]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). **HUGHES, David, John** [GB/GB]; Syngenta Crop Protection AG, Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH).

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

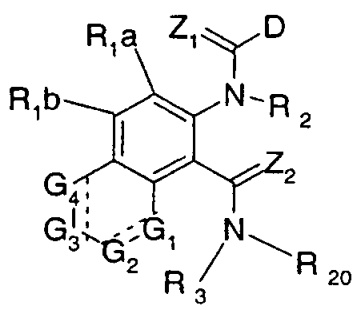
(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, 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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, 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*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: PESTICIDES CONTAINING A BICYCLIC BISAMIDE STRUCTURE



(I)

(57) Abstract: Compounds of formula (I), wherein the substituents are as defined in claim 1, and the agrochemically acceptable salts and all stereoisomers and tautomeric forms of the compounds of formula I can be used as agrochemical active ingredients and can be prepared in a manner known per se.

WO 2007/093402 A1

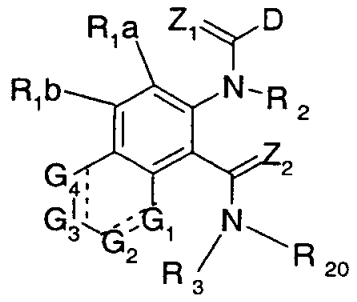
PESTICIDES CONTAINING A BICYCLIC BISAMIDE STRUCTURE

The present invention relates to bicyclic bisamide derivatives, to processes for their preparation, to compositions comprising those compounds, and to their use for controlling insects or representatives of the order Acarina.

Bisamide derivatives with insecticidal action are known and described, for example, in US 2003/0229050 and WO 2005/085234.

There have now been found novel bicyclic bisamide derivatives with pesticidal properties.

The present invention accordingly relates to compounds of formula I



(I),

wherein

G_1, G_2, G_3 and G_4 form together with the two carbon atoms to which G_1 and G_4 are attached, an aromatic ring system; wherein

G_1 is nitrogen, sulfur, oxygen, a direct bond or C-R_{5a};

G_2 is nitrogen, sulfur, oxygen, a direct bond or C-R_{5b};

G_3 is nitrogen, sulfur, oxygen, a direct bond or C-R_{5c};

G_4 is nitrogen, sulfur, oxygen, a direct bond or C-R_{5d}; with the provisos that

a) at least one substituent G represents nitrogen, sulfur or oxygen,

b) not more than 1 substituent G can at the same time form a direct bond,

c) not more than 2 substituents G can be oxygen or sulfur, and

d) 2 substituents G as oxygen and/or sulfur are separated by at least one carbon atom;

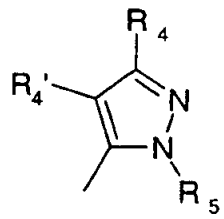
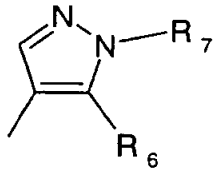
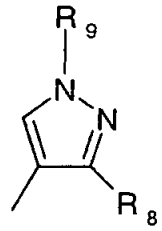
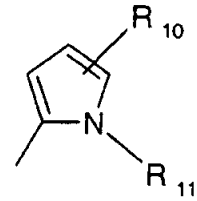
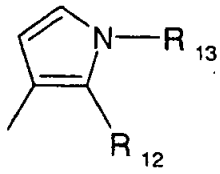
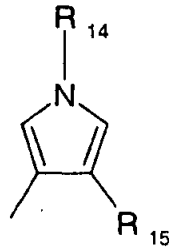
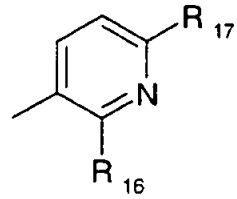
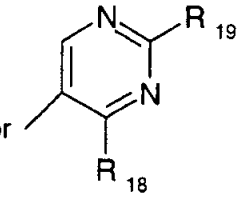
each of R_{1a}, R_{1b}, R_{5a}, R_{5b}, R_{5c}, and R_{5d} which may be the same or different, represents hydrogen, halogen, nitro, cyano, hydroxy, CHO, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_2-C_6haloalkenyl, C_2-C_6haloalkynyl, C_3-C_6halocycloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkoxy-C_1-C_4alkoxy-C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4haloalkylsulfinyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-

C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylsulfonyl-C_1-C_4alkyl, C_1-C_4alkylsulfoximino-C_1-C_4alkyl, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_4dialkylamino, C_3-C_6cycloalkylamino, C_1-C_6alkyl-C_3-C_6cycloalkylamino, C_2-C_4alkylcarbonyl, C_2-C_6alkoxycarbonyl, C_2-C_6alkylaminocarbonyl, C_3-C_6dialkylaminocarbonyl, C_2-C_6alkoxycarbonyloxy, C_2-C_6alkylaminocarbonyloxy, C_3-C_6dialkylaminocarbonyloxy, C_1-C_4alkoxyimino-C_1-C_4alkyl, C_3-C_6trialkylsilyl, phenyl, benzyl or phenoxy; or phenyl, benzyl or phenoxy mono-, di- or trisubstituted by halogen, cyano, nitro, halogen, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_2-C_6haloalkenyl, C_2-C_6haloalkynyl, C_3-C_6halocycloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_4dialkylamino, C_3-C_6cycloalkylamino, C_1-C_6alkyl-C_3-C_6cycloalkylamino, C_2-C_4alkylcarbonyl, C_2-C_6alkoxycarbonyl, C_2-C_6alkylaminocarbonyl, C_3-C_6dialkylaminocarbonyl, C_2-C_6alkoxycarbonyloxy, C_2-C_6alkylaminocarbonyloxy, C_3-C_6dialkylaminocarbonyloxy or C_3-C_6trialkylsilyl;

each of R_2 and R_3, which may be the same or different, represents hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl or C_3-C_8cycloalkyl; or C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl or C_3-C_8cycloalkyl substituted by one or more substituents selected from halogen nitro, cyano, hydroxy, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_4dialkylamino, C_3-C_6cycloalkylamino and C_1-C_6alkyl-C_3-C_6cycloalkylamino;

D is 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl; or phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl mono-, di- or trisubstituted by C_1-C_6alkyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_6haloalkyl, halogen, cyano, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4haloalkylsulfinyl or C_1-C_4haloalkylsulfonyl;

or D is a group


(D1),

(D2),

(D3),

(D4),

(D5),

(D6),

(D7) or

(D8);

or D is additionally phenyl if Z_1 is sulfur;

R_4, R_4', R_{10}, R_{17}, and R_{19} independently from each other, are hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_6haloalkyl, halogen, cyano, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_2-C_4alkoxycarbonyl, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4haloalkylsulfinyl or C_1-C_4haloalkylsulfonyl;

R_5, R_6, R_8, R_{11}, R_{12}, R_{15}, R_{16} and R_{18} independently from each other, are C_1-C_6alkyl, or C_1-C_6alkyl mono-, di- or trisubstituted by halogen, cyano, nitro, hydroxy, C_1-C_4alkoxy, C_2-C_4alkoxycarbonyl, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_4dialkylamino or C_3-C_6cycloalkylamino; or are phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl, 4-pyridyl; or are phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl mono-, di- or trisubstituted by C_1-C_6alkyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_6haloalkyl, halogen, cyano, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4haloalkylsulfinyl or C_1-C_4haloalkylsulfonyl;

R_7, R_9, R_{13} and R_{14} independently from each other, are hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6haloalkenyl, C_3-C_6alkenyl or C_3-C_6haloalkenyl;

R_{20} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, or C_3-C_6cycloalkyl; or is C_1-C_6alkyl, C_2-C_6 alkenyl, C_2-C_6 alkynyl or C_3-C_6 cycloalkyl substituted with one, two or three substituents selected from the group consisting of halogen, cyano, nitro, hydroxy, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylsulfoximino, C_2-C_6 alkoxycarbonyl, C_2-C_6 alkylcarbonyl, C_2-C_6trialkylsilyl, benzyl, phenoxy and a three- to ten-membered, monocyclic or fused bicyclic ring system which may be aromatic, partially saturated or fully saturated, wherein the six-membered aromatic ring system contains at least one heteroatom selected from the group consisting of oxygen, nitro and sulfur; it being possible for said benzyl, phenoxy and three- to ten-membered, monocyclic or fused bicyclic ring system in turn to be substituted by one to three substituents independently selected from the group consisting of C_1-C_4alkyl, C_2-C_4alkenyl, C_2-C_4alkynyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_2-C_4haloalkenyl, C_2-C_4haloalkynyl, C_2-C_6halocycloalkyl, halogen, cyano, nitro, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylsulfoximino, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_6dialkylamino, C_3-C_6cycloalkylamino, C_1-C_4alkyl-C_3-C_6cycloalkylamino, C_2-C_4alkylcarbonyl, C_2-C_6alkoxycarbonyl, C_2-C_6alkylaminocarbonyl, C_2-C_8 dialkylaminocarbonyl and C_2-C_6 trialkylsilyl;

it being possible for said three- to ten-membered, monocyclic or fused bicyclic ring system to be spiro-bonded to the C_3-C_6cycloalkyl group;

or R_{20} is C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_8dialkylamino, C_2-C_6 cycloalkylamino, C_2-C_6alkoxycarbonyl or C_2-C_6alkylcarbonyl;
or R_{20} is 3-oxetanyl, 3-thietanyl, 1-oxo-3-thietanyl, 1,1-dioxo-3-thietanyl, 1-imino-1-oxo-3-thietanyl, 3-azetdinyl, each optionally substituted with one to five substituents independently selected from C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 haloalkyl, halogen, cyano;each of Z_1 and Z_2, which may be the same or different, represents oxygen or sulfur;
and agronomically acceptable salts/isomers/enantiomers/tautomers/N-oxides of those compounds.

Compounds I which have at least one basic centre can form, for example, acid addition salts, for example with strong inorganic acids such as mineral acids, for example perchloric acid, sulfuric acid, nitric acid, nitrose acid, a phosphorus acid or a hydrohalic acid, with strong organic carboxylic acids, such as C_1-C_4alkanecarboxylic acids which are unsubstituted or substituted, for example by halogen, for example acetic acid, such as saturated or unsaturated dicarboxylic acids, for example oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, fumaric acid or phthalic acid, such as hydroxycarboxylic acids, for example ascorbic acid, lactic acid, malic acid, tartaric acid or citric acid, or such as benzoic acid, or with organic sulfonic acids, such as C_1-C_4alkane- or arylsulfonic acids which are unsubstituted or substituted, for example by halogen, for example methane- or p-toluenesulfonic acid. Compounds I which have at least one acidic group can form, for example, salts with bases, for example mineral salts such as alkali metal or alkaline earth metal salts, for example sodium, potassium or magnesium salts, or salts with ammonia or an organic amine, such as morpholine, piperidine, pyrrolidine, a mono-, di- or tri-lower-alkylamine, for example ethyl-, diethyl-, triethyl- or dimethylpropylamine, or a mono-, di- or trihydroxy-lower-alkylamine, for example mono-, di- or triethanolamine. Where appropriate, the corresponding internal salts can furthermore be formed. Preferred within the scope of the invention are agrochemically advantageous salts; however, the invention also encompasses salts which have disadvantage for agrochemical use, for example salts which are toxic to bees or fish, and which are employed, for example, for the isolation or purification of free compounds I or agrochemically utilizable salts thereof. Owing to the close relationship between the compounds I in free form and in the form of their salts, for the purposes of the invention the free compounds I or their salts hereinabove and hereinbelow are respectively to be understood as including, where appropriate, the corresponding salts or the free compounds I. The same applies analogously

to tautomers of compounds I and salts thereof. In general, the free form is preferred in each case.

The alkyl groups occurring in the definitions of the substituents can be straight-chain or branched and are, for example, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, iso-butyl, tert-butyl, pentyl and hexyl and their branched isomers. Alkoxy, alkenyl and alkynyl radicals are derived from the alkyl radicals mentioned. The alkenyl and alkynyl groups can be mono- or polyunsaturated.

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

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 trichloro-methyl, difluorochloromethyl, difluoromethyl, trifluoromethyl and dichlorofluoromethyl.

Suitable haloalkenyl groups are alkenyl groups which are mono- or polysubstituted by halogen, halogen being fluorine, chlorine, bromine and iodine and in particular fluorine and chlorine, for example 2,2-difluoro-1-methylvinyl, 3-fluoropropenyl, 3-chloropropenyl, 3-bromopropenyl, 2,3,3-trifluoropropenyl, 2,3,3-trichloropropenyl and 4,4,4-trifluorobut-2-en-1-yl. Among the C_3-C_{20}alkenyl groups which are mono-, di- or trisubstituted by halogen, preference is given to those having a chain length of from 3 to 5 carbon atoms.

Suitable haloalkynyl groups are, for example, alkynyl groups which are mono- or polysubstituted by halogen, halogen being bromine, iodine and in particular fluorine and chlorine, for example 3-fluoropropynyl, 3-chloropropynyl, 3-bromopropynyl, 3,3,3-trifluoro-propynyl and 4,4,4-trifluorobut-2-yn-1-yl. Among the alkynyl groups which are mono- or polysubstituted by halogen, preference is given to those having a chain length of from 3 to 5 carbon atoms.

Alkoxy groups preferably have a preferred chain length of from 1 to 6 carbon atoms. Alkoxy is, for example, methoxy, ethoxy, propoxy, i-propoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy and

tert-butoxy and also the isomeric pentyloxy and hexyloxy radicals; preferably methoxy and ethoxy.

Alkoxycarbonyl is, for example, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, isopropoxycarbonyl, n-butoxycarbonyl, isobutoxycarbonyl, sec-butoxycarbonyl or tert-butoxycarbonyl; preferably methoxycarbonyl or ethoxycarbonyl. Haloalkoxy groups preferably have a chain length of from 1 to 6 carbon atoms. Haloalkoxy is, for example, fluoromethoxy, difluoromethoxy, trifluoromethoxy, 2,2,2-trifluoroethoxy, 1,1,2,2-tetrafluoroethoxy, 2-fluoroethoxy, 2-chloroethoxy, 2,2-difluoroethoxy and 2,2,2-trichloroethoxy; preferably difluoromethoxy, 2-chloroethoxy and trifluoromethoxy. Alkylthio groups preferably have a chain length of from 1 to 6 carbon atoms. Alkylthio is, for example, methylthio, ethylthio, propylthio, isopropylthio, n-butylthio, isobutylthio, sec-butylthio or tert-butylthio, preferably methylthio and ethylthio. Alkylsulfinyl is, for example, methylsulfinyl, ethylsulfinyl, propylsulfinyl, isopropylsulfinyl, n-butylsulfinyl, isobutylsulfinyl, sec-butylsulfinyl, tert-butylsulfinyl; preferably methylsulfinyl and ethylsulfinyl.

Alkylsulfonyl is, for example, methylsulfonyl, ethylsulfonyl, propylsulfonyl, isopropylsulfonyl, n-butylsulfonyl, isobutylsulfonyl, sec-butylsulfonyl or tert-butylsulfonyl; preferably methylsulfonyl or ethylsulfonyl.

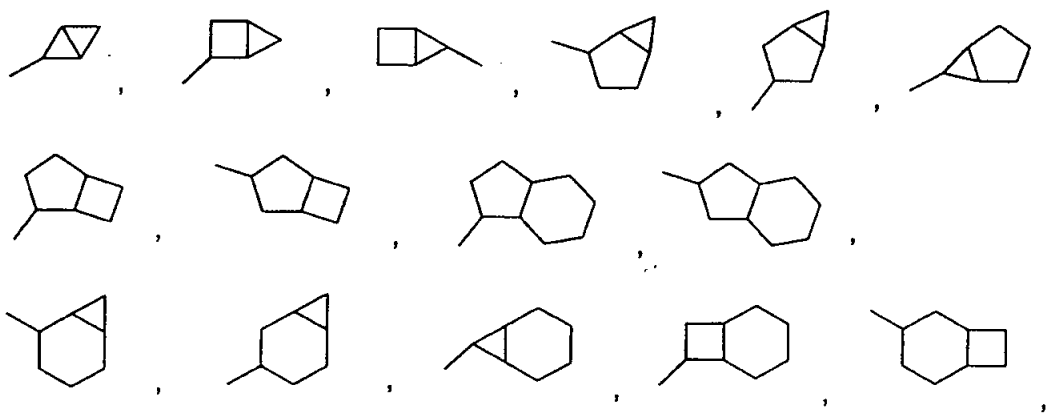
Alkylamino is, for example, methylamino, ethylamino, n-propylamino, isopropylamino or the isomeric butylamines. Dialkylamino is, for example, dimethylamino, methylethylamino, diethylamino, n-propylmethylamino, dibutylamino and diisopropylamino. Preference is given to alkylamino groups having a chain length of from 1 to 4 carbon atoms.

Alkoxyalkyl groups preferably have a chain length of 1 to 6 carbon atoms.
Alkoxyalkyl is, for example, methoxymethyl, methoxyethyl, ethoxymethyl, ethoxyethyl, n-propoxymethyl, n-propoxyethyl, isopropoxymethyl or isopropoxyethyl.

Alkylthioalkyl groups preferably have from 1 to 8 carbon atoms. Alkylthioalkyl is, for example, methylthiomethyl, methylthioethyl, ethylthiomethyl, ethylthioethyl, n-propylthiomethyl, n-propylthioethyl, isopropylthiomethyl, isopropylthioethyl, butylthiomethyl, butylthioethyl or butylthiobutyl.

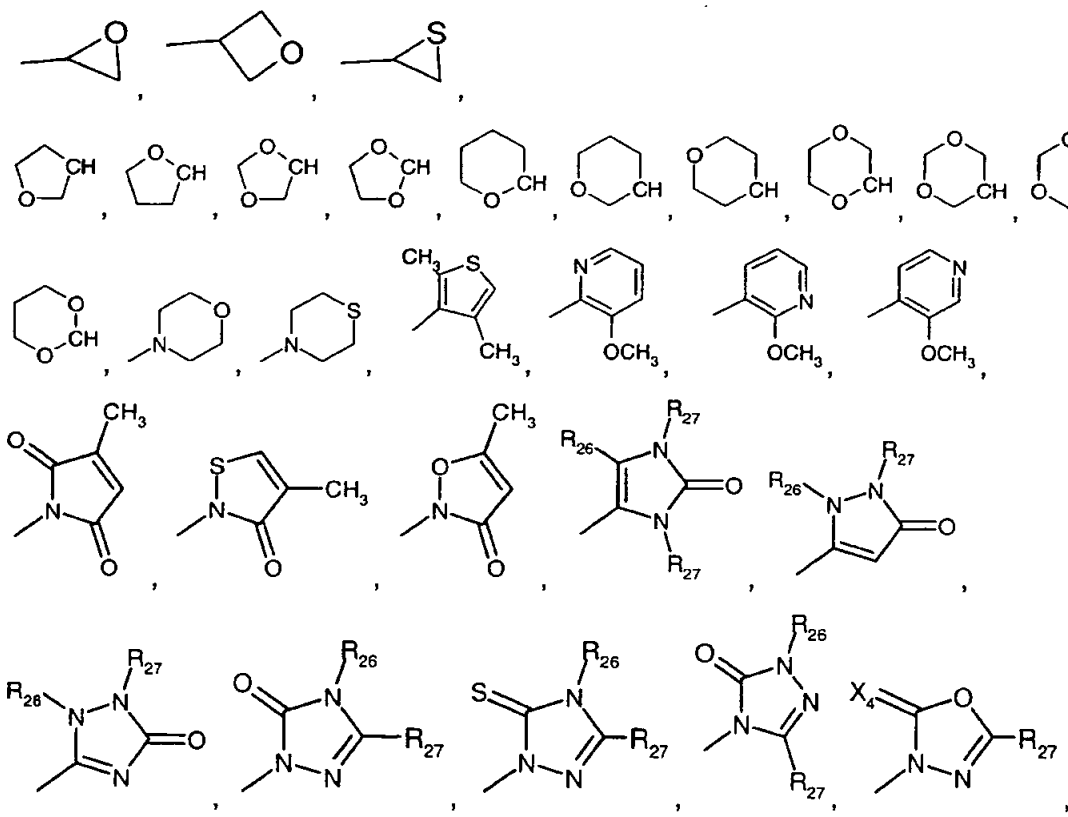
The cycloalkyl groups preferably have from 3 to 6 ring carbon atoms, for example cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl and cyclohexyl. Phenyl, also as part of a substituent such as phenoxy, benzyl, benzyloxy, benzoyl, phenylthio, phenylalkyl, phenoxyalkyl, may be substituted. In this case, the substituents can be in ortho, meta and/or para position. The preferred substituent positions are the ortho and para positions to the ring attachment point.

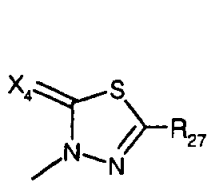
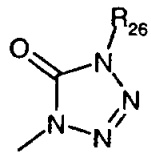
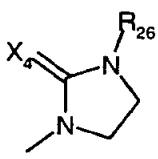
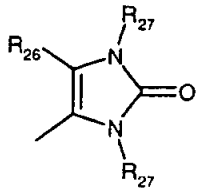
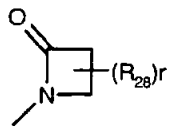
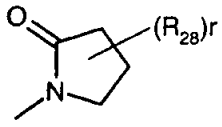
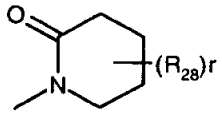
According to the present invention, a three- to ten-membered monocyclic or fused bicyclic ring system which may be aromatic, partially saturated or fully saturated is, depending of the number of ring members, for example, selected from the group consisting of



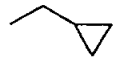
cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, where said cycloalkylgroups for their part may be preferably unsubstituted or substituted by C_1-C_6alkyl or halogen, or is naphthyl or the following heterocyclic groups: pyrrolyl; pyridyl; pyrazolyl; pyrimidyl; pyrazinyl; imidazolyl; thiadiazolyl; quinazolinyl; furyl; oxadiazolyl; indolizinyl; pyranyl; isobenzofuranyl; thienyl; naphthyridinyl; (1-methyl-1H-pyrazol-3-yl)-; (1-ethyl-1H-pyrazol-3-yl)-; (1-propyl-1H-pyrazol-3-yl)-; (1H-pyrazol-3-yl)-; (1,5-dimethyl-1H-pyrazol-3-yl)-; (4-chloro-1-methyl-1H-pyrazol-3-yl)-; (1H-pyrazol-1-yl)-; (3-methyl-1H-pyrazol-1-yl)-; (3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-; (3-isoxazolyl)-; (5-methyl-3-isoxazolyl)-; (3-methyl-5-isoxazolyl)-; (5-isoxazolyl)-; (1H-pyrrol-2-yl)-; (1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)-; (1H-pyrrol-1-yl)-; (1-methyl-1H-pyrrol-3-yl)-; (2-furanyl)-; (5-methyl-2-furanyl)-; (3-furanyl)-; (5-methyl-2-thienyl)-; (2-thienyl)-; (3-thienyl)-; (1-methyl-1H-imidazol-2-yl)-; (1H-imidazol-2-yl)-; (1-methyl-1H- imidazol-4-yl)-; (1- methyl-1H-imidazol-5-yl)-; (4-methyl-2-oxazolyl)-; (5-methyl-2-oxazolyl)-; (2-oxazolyl)-; (2-methyl-5-oxazolyl)-; (2-methyl-4-oxazolyl)-; (4-methyl-2-thiazolyl)-; (5-methyl-2-thiazolyl)-; (2-thiazolyl)-; (2-methyl-5-thiazolyl)-; (2-methyl-4-thiazolyl)-; (3-methyl-4-isothiazolyl)-; (3-methyl-5-isothiazolyl)-; (5-methyl-3-isothiazolyl)-; (1-methyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)-; (2-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl)-; (4-methyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl)-; (1-methyl-1H-1,2,4-triazol-3-yl)-; (1,5-dimethyl-1H-1,2,4-triazol-

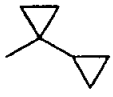
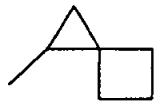
3-yl)-; (3-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-yl)-; (5-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-yl)-; (4,5-dimethyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)-; (4-methyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)-; (4H-1,2,4-triazol-4-yl)-; (5-methyl-1,2,3-oxadiazol-4-yl)-; (1,2,3-oxadiazol-4-yl)-; (3-methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl)-; (5-methyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl)-; (4-methyl-3-furazanyl)-; (3-furazanyl)-; (5-methyl-1,2,4-oxadiazol-2-yl)-; (5-methyl-1,2,3-thiadiazol-4-yl)-; (1,2,3-thiadiazol-4-yl)-; (3-methyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl)-; (5-methyl-1,2,4-thiadiazol-3-yl)-; (4-methyl-1,2,5-thiadiazol-3-yl)-; (5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-; (1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)-; (1H-tetrazol-5-yl)-; (5-methyl-1H-tetrazol-1-yl)-; (2-methyl-2H-tetrazol-5-yl)-; (2-ethyl-2H-tetrazol-5-yl)-; (5-methyl-2H-tetrazol-2-yl)-; (2H-tetrazol-2-yl)-; (2-pyridyl)-; (6-methyl-2-pyridyl)-; (4-pyridyl)-; (3-pyridyl)-; (6-methyl-3-pyridazinyl)-; (5-methyl-3-pyridazinyl)-; (3-pyridazinyl)-; (4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)-; (4-methyl-2-pyrimidinyl)-; (2-pyrimidinyl)-; (2-methyl-4-pyrimidinyl)-; (2-chloro-4-pyrimidinyl)-; (2,6-dimethyl-4-pyrimidinyl)-; (4-pyrimidinyl)-; (2-methyl-5-pyrimidinyl)-; (6-methyl-2-pyrazinyl)-; (2-pyrazinyl)-; (4,6-dimethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-; (4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)-; (1,3,5-triazin-2-yl)-; (4-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-; (3-methyl-1,2,4-triazin-5-yl)-; (3-methyl-1,2,4-triazin-6-yl)-;

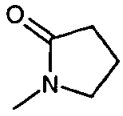








and


wherein each R_{26} is methyl, each R_{27} and each R_{28} are independently hydrogen, C_1-C_3alkyl, C_1-C_3alkoxy, C_1-C_3alkylthio or trifluoromethyl, X_4 is oxygen or sulfur and r is 1, 2, 3 or 4.

Examples for a three- to ten-membered, monocyclic or fused bicyclic ring system which is spiro-bonded to the C_3-C_6cycloalkyl group of the substituent R_{20} are  ,

 ,  and  ;

Where no free valency is indicated in those definitions, for example as in  , the linkage site is located at the carbon atom labelled "CH" or in a case such as, for example,  at the bonding site indicated at the bottom left.

Preferably Z_1 and/or Z_2 is oxygen.

Preferably R_4 is hydrogen.

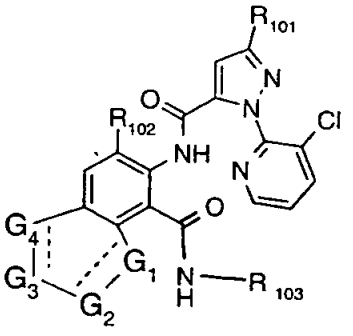
Further compounds of formula I are preferred, wherein R_2 and/or R_3 is hydrogen.

R_{20} is preferably hydrogen, methyl, ethyl, i-propyl, tert.-butyl, CH_2-C_3H_5, $C(CH_2CH_2)$-C_3H_5, $C(CH_3)_2CH_2SCH_3$, $C(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$, $C(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$,CH_2CN, $CH(CH_3)CH_3SCH_3$, $CH(CH_3)CH_3S(O)CH_3$ or $CH(CH_3)CH_3S(O)_2CH_3$, 3-methyl-thietan-3-yl, 1-oxo-3-methyl-thietan-3-yl or 1,1-dioxo-3-methyl-thietan-3-yl, in particular hydrogen, methyl, ethyl, i-propyl, tert.-butyl, CH_2-C_3H_5, $C(CH_2CH_2)$-C_3H_5, $C(CH_3)_2CH_2SCH_3$, $C(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$, $C(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$,CH_2CN, $CH(CH_3)CH_3SCH_3$, $CH(CH_3)CH_3S(O)CH_3$ or $CH(CH_3)CH_3S(O)_2CH_3$.

Special emphasis should also be given to compounds of formula I wherein D is a group D_1, wherein R_5 is 2-pyridyl which can be substituted by halogen, preferably which is monosubstituted by chloro at the 3-position of the pyridine ring and R_4 is halogen preferably chloro or bromo, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_4haloalkoxy most preferably OCF_2H or 2,2,2-trifluoroethoxy, preferably C_1-C_6haloalkyl, most preferably trifluoromethyl.

Special mention should be made of compounds of formula I wherein
each of R_{1a}, R_{1b}, R_{5a}, R_{5b}, R_{5c}, and R_{5d} which may be the same or different, represents hydrogen, halogen, cyano, hydroxy, CHO, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkoxy-C_1-C_4alkoxy-C_1-C_4alkyl, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylsulfonyl-C_1-C_4alkyl, C_1-C_4alkylsulfoximino-C_1-C_4alkyl, C_2-C_4dialkylamino or C_1-C_4alkoxyimino-C_1-C_4alkyl.

An outstanding group of compounds of formula I is represented by the formula Ib

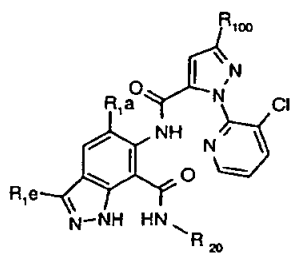


(Ib)

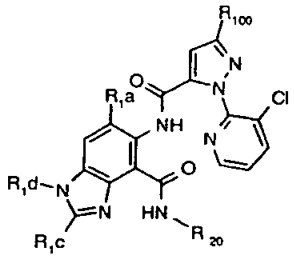
wherein G_1, G_2, G_3 and G_4 have the meaning as given for formula I above;
R_{101} is halogen, haloalkyl, haloalkoxy, alkoxy, especially difluoromethyl, trifluoromethyl, chlorine, bromine, OCF_2H,O-CH_2-CF_3 or OCH_3, in particular halogen, haloalkyl, haloalkoxy, especially trifluoromethyl, chlorine, bromine, OCF_2H or O-CH_2-CF_3;
R_{102} is halogen, C_1-C_6-alkyl, C_2-C_6-alkynyl, cyano, especially methyl, ethynyl, chlorine or bromine; in particular halogen, C_1-C_6-alkyl, especially methyl, chlorine or bromine; and
R_{103} is methyl, ethyl, i-propyl, tert.-butyl, CH_2-C_3H_5, $C(CH_2CH_2)$-C_3H_5, $C(CH_3)_2CH_2SCH_3$, $C(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$ or $C(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$, CH_2CN, $CH(CH_3)CH_3SCH_3$, $CH(CH_3)CH_3S(O)CH_3$ or $CH(CH_3)CH_3S(O)_2CH_3$, 3-methyl-thietan-3-yl, 1-oxo-3-methyl-thietan-3-yl or 1,1-dioxo-3-methyl-thietan-3-yl; in particular methyl, ethyl, i-propyl, tert.-butyl, CH_2-C_3H_5, $C(CH_2CH_2)$-C_3H_5, $C(CH_3)_2CH_2SCH_3$, $C(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$ or

$C(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$, CH_2CN, $CH(CH_3)CH_3SCH_3$, $CH(CH_3)CH_3S(O)CH_3$ or $CH(CH_3)CH_3S(O)_2CH_3$.

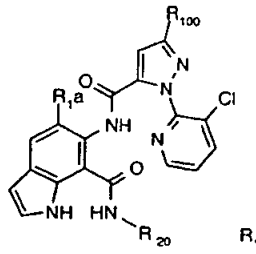
Especially preferred compounds of formula I are represented by the following formulae:



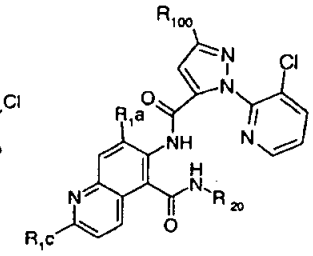
(Ic) Indazoles



(Id) Benzoimidazoles



(Ie) Indoles and

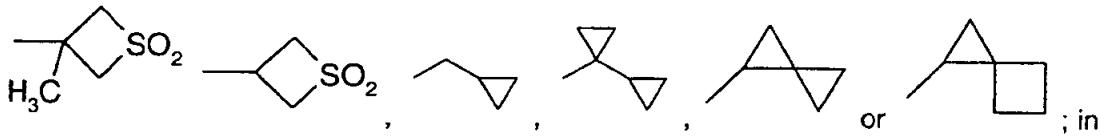


(If) Quinolines, in particular formula (Ic);

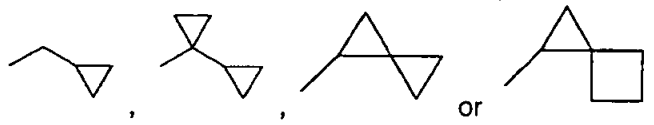
wherein

R_{1a} is preferably hydrogen, C_1-C_4alkyl, C_2-C_4alkynyl, halogen or cyano;

R_{20} is preferably hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylthio-C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylsulfonyl-C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylsulfinyl-C_1-C_6alkyl, thiethan-3-yl, thiethan-3-yl substituted by C_1-C_4alkyl, preferably 3-methyl-thietan-3-yl,



; in particular hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylthio-C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylsulfonyl-C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylsulfinyl-C_1-C_6alkyl,



;

R_{100} is preferably halogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxy or C_1-C_6haloalkoxy; in particular halogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl or C_1-C_6haloalkoxy;

R_{1c} is hydrogen, CH_3, CH_2CH_3, OCH_3, SCH_3, Cl, O, NH_2, Br, $NHCH_3$ or $N(CH_3)_2$;

R_{1d} is hydrogen or CH_3; in particular CH_3; and

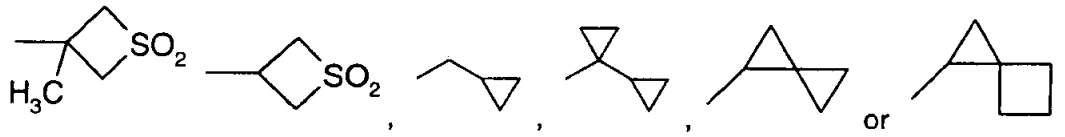
R_{1e} is hydrogen, halogen or CH_3; preferably hydrogen.

Further preferred embodiments of the present invention are the embodiments E1 to E99, which are defined as compounds of formula I which are represented by one formula selected from the group consisting of the formulae T1 to T99 as described below,

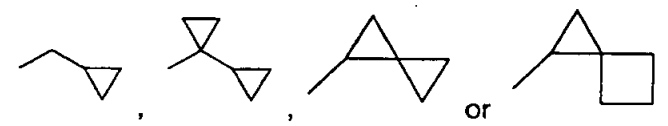
wherein in formulae T1 to T99

R_{1a} is preferably hydrogen, C_1-C_4alkyl, C_2-C_4alkynyl, halogen or cyano; in particular chloro or methyl;

R_{20} is preferably hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylthio-C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylsulfonyl-C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylsulfinyl-C_1-C_6alkyl, thiethan-3-yl, thiethan-3-yl substituted by C_1-C_4alkyl, preferably 3-methyl-thietan-3-yl,



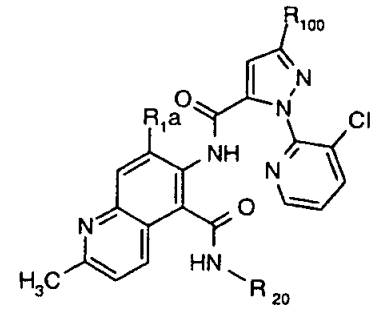
; in particular hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylthio-C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylsulfonyl-C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylsulfinyl-C_1-C_6alkyl,



, especially isopropyl; and

R_{100} is preferably halogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxy or C_1-C_6haloalkoxy; in particular halogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl or C_1-C_6haloalkoxy; in particular trifluorormethyl, difluoromethyl, methoxy, bromo, chloro or 1,1,1-trifluoroethoxy.

For example, embodiment E1 is represented by the compounds of formula T1

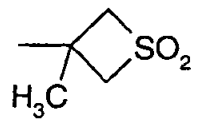
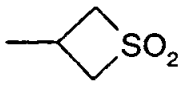
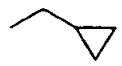
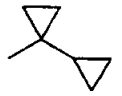


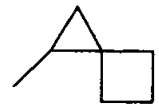
(T1),

wherein

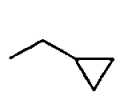
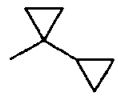
R_{1a} is preferably hydrogen, C_1-C_4alkyl, C_2-C_4alkynyl, halogen or cyano; in particular chloro or methyl;

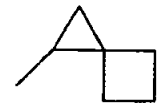
R_{20} is preferably hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylthio-C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylsulfonyl-C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylsulfinyl-C_1-C_6alkyl, thiethan-3-yl, thiethan-3-yl substituted by C_1-C_4alkyl, preferably 3-methyl-thietan-3-yl,



particular hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylthio-C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylsulfonyl-C_1-C_6alkyl, C_1-C_6alkylsulfinyl-C_1-C_6alkyl,



, especially isopropyl; and

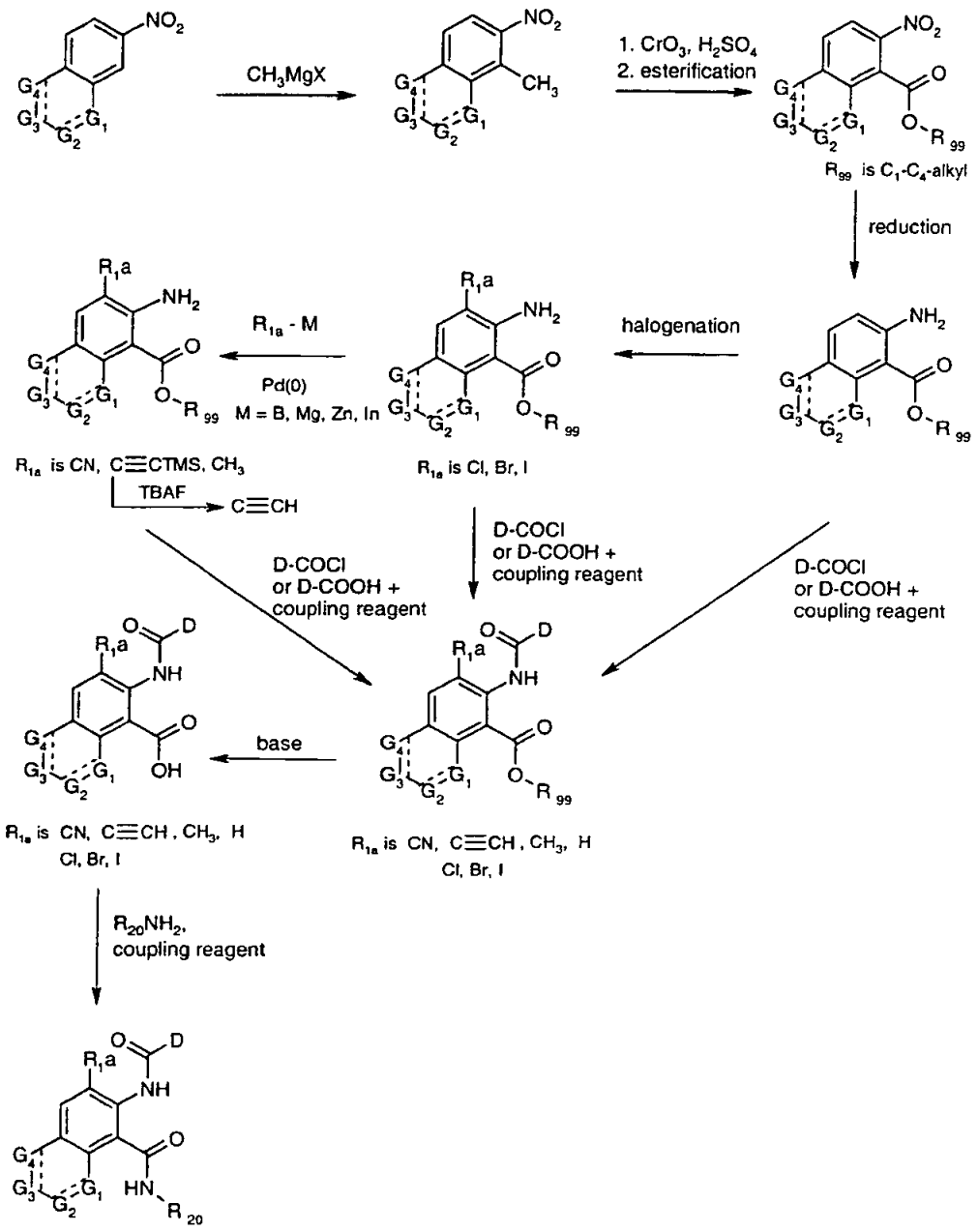
R_{100} is preferably halogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_1-C_6alkoxy or C_1-C_6haloalkoxy; in particular halogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl or C_1-C_6haloalkoxy; in particular trifluorormethyl, difluoromethyl, methoxy, bromo, chloro or 1,1,1-trifluoroethoxy.

Embodiments E2 to E99 are defined accordingly.

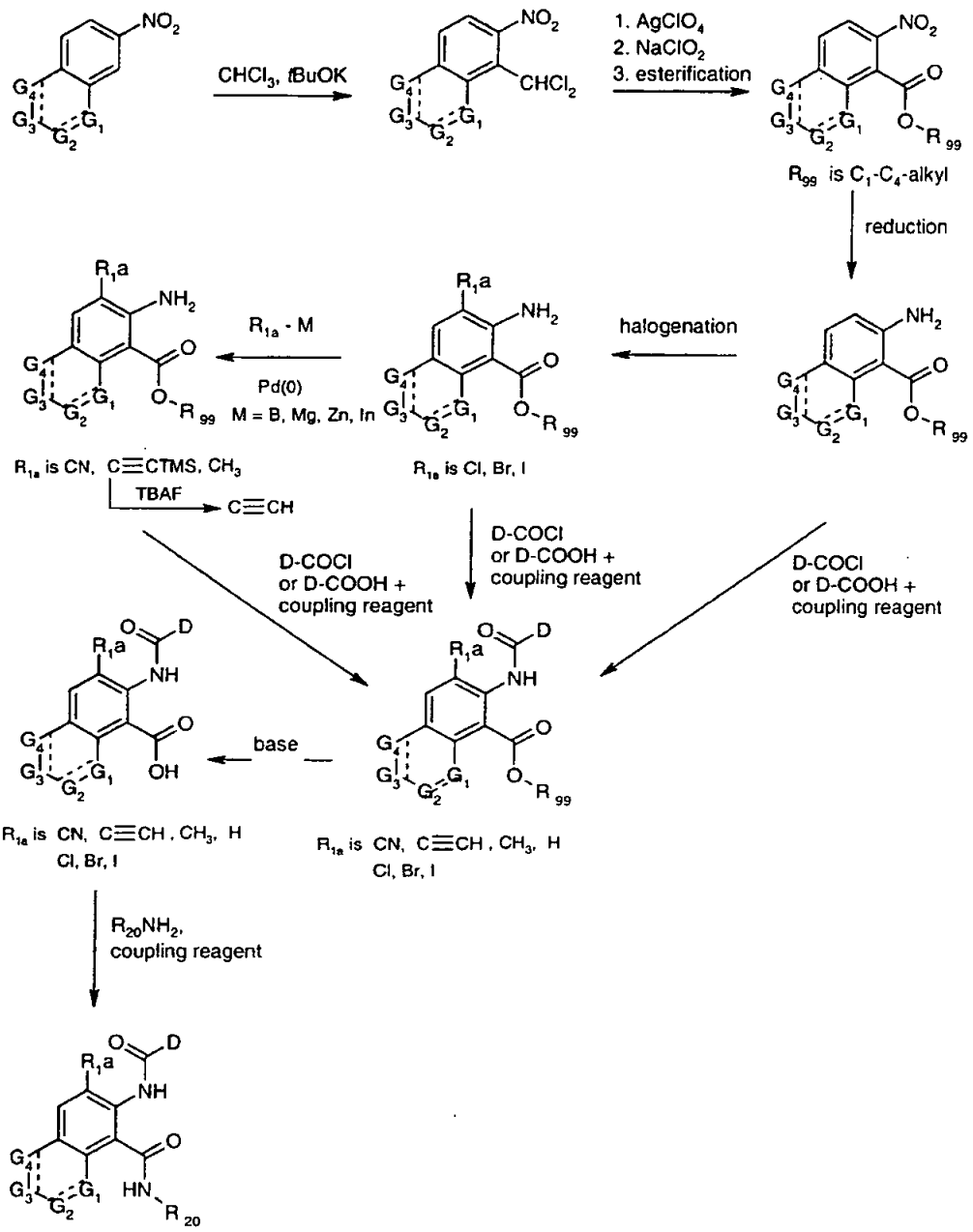
The process according to the invention for preparing compounds of the formula I is carried out analogously to known processes, for example as described in described, for example, in US 2003/0229050 and WO 2005/085234.

The general preparation of the compounds of formula I is illustrated in the following reaction schemes:

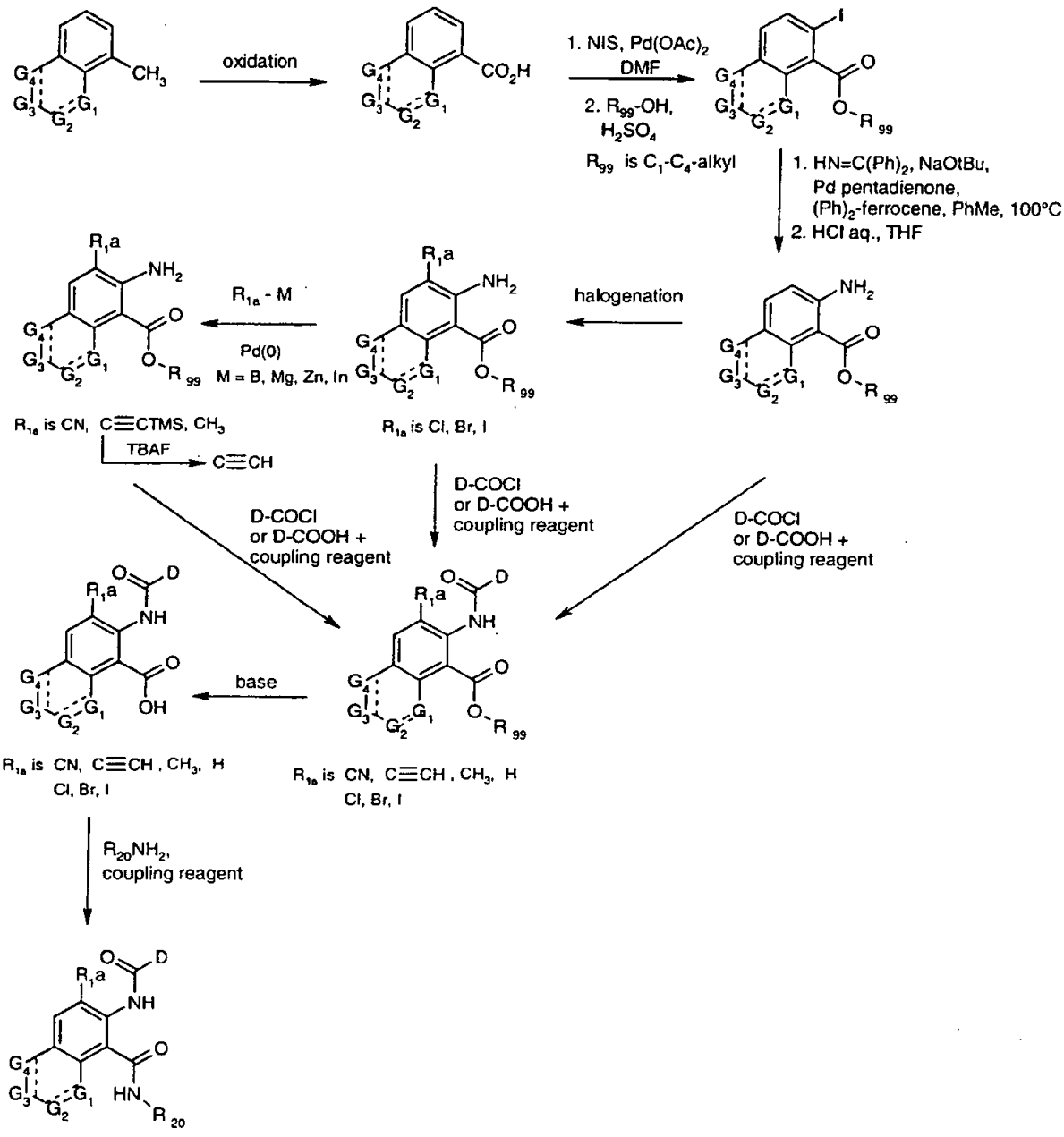
Reaction Scheme 1: Preparation of Compounds of Formula I:



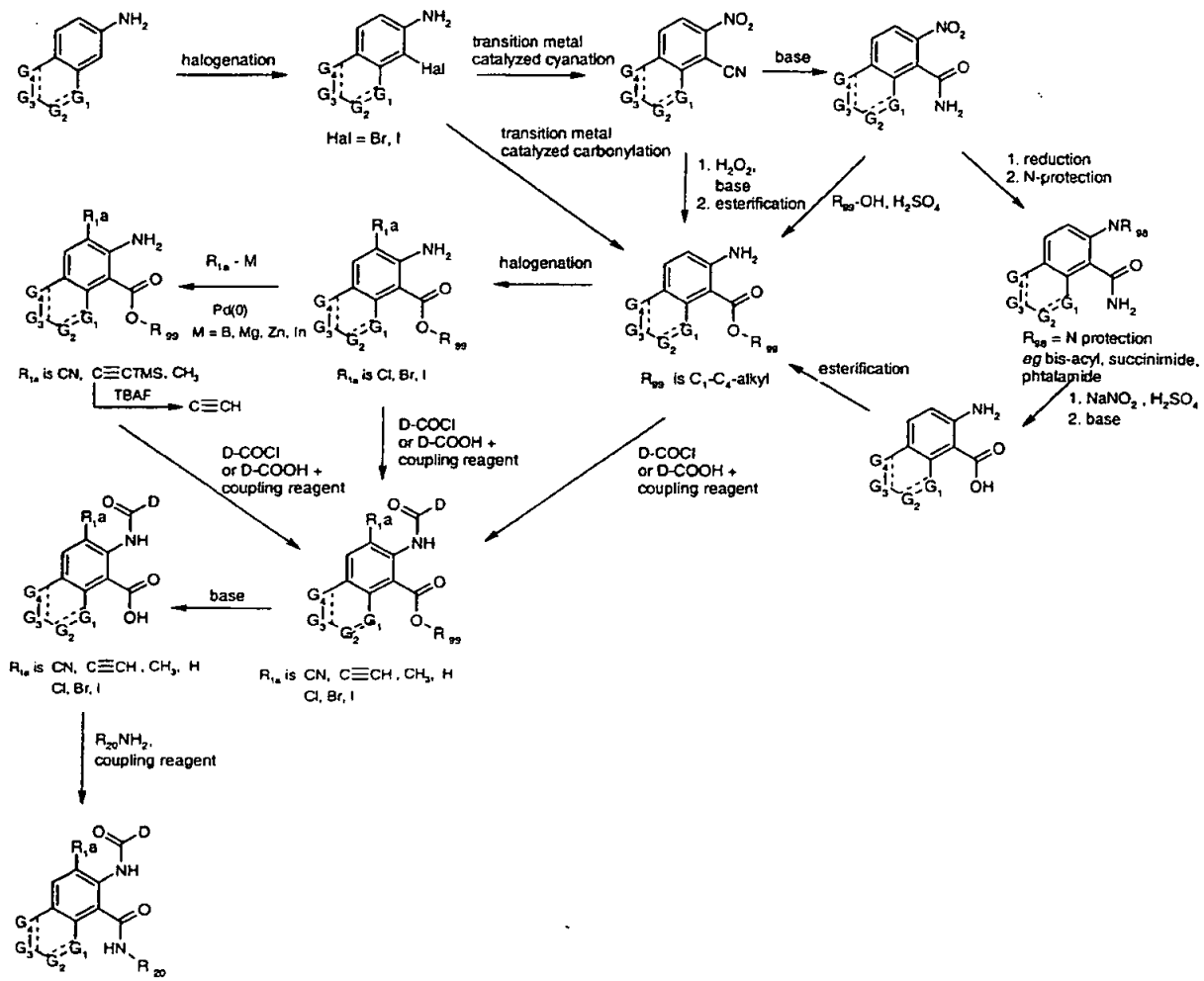
Reaction Scheme 2: Preparation of Compounds of Formula I:



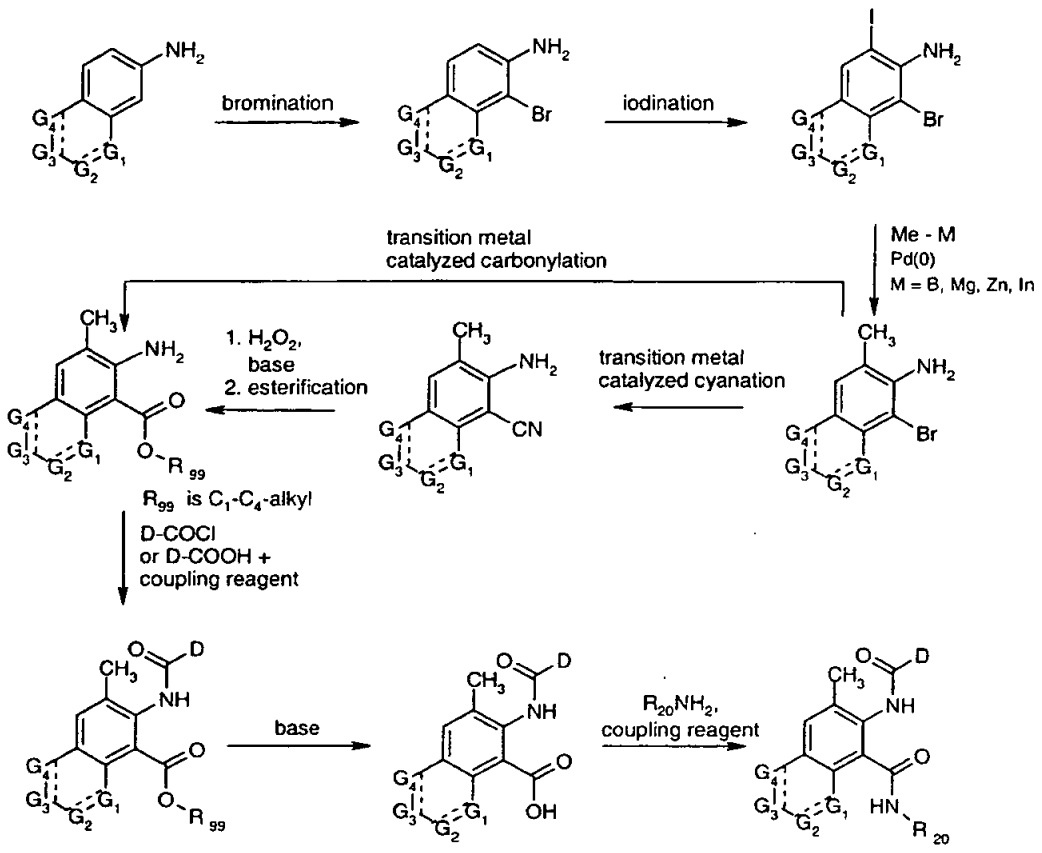
Reaction Scheme 3: Preparation of Compounds of Formula I:



Reaction Scheme 4: Preparation of Compounds of Formula I:

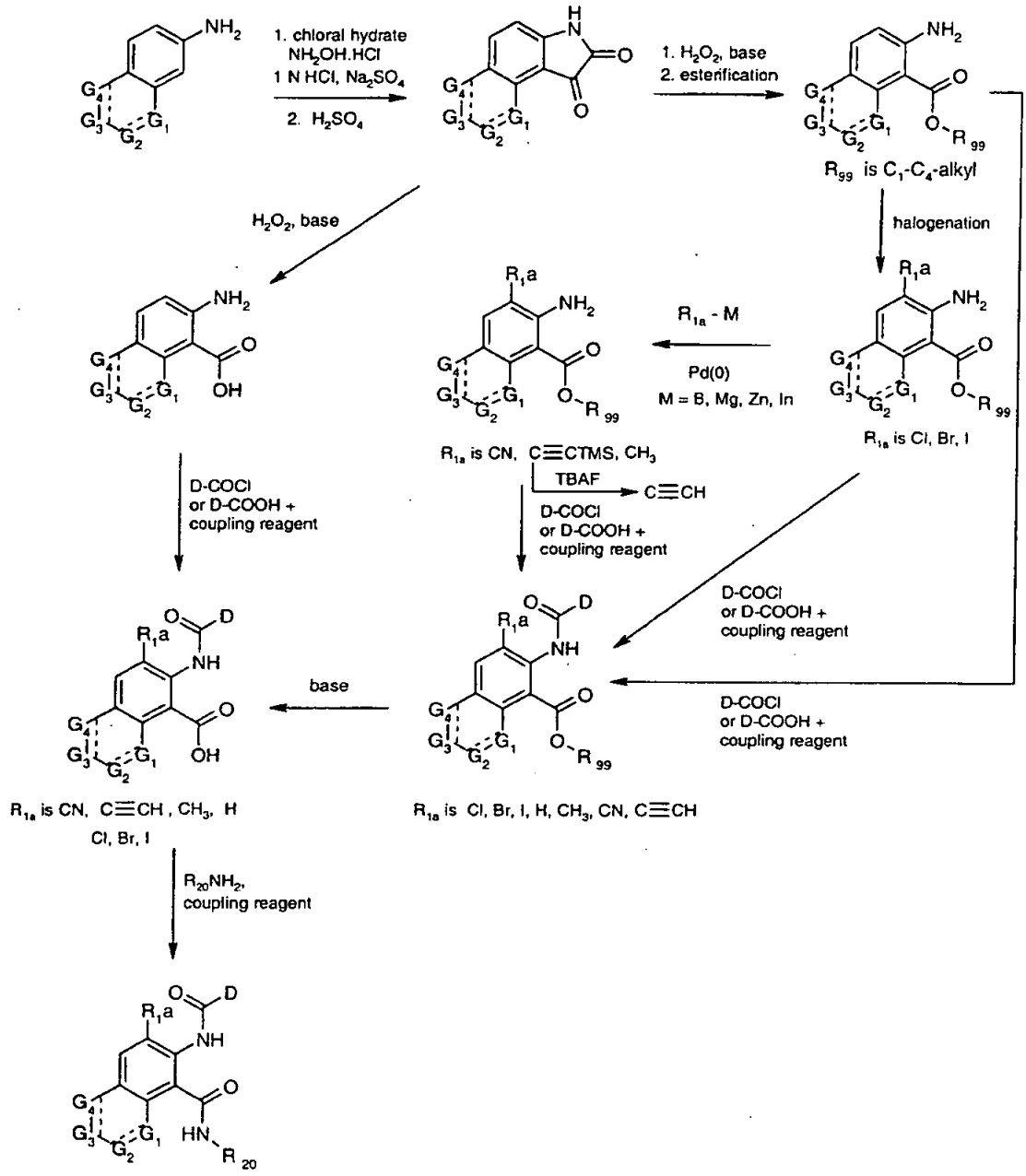


Reaction Scheme 5: Preparation of Compounds of Formula I:

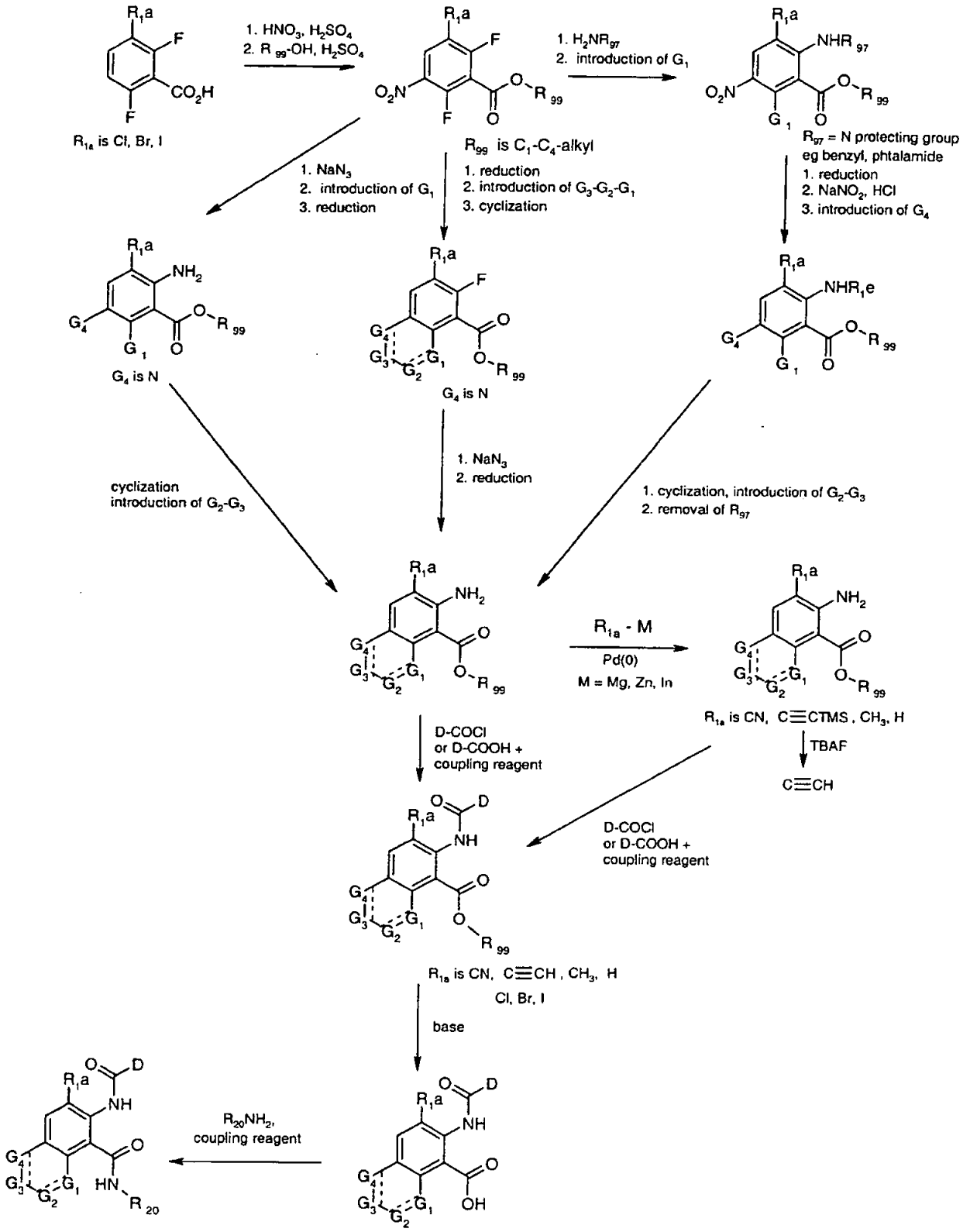


Reaction Scheme 6: Preparation of Compounds of Formula I (for indazoles):

:



Reaction Scheme 7: Preparation of Compounds of Formula I:



Reaction Scheme 7: Preparation of Compounds of Formula I (for indoles):

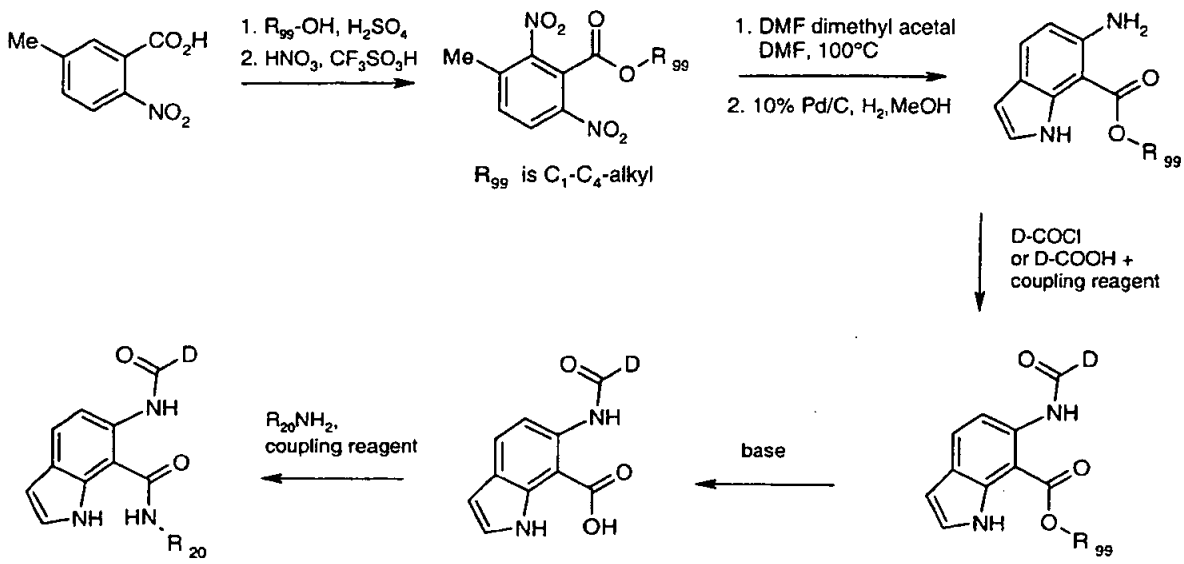
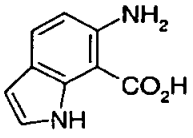
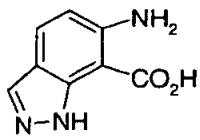
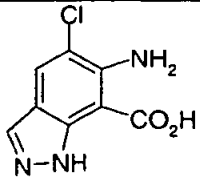
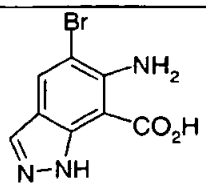
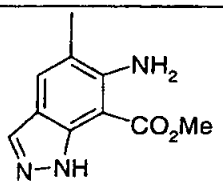
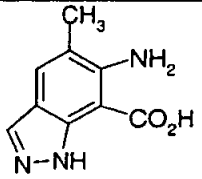
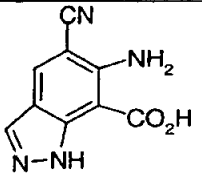
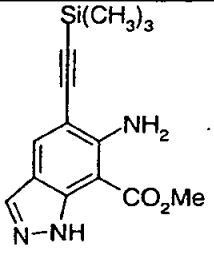
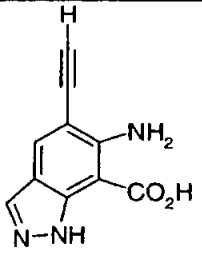
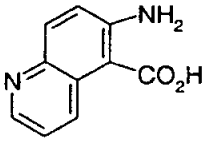
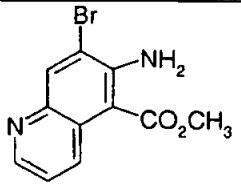
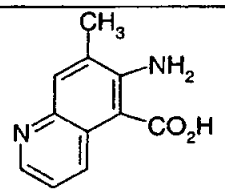
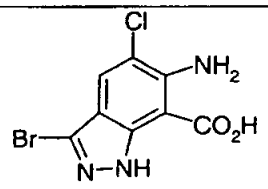
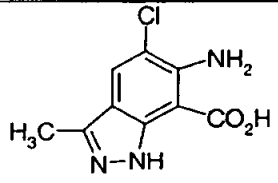
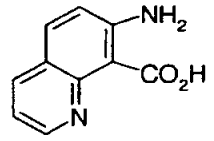
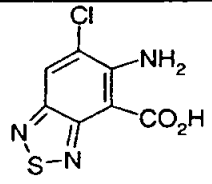
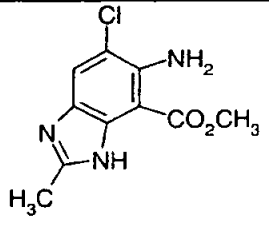
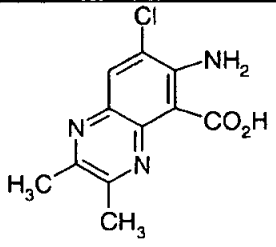
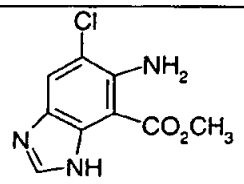


Table B: Intermediates:

Anthranilic Acids And Methyl Ester Derivatives	MS/NMR
	^{1}H-NMR (MeOD_4, 400 MHz): 7.51 (m, 1H), 7.05 (d, 1H), 6.55 (d, 1H), 6.33 (m, 1H) ppm
	178 / 179 $(M+H)^+$
	212 / 214 $(M+H)^+$
	256 / 258 $(M+H)^+$

Anthranilic Acids And Methyl Ester Derivatives	MS/NMR
	318 / 319 $(M+H)^+$
	192 / 193 $(M+H)^+$
	203 / 204 $(M+H)^+$
	288 / 289 $(M+H)^+$
	202 / 203 $(M+H)^+$
	189 / 190 $(M+H)^+$
	280 / 282 $(M+H)^+$

Anthranilic Acids And Methyl Ester Derivatives	MS/NMR
	203 / 204 $(M+H)^+$
	290 / 292 $(M+H)^+$
	226 / 228 $(M+H)^+$
	189 / 190 $(M+H)^+$
	228 / 230 $(M-H)^-$
	^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): 8.36 (s 1H), 7.60 (s, 1H), 4.02 (s, 3H), 3.99 (s, 3H) ppm
	274 / 276 $(M+Na)^+$

Anthranilic Acids And Methyl Ester Derivatives	MS/NMR
	226 / 228 $(M+H)^+$

The 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 I 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%.

Examples of the abovementioned animal pests are:
from the order *Acarina*, for example,
Acarus siro, Aceria sheldoni, Aculus schlechtendali, Amblyomma spp., Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus spp., Bryobia praetiosa, Calipitrimerus spp., Chorioptes spp., Dermanyssus gallinae, Eotetranychus carpini, Eriophyes spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Oligonychus pratensis, Ornithodoros spp., Panonychus spp., Phyllocoptruta oleivora, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp. and Tetranychus spp.;
from the order *Anoplura*, for example,
Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Pemphigus spp. and Phylloxera spp.;
from the order *Coleoptera*, for example,
Agriotes spp., Anthonomus spp., Atomaria linearis, Chaetocnema tibialis, Cosmopolites spp., Curculio spp., Dermestes spp., Diabrotica spp., Epilachna spp., Eremnus spp., Leptinotarsa decemLineata, Lissorhoptrus spp., Melolontha spp., Orycaephilus spp., Otiorhynchus spp.,

Phlyctinus spp., Popillia spp., Psylliodes spp., Rhizopertha spp., Scarabeidae, Sitophilus spp., Sitotroga spp., Tenebrio spp., Tribolium spp. and Trogoderma spp.;
from the order *Diptera,* for example,
Aedes spp., Antherigona soccata, Bibio hortulanus, Calliphora erythrocephala, Ceratitis spp., Chrysomyia spp., Culex spp., Cuterebra spp., Dacus spp., Drosophila melanogaster, Fannia spp., Gastrophilus spp., Glossina spp., Hypoderma spp., Hyppobosca spp., Liriomyza spp., Lucilia spp., Melanagromyza spp., Musca spp., Oestrus spp., Orseolia spp., Oscinella frit, Pegomyia hyoscyami, Phorbia spp., Rhagoletis pomonella, Sciara spp., Stomoxys spp., Tabanus spp., Tannia spp. and Tipula spp.;

from the order *Heteroptera,* for example,
Cimex spp., Distantiella theobroma, Dysdercus spp., Euchistus spp., Eurygaster spp., Leptocorisa spp., Nezara spp., Piesma spp., Rhodnius spp., Sahlbergella singularis, Scotinophara spp. and Triatoma spp.;
from the order *Homoptera*, for example,
Aleurothrixus floccosus, Aleyrodes brassicae, Aonidiella spp., Aphididae, Aphis spp., Aspidiotus spp., Bemisia tabaci, Ceroplaster spp., Chrysomphalus aonidium, Chrysomphalus dictyospermi, Coccus hesperidum, Empoasca spp., Eriosoma larigerum, Erythroneura spp., Gascardia spp., Laodelphax spp., Lecanium corni, Lepidosaphes spp., Macrosiphus spp., Myzus spp., Nephotettix spp., Nilaparvata spp., Parlatoria spp., Pemphigus spp., Planococcus spp., Pseudaulacaspis spp., Pseudococcus spp., Psylla spp., Pulvinaria aethiopica, Quadraspidiotus spp., Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoideus spp., Schizaphis spp., Sitobion spp., Trialeurodes vaporariorum, Trioza erytreae and Unaspis citri;
from the order *Hymenoptera*, for example,
Acromyrmex, Atta spp., Cephus spp., Diprion spp., Diprionidae, Gilpinia polytoma, Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Neodiprion spp., Solenopsis spp. and Vespa spp.;
from the order *Isoptera*, for example,
Reticulitermes spp.;
from the order *Lepidoptera*, for example,
Acleris spp., Adoxophyes spp., Aegeria spp., Agrotis spp., Alabama argillaceae, Amylois spp., Anticarsia gemmatalis, Archips spp., Argyrotaenia spp., Autographa spp., Busseola fusca, Cadra cautella, Carposina nipponensis, Chilo spp., Choristoneura spp., Clysia ambiguella, Cnaphalocrocis spp., Cnephasia spp., Cochylis spp., Coleophora spp., Crocidolomia

binotalis, Cryptophlebia leucotreta, Cydia spp., Diatraea spp., Diparopsis castanea, Earias spp., Ephestia spp., Eucosma spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Grapholita spp., Hedya nubiferana, Heliothis spp., Hellula undalis, Hyphantria cunea, Keiferia lycopersicella, Leucoptera scitella, Lithocollethis spp., Lobesia botrana, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma spp., Mamestra brassicae, Manduca sexta, Operophtera spp., Ostrinia nubilalis, Pammene spp., Pandemis spp., Panolis flammea, Pectinophora gossypiela, Phthorimaea operculella, Pieris rapae, Pieris spp., Plutella xylostella, Prays spp., Scirpophaga spp., Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Synanthedon spp., Thaumetopoea spp., Tortrix spp., Trichoplusia ni and Yponomeuta spp.;
from the order *Mallophaga*, for example,
Damalinea spp. and Trichodectes spp.;
from the order *Orthoptera*, for example,
Blatta spp., Blattella spp., Gryllotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Periplaneta spp. and Schistocerca spp.;
from the order *Psocoptera*, for example,
Liposcelis spp.;
from the order *Siphonaptera*, for example,
Ceratophyllus spp., Ctenocephalides spp. and Xenopsylla cheopis;
from the order *Thysanoptera*, for example,
Frankliniella spp., Hercinothrips spp., Scirtothrips aurantii, Taeniothrips spp., Thrips palmi and Thrips tabaci; and
from the order *Thysanura*, for example,
Lepisma saccharina.

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 active ingredients according to the invention are especially suitable for controlling Aphis craccivora, Diabrotica balteata, Heliothis virescens, Myzus persicae, Plutella xylostella and Spodoptera littoralis in cotton, vegetable, maize, rice and soya crops. The active ingredients according to the invention are further especially suitable for controlling Mamestra (preferably in vegetables), Cydia pomonella (preferably in apples), Empoasca(preferably in vegetables, vineyards), Leptinotarsa (preferably in potatos) and Chilo supressalis (preferably in rice).

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 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, (http://bats.ch).

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 compositions 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 compositions 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 compositions 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 compositions according to the invention can be used, for example, against the following pests: beetles such as Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum,

Xestobium rufovillosum, Ptilinuspecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthesrugicollis, Xyleborus spec.,Tryptodendron spec., Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. and Dinoderus minutus, and also hymenopterans such as Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus and Urocerus augur, and termites such as Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis and Coptotermes formosanus, and bristletails such as Lepisma saccharina.

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 C_8 to C_{12} 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 im-

prove 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, ethylenediaminopolypropylene 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 propylene glycol unit. Examples which may be mentioned are nonylphenoxypolyethoxyethanol, castor oil polyglycol ether, polypropylene glycol/polyethylene oxide adducts, tributylphenoxypolyethoxyethanol, 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)ethylammonium 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 dibutylnaphthalenesulfonic 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%

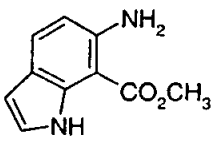
Granulates:

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

Preparatory Examples:

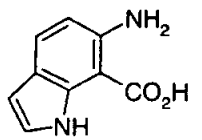
Example 1: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indole-7-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 6-amino-1H-indole-7-carboxylic acid methyl ester



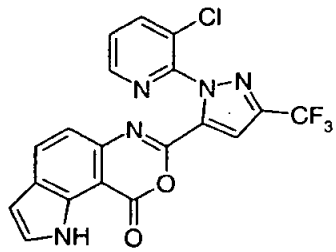
This compound is prepared as described in *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 1155; LC/MS: 191/192 $(M+H)^+$.

b) Preparation of 6-amino-1H-indole-7-carboxylic acid



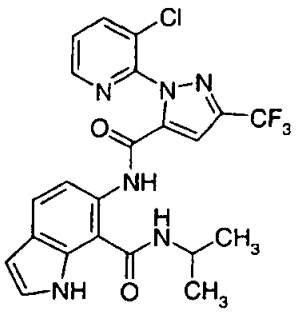
To a solution of 85.2 mg (0.45 mmol) of 6-amino-1H-indole-7-carboxylic acid methyl ester in 4 mL of dioxane and 1 mL of methanol, is added 0.45 mL (0.9 mmol) of an aqueous solution of NaOH 2N. The mixture is stirred over the night at 60°C. A new addition of 0.22 mL (0.45 mmol) of an aqueous solution of NaOH 2N is made and the mixture is stirred again 6 h at 60°C and then cooled to ambient temperature. After evaporation of all the solvents, a crude yellowish residue is obtained and used directly in the next step; ^{1}H-NMR ($MeOD_4$, 400 MHz): 7.51 (m, 1H), 7.05 (d, 1H), 6.55 (d, 1H), 6.33 (m, 1H) ppm.

c) Preparation of 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-1H-8-oxa-1,6-diaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one



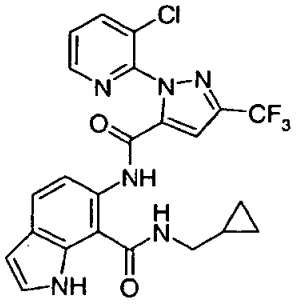
To a suspension of 79 mg (0.45 mmol) of 6-amino-1H-indole-7-carboxylic acid in 7 mL of acetonitrile, is added 130 mg (0.45 mmol) of 2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-triluoromethyl-2H-pyrazole-3-carboxylic acid followed by 0.16 mL (2.06 mmol) of pyridine. The mixture is stirred at ambient temperature during 30 minutes. Then the suspension is cooled to 0°C and 0.12 mL (1.57 mmol) of methanesulfonyl chloride is added dropwise. The mixture is stirred at 0°C during 30 minutes and 2 hours at ambient temperature. After evaporation of the solvent, the residue is triturated with a minimum of cold water. The precipitate which is formed is filtrated and washed with cold water. The residue is then purified by column chromatography on silica gel with hexanes and ethyl acetate as eluents and 47.1 mg (0.11 mmol, 25%) of a yellowish solid are obtained; LC/MS: 432/434 $(M+H)^+$.

d) Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indole-7-carboxylic acid isopropylamide



To a solution of 110 mg (0.25 mmol) of the crude 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-1H-8-oxa-1,6-diaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 2.5 mL of anhydrous tetrahydrofuran, under Argon, is added 0.07 mL (0.77 mmol) of isopropylamine. The reaction is stirred during 5 hours at ambient temperature and then quenched with an aqueous saturated solution of ammonium chloride. The product is extracted twice with ethyl acetate and the combined organic phases are dried on Na_2SO_4, filtrated and the solvent is evaporated. After purification by flash chromatography on silica gel with hexanes and ethyl acetate as eluents and a preparative thin layer chromatography, 18.5 mg (0.04 mmol, 16%) of a white solid are obtained; LC/MS: 513/515 $(M+Na)^+$, m.p.: 240-242°C.

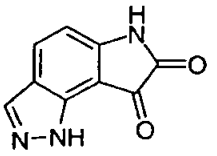
Example 2: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indole-7-carboxylic acid cyclopropylamide:



See step d of example 1 with 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-1H-8-oxa-1,6-diaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one as starting material and cyclopropanemethylamine. After 3 hours of reaction, work-up and column chromatography purification, a white powder is obtained (75%); LC/MS: 525/527 $(M+Na)^+$, m.p.: 239-241°C.

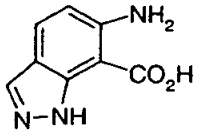
Example 3: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 1,6-dihydro-pyrrolo[2,3-g]indazole-7,8-dione



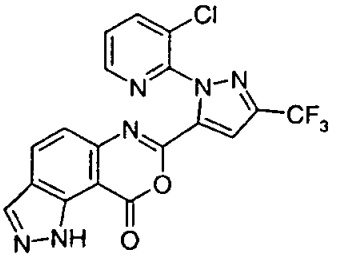
This compound is prepared as described in *Tet. Lett.*, **1980**, *21*, 3029; LC/MS: 188/189 $(M+H)^+$.

b) Preparation of 6-amino-1H-indazole-7-carboxylic acid



This compound is prepared as described in *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 4193 using 1,6-dihydro-pyrrolo[2,3-g]indazole-7,8-dione as starting material; LC/MS: 178/179 $(M+H)^+$.

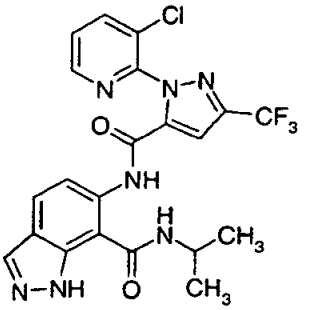
c) Preparation of 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one



See step c example 1 with 6-amino-1H-indazole-7-carboxylic acid as starting material. After overnight reaction, work-up and column chromatography purification on silica gel with

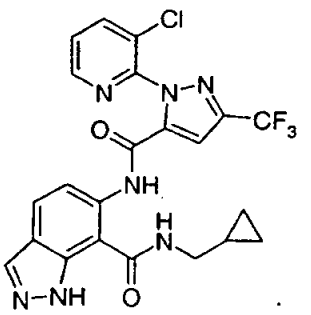
hexanes and ethyl acetate as eluents, a yellowish solid is obtained (63%); LC/MS: 433/435 $(M+H)^+$.

d) Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide



See step d example 1 with 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one as starting material. After overnight reaction and column chromatography purification on silica gel with hexanes and ethyl acetate as eluents, a slightly beige solid is obtained (72%); LC/MS: 492/494 $(M+H)^+$, m.p.: 203-205°C.

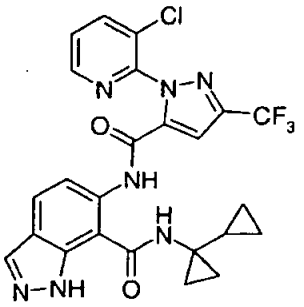
Example 4: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid cyclopropylmethyl-amide:



See example 2 with 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one as starting material. After overnight reaction and column chromatography purification on silica gel with hexanes and ethyl

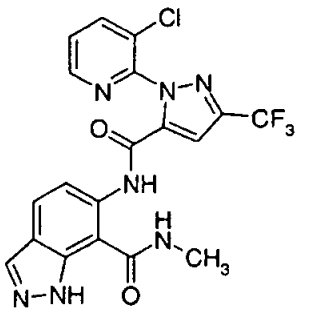
acetate as eluents, a slightly beige solid is obtained (77%); LC/MS: 504/506 $(M+H)^+$, m.p.: 240-242°C.

Example 5: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid bicyclopropyl-1-ylamide



See step d in example 1 with 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one as starting material. The reaction is performed with 1.5 equivalents of bicyclopropyl-1-ylamine hydrochloride and triethylamine. After overnight reaction at ambient temperature, 0.3 equivalents of the amine and the base are added and the reaction is stirred overnight at 50°C. After column chromatography purification on silica gel with hexanes and ethyl acetate as eluents, a yellowish solid is obtained (70%); LC/MS: 530/532 $(M+H)^+$, m.p.: 224-227°C.

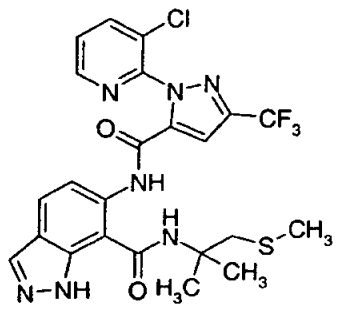
Example 6: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid methylamide:



This compound is prepared as described in step d in example 1 with 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-

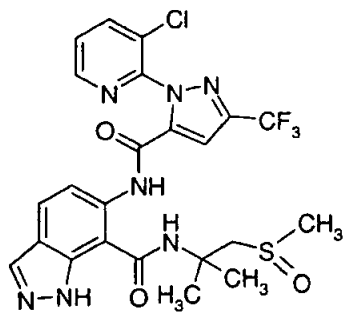
9-one as starting material and 2 equivalents of methylamine (40% in water). After overnight reaction at ambient temperature, the mixture is evaporated and submitted to column chromatography purification with hexanes and ethyl acetate as eluents. A slightly beige solid is obtained (96%); LC/MS: 464/466 $(M+H)^+$, m.p.: 190-192°C.

Example 7: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (1,1-dimethyl-2-methylsulfanyl-ethyl)-amide:



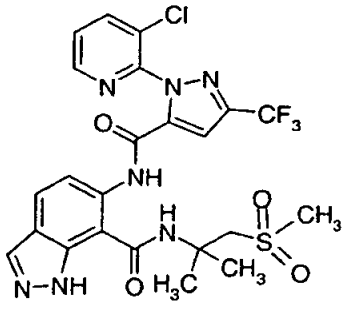
To a mixture of 200 mg (0.46 mmol) of 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 4 mL of anhydrous tetrahydrofuran is added 110 mg (0.92 mmol) of 1,1-dimethyl-2-methylsulfanyl-ethylamine. The mixture is stirred overnight at ambient temperature, then 3 days at 50°C. Then 55 mg (0.46 mmol) of the amine is added again and the mixture is stirred overnight at 65°C. After column chromatography purification on silica gel with hexanes and ethyl acetate, a slightly beige solid (169 mg, 0.31 mmol, 66%) are obtained after evaporation; LC/MS: 552/554 $(M+H)^+$, m.p.: 100-105°C.

Example 8: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (2-methanesulfinyl-1,1-dimethyl-ethyl)-amide



To a mixture of 144 mg (0.26 mmol) of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (1,1-dimethyl-2-methylsulfanyl-ethyl)-amide, prepared in example 7 in 2.88 mL of methylene chloride at 0°C is added dropwise 64 mg (0.26 mmol) of *m*-chloroperbenzoic acid dissolved in 0.5 mL of methylene chloride. The mixture is stirred and let warm-up to ambient temperature within 1 hour. The reaction is quenched by the addition of an aqueous saturated sodium carbonate solution. The product is extracted with ethyl acetate (3 times) and the combined organic extracts are dried on Na_2SO_4, filtrated and evaporated. After a flash chromatography with hexanes and ethyl acetate as eluents, 111 mg (0.17 mmol, 75%) of a white solid are obtained; LC/MS: 568/570 $(M+H)^+$.

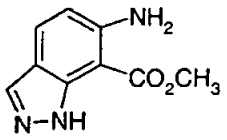
Example 9: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (2-methanesulfonyl-1,1-dimethyl-ethyl)-amide:



See example 8 for the preparation of this compound using 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (1,1-dimethyl-2-methylsulfanyl-ethyl)-amide, prepared as in example 7, as starting material and 2 equivalents of *m*-chloroperbenzoic acid. After 30 minutes of stirring at ambient temperature under nitrogen, the reaction is quenched as described previously. After flash chromatography on silica gel with hexanes and ethyl acetate as eluents, a yellowish solid is obtained (67%); LC/MS: 584/586 $(M+H)^+$.

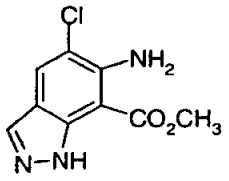
Example 10: Preparation of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 6-amino-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester



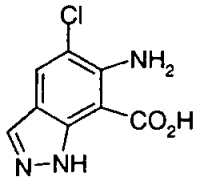
This compound is prepared as described in *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, 882 using 6-dihydro-pyrrolo[2,3-g]indazole-7,8-dione, prepared in step a example 3, as starting material; LC/MS: 192/193 $(M+H)^+$.

b) Preparation of 6-amino-5-chloro-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester



To a mixture of 1.66 g (8.71 mmol) of 6-amino-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester in 17 mL of *N,N*-dimethylformamide, is added 1.21 g (8.71 mmol) of *N*-chlorosuccinimide. The mixture is stirred during 4 hours at 50°C and then the solvent is evaporated. The residue is precipitated in ethyl acetate and after filtration and washings with ethyl acetate, 927 mg of a pure white solid are obtained. The filtrate is evaporated and submitted to a flash chromatography which gives an additional 723 mg of the compound. In totality, 1.65 g (84%) of a product are obtained as a white solid; LC/MS: 226/228 $(M+H)^+$.

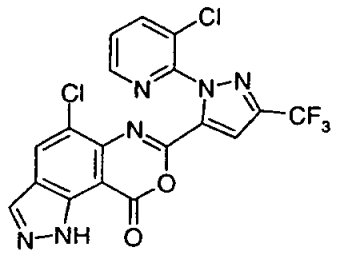
c) Preparation of 6-amino-5-chloro-1H-indazole-7-carboxylic acid



See step b example 1 for the preparation of this compound using 6-amino-5-chloro-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester as starting material. The reaction is stirred 6 hours at

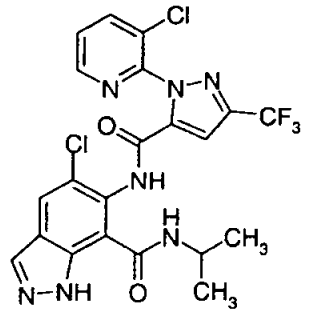
50°C. Then after evaporation, the residue is dissolved in a minimum of water and the pH of the mixture is adjusted to 2 with an aqueous solution of HCl 1N. The white precipitate, which is formed is filtrated and washed with a minimum of water. A white solid is obtained (96%); LC/MS: 212/214 $(M+H)^+$.

d) Preparation of 5-chloro-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one



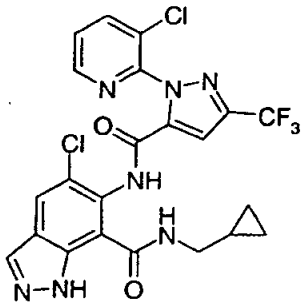
See step c example 1 with 6-amino-5-chloro-1H-indazole-7-carboxylic acid as starting material. After overnight reaction at ambient temperature, work-up and a column chromatography purification on silica gel with hexanes and ethyl acetate as eluents affords the product (39%) as a yellowish solid; LC/MS: 467/469 $(M+H)^+$.

e) Preparation of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide



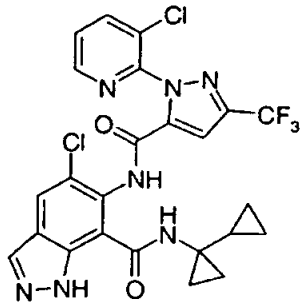
See step d example 1 with 5-chloro-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one as starting material. After overnight reaction and flash column chromatography purification a slightly beige solid is obtained (44%); LC/MS: 526/528 $(M+H)^+$, m.p.: 245-247°C.

Example 11: Preparation of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid cyclopropylmethyl-amide:



See example 2 with 5-chloro-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one as starting material with 2 equivalents of cyclopropanemethylamine and 1.5 equivalents of triethylamine. The reaction is stirred over the night at ambient temperature and after a flash chromatography, a white solid is obtained (43%); LC/MS: 538/540 $(M+H)^+$, m.p. : > 250°C.

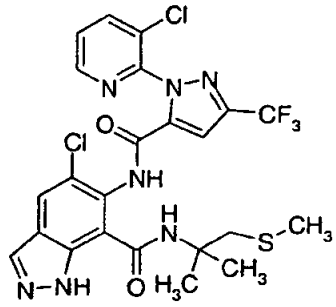
Example 12: Preparation of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid bicyclopropyl-1-ylamide:



This compound is prepared as described in step d example 1 with 5-chloro-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one as starting material. The reaction is performed with 2 equivalents of bicyclopropyl-1-ylamine hydrochloride and triethylamine. After overnight stirring at ambient temperature, 0.3 equivalents of amine and base are added and the

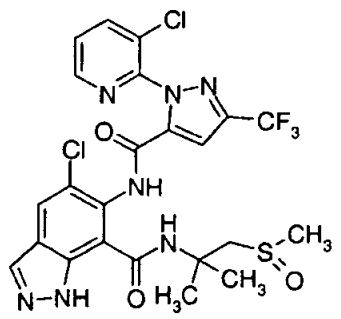
mixture is stirred again overnight at 50°C. After work-up and flash chromatography, a white solid is obtained (62%); LC/MS: 564/566 $(M+H)^+$, m.p.: > 250°C.

Example 13: Preparation of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (1,1-dimethyl-2-methylsulfanyl-ethyl)-amide:



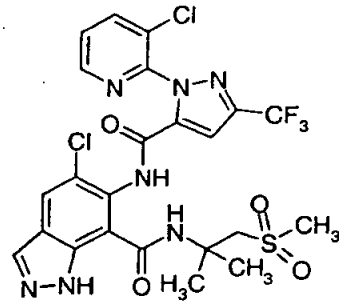
This compound is prepared as in example 7 with 5-chloro-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one, prepared in step d in example 10, as starting material and 2.5 equivalents of 1,1-dimethyl-2-methylsulfanyl-ethylamine. The reaction is stirred during 2 days at 65°C and then 1 more equivalent of amine is added. The reaction is stirred for a further 2 days at 65°C. After work-up and flash chromatography purification, a yellowish solid is obtained (56%); LC/MS: 586/588 $(M+H)^+$, m.p.: 100-105°C.

Example 14: Preparation of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (2-methanesulfinyl-1,1-dimethyl-ethyl)-amide:



See example 8 for the preparation of this compound starting from 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (1,1-dimethyl-2-methylsulfanyl-ethyl)-amide, prepared in example 13. After 1 hour of reaction, work-up as described before and column chromatography purification, a yellowish solid is obtained (80%); LC/MS: 602/604 $(M+H)^+$, 624/626 $(M+Na)^+$.

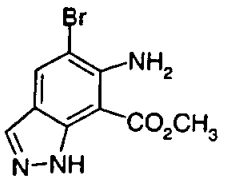
Example 15: Preparation of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (2-methanesulfonyl-1,1-dimethyl-ethyl)-amide:



This compound is prepared as described in example 9 with 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (1,1-dimethyl-2-methylsulfanyl-ethyl)-amide as starting material, prepared in example 13, with 2 equivalents of *m*-chloroperbenzoic acid. After 30 minutes of stirring at ambient temperature under nitrogen, the reaction is quenched as described previously. After flash chromatography on silica gel with hexanes and ethyl acetate as eluents, a yellowish solid is obtained (57%); LC/MS: 640/642 $(M+Na)^+$, m.p.: 173-176°C.

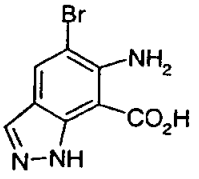
Example 16: Preparation of 5-bromo-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 6-amino-5-bromo-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester



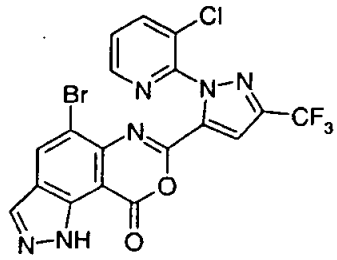
To a mixture of 3,4 g (17.78 mmol) of 6-amino-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester, prepared as in step a in example 10, in 34 mL of *N,N*-dimethylformamide is added 3.16 g (17.78 mmol) of *N*-bromosuccinimide. The reaction is stirred at ambient temperature 4 hours. After concentration *in vacuo* the residue is triturated in ethyl acetate and after filtration 3.38 g of a brownish solid are obtained. The filtrate is evaporated and submitted to column chromatography purification on silica gel with hexanes and ethyl acetate as eluents to afford 563 mg of a white solid. In totality 3.95 g (82%) of a product are obtained; LC/MS: 270/272 $(M+H)^+$.

b) Preparation of 6-amino-5-bromo-1H-indazole-7-carboxylic acid



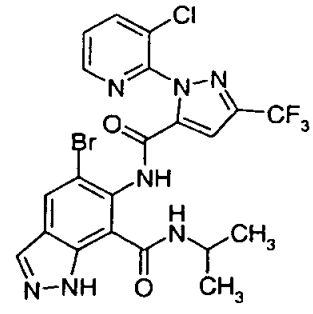
See step b example 1 for the preparation of this compound with 6-amino-5-bromo-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester as starting material. After overnight reaction at 50°C, the solvent is evaporated and the product is precipitated with an aqueous solution of HCl 1N. The solid obtained is filtered and washed with a minimum of water. The crude white solid obtained is used directly in the next step; LC-MS: 256/258 $(M+H)^+$.

c) Preparation of 5-bromo-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one



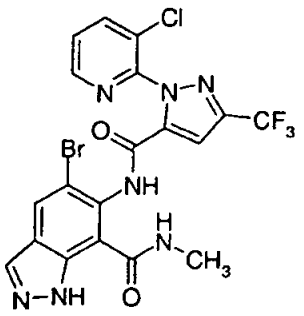
See step c in example 1 for the preparation of this compound with 6-amino-5-bromo-1H-indazole-7-carboxylic acid as starting material. The reaction is stirred for 30 minutes at 0°C and then overnight at ambient temperature. After concentration *in vacuo*, the residue is precipitated with a minimum of water and filtrated. Column chromatography purification on silica gel with hexanes and ethyl acetate as eluents affords the product (51%) as a yellow solid; LC/MS: 511/513 $(M+H)^+$.

d) Preparation of 5-bromo-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide



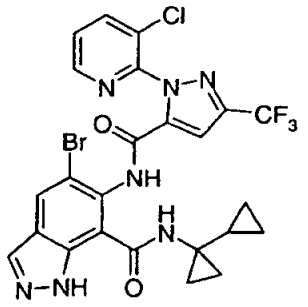
This compound is prepared as described in step d in example 1 with 5-bromo-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one as starting material. The reaction is performed with 3 equivalents of isopropylamine and the reaction mixture is stirred at ambient temperature overnight. After column chromatography purification, a white solid is obtained (57%); LC/MS: 570/572 $(M+H)^+$, m.p.: 189-190°C.

Example 17: Preparation of 5-bromo-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid methylamide:



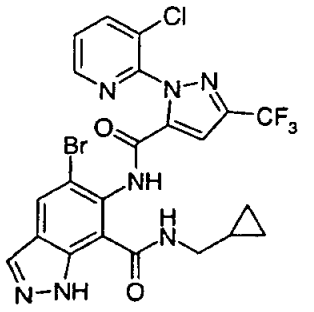
This compound is prepared as described in step d in example 1 with 5-bromo-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one as starting material and 3 equivalents of an aqueous solution of methylamine (40%). After overnight reaction at ambient temperature and purification by column chromatography on silica gel with hexanes and ethyl acetate as eluents, a white solid is obtained (59%); LC/MS: 564/566 $(M+Na)^+$, m.p: > 255°C.

Example 18: Preparation of 5-bromo-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid bicyclopropyl-1-ylamide:



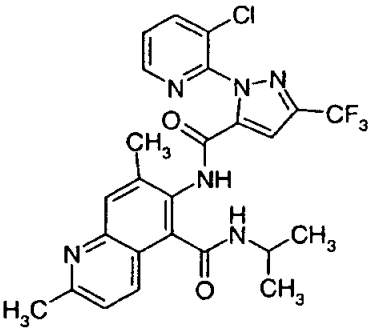
This compound is prepared as described in step d of example 1 with 5-bromo-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one as starting material, 3 equivalents of bicyclopropyl-1-ylamine hydrochloride and 3 equivalents of triethylamine. After overnight reaction at ambient temperature, the mixture is warmed at 50°C and stirred again during overnight, then 2 equivalents of amine and triethylamine are added and the reaction is stirred at 50°C during 24 hours. After flash chromatography purification, a yellowish solid is obtained (53%); LC/MS: 608/610 $(M+H)^+$, m.p.: 212-214°C.

Example 19: Preparation of 5-bromo-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid cyclopropylmethyl-amide:



See example 2 for the preparation of this compound with 5-bromo-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one as starting material and 3 equivalents of cyclopropanemethylamine. After overnight reaction at ambient temperature and flash chromatography with hexanes and ethyl acetate as eluents, a yellowish solid is obtained (72%); LC/MS: 582/584 $(M+H)^+$, m.p.:144-150°C.

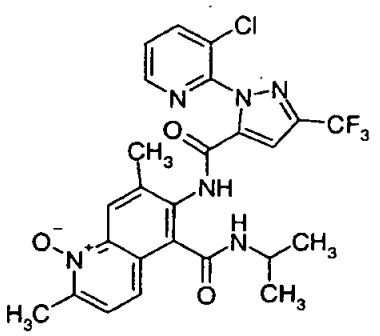
Example 20: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-2,7-dimethyl-quinoline-5-carboxylic acid isopropylamide:



1.70 g (3.53 mMol) N-(4-amino-2-methyl-6-(((1-methylethyl)amino)carbonyl)phenyl)-1-(3-chloro-2-pyridinyl)-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazole-5-carboxamide (known from WO 03/016284) and 41 mg (0.18 mmol) benzyltriethylammonium chloride in 35 mL conc. HCl and 35 mL toluene are vigorously stirred at 60°C. Then 0.58 mL (7 mmol) crotonaldehyde is added and the reaction mixture is stirred under reflux during 1 hour. The mixture is then cooled to ambient temperature, diluted with 10 mL ethyl acetate/tetrahydrofuran (1:1, v/v)

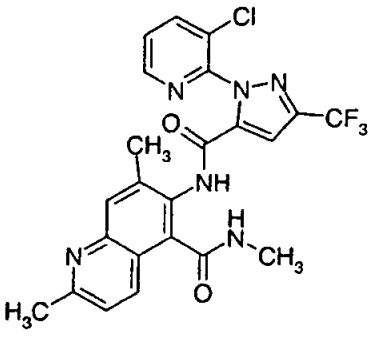
and neutralised with an aqueous solution of concentrated ammonia. The organic phase is extracted and washed once with brine, then dried on Na_2SO_4, filtrated and evaporated. After column chromatography purification on silica gel with dichloromethane/tetrahydrofuran (3:1) as eluents, the compound is recrystallised from tetrahydrofuran/hexane to afford a colourless solid; LC/MS: 531/533 $(M+H)^+$, m.p.: > 240°C.

Example 21: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-2,7-dimethyl-quinoline-1-oxy-5-carboxylic acid isopropylamide:



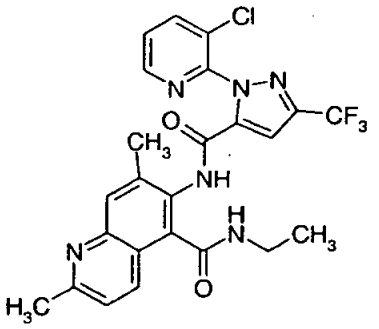
To 530 mg (1.0 mmol) 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-2,7-dimethyl-quinoline-5-carboxylic acid isopropylamide prepared in example 20 in 25 mL dichloroethane, is added 380 mg (4.0 mMol) urea hydrogen peroxide addition compound and 0.31 mL trifluoroacetic acid. The mixture is stirred at 40°C during 72 hours. After evaporation of the solvent, ethyl acetate is added and the mixture is washed with brine, dried and the solvent evaporated. Filtration of the residue over silica gel (eluent: tetrahydrofuran/hexane = 2:1) gives a colourless solid, which is recrystallised from dichloromethane/hexane; LC/MS: 547/549 $(M+H)^+$, m.p.:>230°C.

Example 22: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-2,7-dimethyl-quinoline-5-carboxylic acid methylamide:



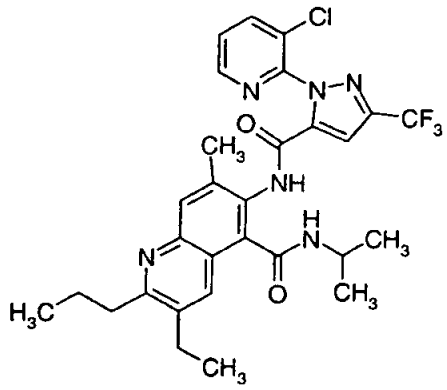
See example 20 for the preparation of this compound from N-(4-amino-2-methyl-6-(((1-methyl)amino)carbonyl)phenyl)-1-(3-chloro-2-pyridinyl)-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazole-5-carboxamide. After chromatography on silica gel (eluent: tetrahydrofuran/hexane = 1:1) a colourless solid is obtained; m.p.: >134°C.

Example 23: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-2,7-dimethyl-quinoline-5-carboxylic acid ethylamide:



See example 20 for the preparation of this compound from N-(4-amino-2-methyl-6-(((1-ethyl)amino)carbonyl)phenyl)-1-(3-chloro-2-pyridinyl)-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazole-5-carboxamide. After chromatography on silica gel (eluent: THF/hexane = 1:1) a colourless solid is obtained; LC/MS: 517/519 $(M+H)^+$, m.p.: >230°C.

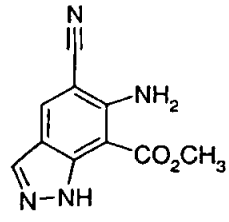
Example 24: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-3-ethyl-7-methyl-2-propyl-quinoline-5-carboxylic acid isopropylamide:



0.48 g (1.0 mMol) N-(4-amino-2-methyl-6-(((1-methylethyl)amino)carbonyl)phenyl)-1-(3-chloro-2-pyridinyl)-3-(trifluoromethyl)-1*H*-pyrazole-5-carboxamide (known from WO 03/016284), 0.27 mL (3.0 mMol) butyraldehyde and 31 mg (0.05 mMol) ytterbium(III) trifluoromethanesulfonate in 20 mL dimethylsulfoxide are stirred at 100°C during 24 hours. After cooling the mixture is diluted with ethyl acetate, washed with brine, dried and the solvent evaporated. Chromatography of the residue on silica gel (eluent: ethyl acetate/hexane = 1:1) gives a colourless solid, which is recrystallised from dichloromethane/hexane; LC/MS: 587/589 $(M+H)^+$, m.p. 213-220°C.

Example 25: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-cyano-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide:

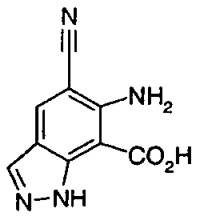
a) Preparation of 6-amino-5-cyano-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester



To a solution of 500 mg (1.85 mmol) of 6-amino-5-bromo-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester, prepared as in step a in example 16, in 10 mL of *N,N*-dimethylformamide under an atmosphere of argon is added 135 mg (1.15 mmol) of zinc cyanide and 206 mg (0.185 mmol) of tetrakis(triphenylphsophine)palladium. The reaction mixture is stirred in a microwave oven at 180 °C for 5 minutes. Then, a 1:1 v/v mixture of ethyl acetate and tert-

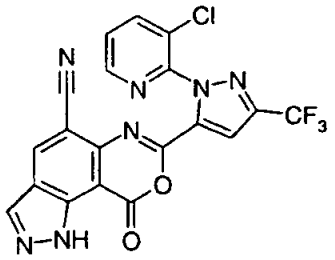
butylmethyl ether and brine are added to the reaction and the phases are separated. The aqueous layer is extracted with *tert*-butylmethylether. The organic extracts are washed twice with brine, dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. The residue is purified by flash chromatography (SiO_2, hexane / ethyl acetate 2 : 1 to 1 : 1, gradient) to afford 380 mg of product (94%) as a yellowish solid; LC/MS: 217/218 $(M+H)^+$.

b) Preparation of 6-amino-5-cyano-1H-indazole-7-carboxylic acid



See step b example 1 for the preparation of this compound with 6-amino-5-cyano-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester as starting material. After 5 hours of reaction time at ambient temperature, the solvents are evaporated and water is added to the residue. The product is precipitated at pH 3 by addition of 1N aqueous HCl, filtrated, washed with a minimum of water and dried by azeotropic distillation with toluene. The yellowish solid (90%) obtained is used directly in the next step; LC/MS: 203 $(M+H)^+$.

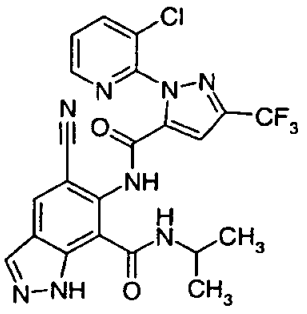
c) Preparation of 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-9-oxo-1,9-dihydro-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalene-5-carbonitrile



See step c in example 1 for the preparation of this compound with 6-amino-5-cyano-1H-indazole-7-carboxylic acid as starting material. The reaction mixture is stirred at 50°C for 16 hours and then concentrated *in vacuo*. The solid residue is triturated with a minimum of

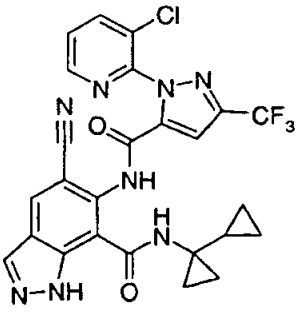
water and filtrated. The yellow solid isolated is dried and engaged in the next step; LC/MS: 458/460 $(M+H)^+$.

d) Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-cyano-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide



To a mixture of 600 mg of the above 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-9-oxo-1,9-dihydro-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalene-5-carbonitrile in 5 mL of acetonitrile / water (4 : 1, v/v) is added 1.1 mL (12.9 mmol) of isopropylamine. The reaction mixture is stirred during 4 hours at ambient temperature and then concentrated *in vacuo*. After purification by flash chromatography (SiO_2, hexanes / ethyl acetate 4 : 1), 250 mg (38%) of a white solid are obtained; LC/MS: 518/520 $(M+H)^+$.

Example 26: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-cyano-1H-indazole-7-carboxylic acid bicyclopropyl-1-ylamide:

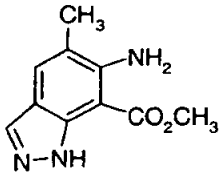


To a solution of 500 mg of the above 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-9-oxo-1,9-dihydro-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalene-5-carbonitrile in 8 mL of *N,N*-dimethylformamide is added 218 mg (1.63 mmol) of bicyclopropyl-1-ylamine

hydrochloride and 303 µL (2.18 mmol) of triethylamine. The reaction is stirred at 60 °C for 24 hours and then concentrated *in vacuo*. The residue is taken-up with water and ethyl acetate. The phases are separated and the aqueous layer is washed with ethyl acetate. The combined organic layers are washed several times with brine, dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, hexanes / ethyl acetate 3 : 9) affords 76 mg (12% over two steps) of the product as white solid; LC/MS: 555/557 $(M+H)^+$.

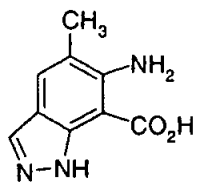
Example 27: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 6-amino-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester



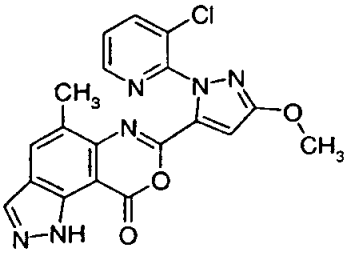
To a solution of 500 mg (1.85 mmol) of 6-amino-5-bromo-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester, prepared as in step a in example 16, in 10 mL of dioxane under an atmosphere of argon is added 767 mg (5.55 mmol) of K_2CO_3, 106 mg (0.09 mmol) of tetrakis(triphenylphsophine)palladium and 232 mg (1.85 mmol) of trimethylboroxine. The reaction mixture is stirred in a microwave oven at 180 °C for 5 minutes. After filtration over Celite and concentration *in vacuo*, the residue is purified sequentially by flash chromatography (SiO_2, hexanes / ethyl acetate 6 : 4) and reverse phase chromatography to afford 163 mg of product (43% over two steps) as a pale yellowish solid; LC/MS: 206/207 $(M+H)^+$.

b) Preparation of 6-amino-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid



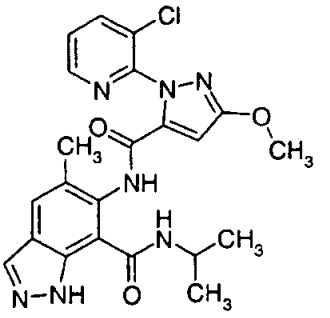
See step b example 1 for the preparation of this compound with 6-amino-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester as starting material. After 24 h of reaction time at ambient temperature, the solvents are evaporated and water is added to the residue. The product is precipitated at pH 3 by addition of 1N aqueous HCl, filtrated, washed with a minimum of water and dried by azeotropic distillation with toluene. The yellowish solid (91%) obtained is used directly in the next step; LC/MS: 5192/193 $(M+H)^+$.

c) Preparation of 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazol-3-yl]-5-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one



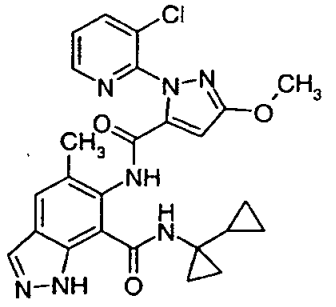
See step c in example 1 for the preparation of this compound with 6-amino-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid as starting material. The reaction mixture is stirred at ambient temperature for 16 hours and then concentrated *in vacuo*. The solid residue is triturated with a minimum of water and filtrated. The yellowish solid isolated is dried and engaged in the next step; LC/MS: 409/411 $(M+H)^+$.

d) Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide



To a mixture of 500 mg of the above 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazol-3-yl]-5-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 10 mL of 4 : 1 (v/v) mixture of acetonitrile / water is added 1.0 mL (12.2 mmol) of isopropylamine. The reaction mixture is stirred during 1 hour at ambient temperature and for 2.5 hours at 60 °C and then concentrated *in vacuo*. The residue is taken-up with brine and *tert*-butylmethylether. The phases are separated and the aqueous layer is washed with *tert*-butylmethylether. The combined organic layers are washed with brine, dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, hexanes / ethyl acetate 3 : 7) affords 118 mg (19% over two steps) of the product as white solid; LC/MS: 468/470 $(M+H)^+$, m.p.: 148-151°C.

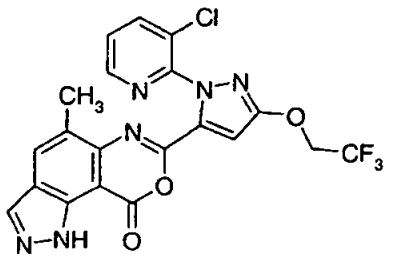
Example 28: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid bicyclopropyl-1-ylamide:



To a solution of 500 mg of the above 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazol-3-yl]-5-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 8 mL of *N,N*-dimethylformamide is added 244 mg (1.83 mmol) of bicyclopropyl-1-ylamine hydrochloride and 340 µL (2.44 mmol) of triethylamine. The reaction is stirred at 70 °C for 16 hours and then concentrated *in vacuo*. The residue is taken-up with water and ethyl acetate. The phases are separated and the aqueous layer is washed with ethyl acetate. The combined organic layers are washed several times with brine, dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, hexanes / ethyl acetate 3 : 7) affords 90 mg (15% over two steps) of product as a pale yellowish solid; LC/MS: 506/508 $(M+H)^+$, m.p.: 150-154°C.

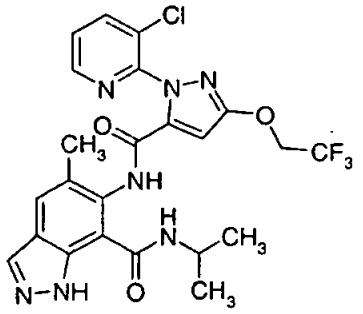
Example 29: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-(2, 2,2-trifluoro-ethoxy)-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-(2,2,2-trifluoro-ethoxy)-2H-pyrazol-3-yl]-5-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one



To a suspension of 500 mg (2.61 mmol) of 6-amino-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid in 20 mL of anhydrous tetrahydrofuran is added 790 mg (2.61 mmol) of 2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-(2,2,2-trifluoro-ethoxy)-2H-pyrazole-3-carboxylic acid followed by 945 µL (11.7 mmol) of pyridine. The mixture is stirred at ambient temperature during 30 minutes. Then the suspension is cooled to 0°C and 708 µL (9.1 mmol) of methanesulfonyl chloride are added dropwise. The mixture is stirred at 50°C for 16 hours. Then the solvent is evaporated and the residue is triturated with a minimum of cold water. The precipitate, which is formed is filtrated and washed with cold water. The pale yellowish product obtained (1.0 g) is engaged in the next step: LC/MS: 477/479 $(M+H)^+$.

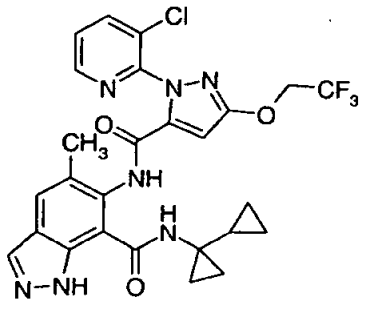
b) Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-(2, 2,2-trifluoro-ethoxy)-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide



To a suspension of 500 mg of the above 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-(2,2,2-trifluoro-ethoxy)-2H-pyrazol-3-yl]-5-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 10 mL of acetonitrile / water (4 : 1; v/v) is added 885 µL (10.4 mmol) of isopropylamine. The

reaction mixture is stirred for 16 hours at ambient temperature and then concentrated *in vacuo*. The residue is taken-up with brine and ethyl acetate. The phases are separated and the aqueous layer is washed with ethyl acetate. The combined organic layers are washed with brine, dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, hexane / ethyl acetate 4 : 6) affords 60 mg (10% over two steps) of the product as a white solid; LC/MS: 536/538 $(M+H)^+$, m.p.: 247-250°C.

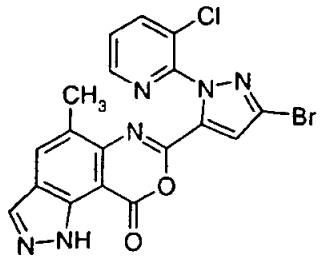
Example 30: 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-(2, 2,2-trifluoro-ethoxy)-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid bicyclopropyl-1-ylamide:



See example 28 for the preparation of this compound with 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-(2,2,2-trifluoro-ethoxy)-2H-pyrazol-3-yl]-5-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one as the starting material. The reaction is stirred at 60 °C for 24 hours and then concentrated *in vacuo*. The residue is taken-up with water and ethyl acetate. The phases are separated and the aqueous layer is washed with ethyl acetate. The combined organic layers are washed several times with brine, dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, hexane / ethyl acetate 3 : 7) affords 75 mg (10% over two steps) of the product as a white solid; LC/MS: 574/576 $(M+H)^+$, m.p.: 240-242°C.

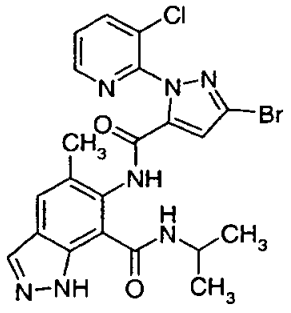
Example 31: Preparation of 6-{[5-bromo-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 7-[5-bromo-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-2H-pyrazol-3-yl]-5-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one



To a suspension of 700 mg (3.66 mmol) of 6-amino-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid in 26 mL of anhydrous acetonitrile is added 1.11 g (3.66 mmol) of 5-bromo-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-2H-pyrazole-3-carboxylic acid followed by 1.3 mL (16.2 mmol) of pyridine. The mixture is stirred at ambient temperature during 30 minutes. Then the suspension is cooled to 0°C and 1.0 mL (12.9 mmol) of methanesulfonyl chloride is added drop wise. The mixture is stirred at ambient temperature for 16 hours. Then the solvent is evaporated and the residue is triturated with a minimum of cold water. The precipitate, which is formed is filtrated, washed with cold water and dried. The pale yellowish product obtained (1.6 g) is engaged in the next step; LC/MS: 459/461 $(M+H)^+$.

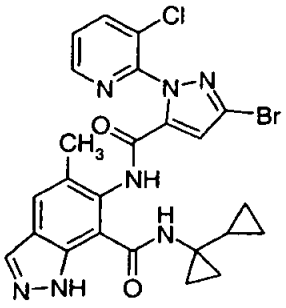
b) Preparation of 6-{[5-bromo-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide



To a suspension of 600 mg of the above 7-[5-bromo-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-2H-pyrazol-3-yl]-5-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 10 mL of acetonitrile / water (4 : 1, v/v) is added 1.11 mL (13.1 mmol) of isopropylamine. The reaction mixture is stirred for 9 hours at ambient temperature and then concentrated *in vacuo*. The residue is taken-up with brine and ethyl acetate. The phases are separated and the aqueous layer is washed with ethyl acetate. The combined organic layers are washed with brine, dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by flash chromatography

(SiO_2, hexane / ethyl acetate 1 : 2) affords 110 mg (16% over two steps) of the product as a white solid; LC/MS: 518/520 $(M+H)^+$, m.p.: 163-166°C.

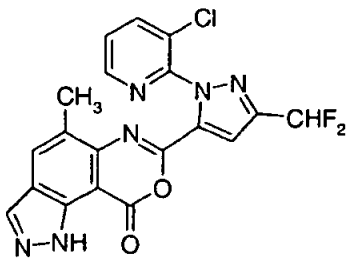
Example 32: Preparation of 6-{[5-bromo-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid bicyclopropyl-1-ylamide:



See example 28 for the preparation of this compound with 7-[5-bromo-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-2H-pyrazol-3-yl]-5-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one as the starting material. The reaction is stirred at 50 °C for 27 hours and then concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, hexane / ethyl acetate 1 : 2) and crystallisation in hexanes affords 20 mg (5% over two steps) of the product as a white solid; LC/MS: 556/558 $(M+H)^+$, m.p.: 170-173°C.

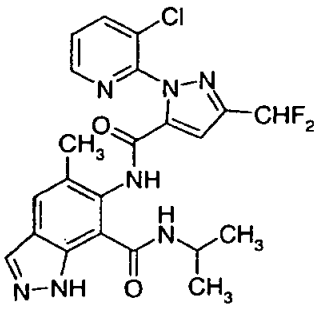
Example 33: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-difluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl] -amino}-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-difluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-5-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one



To a suspension of 540 mg (2.82 mmol) of 6-amino-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid in 20 mL of anhydrous acetonitrile is added 771 mg (2.82 mmol) of 2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-difluoromethyl-2H-pyrazole-3-carboxylic acid followed by 1.02 mL (12.7 mmol) of pyridine. The mixture is stirred at ambient temperature during 30 minutes. Then the suspension is cooled to 0°C and 766 µL (9.9 mmol) of methanesulfonyl chloride is added dropwise. The mixture is stirred at 50°C for 16 hours. Then the solvent is evaporated and the residue is triturated with a minimum of cold water. The precipitate, which is formed is filtrated, washed with cold water and dried. The pale yellowish product obtained is engaged in the next step; LC/MS: 429/431 $(M+H)^+$.

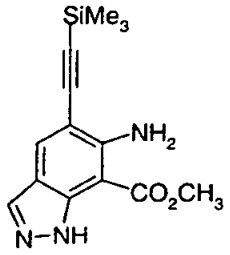
b) Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-difluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl] -amino}-5-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide



To a suspension of 600 mg of the above 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-difluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-5-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 10 mL of acetonitrile / water (4 : 1, v/v), is added 1.2 mL (14.0 mmol) of isopropylamine. The reaction mixture is stirred for 6 hours at ambient temperature and then concentrated *in vacuo*. The residue is taken-up with brine and ethyl acetate. The phases are separated and the aqueous layer is washed with ethyl acetate. The combined organic layers are washed with brine, dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. Trituration of the residue in ethyl acetate affords 106 mg (15% over two steps) of the product as a pale yellowish solid; LC/MS: 488/490 $(M+H)^+$; m.p.: 250-253°C.

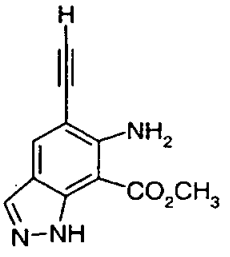
Example 34: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-ethynyl-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 6-amino-5-trimethylsilanylethynyl-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester



To a solution of 1.5 g (5.6 mmol) of 6-amino-5-bromo-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester, prepared as in step a in example 16, in 3 mL of *N,N*-dimethylformamide under an atmosphere of argon is added 785 µL (5.6 mmol) of trimethylsilylacetylene, 8.65 mL of diethylamine (83.2 mmol), 194 mg (0.28 mmol) of dichlorobis(triphenylphosphine)palladium II and 53 mg (0.28 mmol) of copper iodide. The reaction mixture is stirred in a microwave oven at 150 °C for 5 minutes, filtrated over Celite (washing with ethyl actetate) and concentrated *in vacuo*. The residue is purified by flash chromatography (SiO_2, hexane / ethyl acetate 2 : 1) to afford 970 mg of the product (61%) as a yellowish solid; LC/MS: 288/289 $(M+H)^+$.

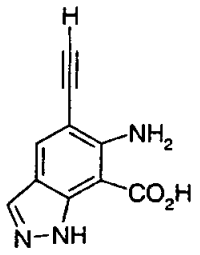
b) Preparation of 6-amino-5-ethynyl-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester



To a solution of 500 mg (1.74 mmol) of 6-amino-5-trimethylsilanylethynyl-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester in 17 mL of anhydrous tetrahydrofuran under an atmosphere of argon is added 2.6 mL (2.6 mmol) of a 1 M solution tetrabutylamonium fluoride in tetrahydrofuran. The reaction mixture is stirred at ambient temperature for 2 hours. Water and *tert*-butylmethylether are added and the two phases are separated. The aqueous layer is extracted with *tert*-butylmethylether. The combined organic extracts are washed with brine,

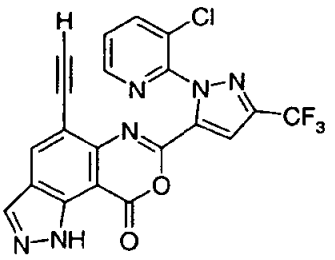
dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. The residue is suspended in hexanes. Filtration affords 210 mg (56 %) of the product as a yellowish solid; LC/MS: 216/217 $(M+H)^+$.

c) Preparation of 6-amino-5-ethynyl-1H-indazole-7-carboxylic acid



To a solution of 200 mg (0.93 mmol) of 6-amino-5-ethynyl-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester in 4.2 mL of dioxane and 0.2 mL of methanol is added 2.3 mL (2.3 mmol) of a 1N aqueous solution of NaOH. The mixture is stirred for 5 hours at 50°C. The solvents are evaporated and water is added to the residue. The product is precipitated at pH 4 by addition of 1N aqueous HCl, filtrated, washed with a minimum of water and dried by azeotropic distillation with toluene. The yellowish solid obtained is used directly in the next step; LC/MS: 202/203 $(M+H)^+$.

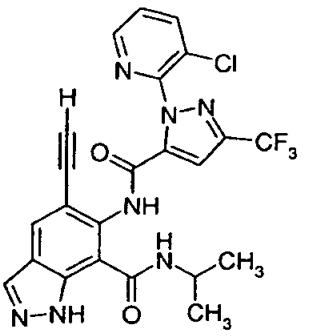
d) Preparation of 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-5-ethynyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one



To a suspension of 200 mg (0.99 mmol) of 6-amino-5-ethynyl-1H-indazole-7-carboxylic acid in 7 mL of anhydrous acetonitrile is added 290 mg (0.99 mmol) of 2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carboxylic acid followed by 360 µL (4.5 mmol) of pyridine. The mixture is stirred at ambient temperature during 30 minutes. Then the suspension is cooled to 0°C and 270 µL (3.5 mmol) of methanesulfonyl chloride is added dropwise. The resulting

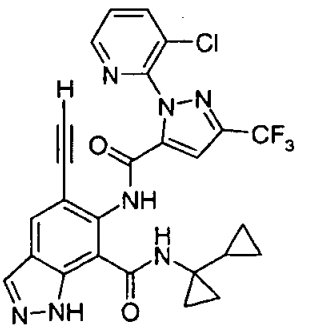
mixture is stirred at ambient temperature for 16 hours. Then the solvent is evaporated and the residue is triturated with a minimum of cold water. The precipitate, which is formed is filtrated and washed with cold water. The pale yellowish product obtained (426 mg) is engaged in the next step; LC/MS: 457/459 $(M+H)^+$.

e) Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-cyano-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide



To a mixture of 426 mg of the above 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-5-ethynyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 7 mL of 4 : 1 (v/v) mixture of acetonitrile / water is added 0.79 mL (9.3 mmol) of isopropylamine. The reaction mixture is stirred during 4 hours at ambient temperature and then concentrated *in vacuo*. After purification by flash chromatography (SiO_2, hexane / ethyl acetate 4 : 1), 250 mg (38%) of product are obtained as a yellow solid; LC/MS: 516/518 $(M+H)^+$; m.p.: 226-229°C.

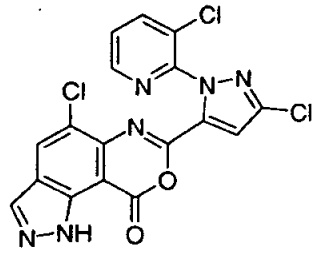
Example 35: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-5-ethynyl-1H-indazole-7-carboxylic acid bicyclopropyl-1-ylamide:



To a solution of 530 mg of the above 7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-5-ethynyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 10 mL of *N,N*-dimethylformamide, is added 465 mg (3.48 mmol) of bicyclopropyl-1-ylamine hydrochloride and 485 µL (3.48 mmol) of triethylamine.. The reaction is stirred at 50 °C for 16 hours and then concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, hexane / ethyl acetate 3 : 7) affords 200 mg (31% over two steps) of the product as white solid; LC/MS: 554/556 $(M+H)^+$, m.p.: 246-248°C.

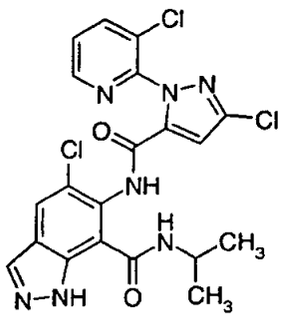
Example 36: Preparation of 5-chloro-6-{[5-chloro-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 5-chloro-7-[5-chloro-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-2H-pyrazol-3-yl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one



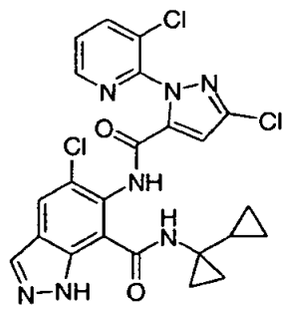
To a suspension of 1.00 g (4.58 mmol) of 6-amino-5-chloro-1H-indazole-7-carboxylic acid in 40 mL of anhydrous acetonitrile is added 1.18 g (4.58 mmol) of 5-chloro-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)- 2H-pyrazole-3-carboxylic acid followed by 1.7 mL (20.6 mmol) of pyridine. The mixture is stirred at ambient temperature during 30 minutes. Then the suspension is cooled to 0°C and 1.25 mL (16.0 mmol) of methanesulfonyl chloride is added dropwise. The mixture is stirred at ambient temperature for 6 hours. Then the solvent is evaporated and the residue is triturated with a minimum of cold water. The precipitate, which is formed is filtrated, washed with cold water and dried. Purification by flash chromatography (SiO_2, toluene / methylene chloride / ethyl acetate 10 : 10 : 3) affords 910 mg (39%) of the product as a yellowish solid; LC/MS: 433/435 $(M+H)^+$.

b) Preparation of 5-chloro-6-{[5-chloro-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide



To a suspension of 210 mg (0.40 mmol) of the above 5-chloro-7-[5-chloro-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-2H-pyrazol-3-yl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 4.2 mL of tetrahydrofuran is added 110 µl (1.3 mmol) of isopropylamine. The reaction mixture is stirred for 4 hours at ambient temperature and then concentrated *in vacuo*. The residue is Purification of the residue by reverse-phase chromatography affords 111 mg (52%) of the product as a white solid; LC/MS: 514/516 $(M+Na)^+$.

Example 37: Preparation of 5-chloro-6-{[5-chloro-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid bicyclopropyl-1-ylamide:

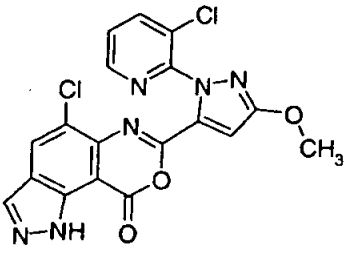


To a solution of 400 mg (0.78 mmol) of the above 5-chloro-7-[5-chloro-2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-2H-pyrazol-3-yl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 8 mL of *N,N*-dimethylformamide is added 262 mg (1.96 mmol) of bicyclopropyl-1-ylamine hydrochloride and 273 µL (1.96 mmol) of triethylamine. The reaction is stirred at 50 °C for 16 hours and then concentrated *in vacuo*. The residue is taken-up with water and *tert*-butylmethylether. The phases are separated and the aqueous layer is washed twice with *tert*-butylmethylether. The combined organic layers are washed with brine, dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, hexanes / ethyl acetate 1 :

1 to 1 : 2, gradient) affords 380 mg (91%) of the product as a white solid;. LC/MS: 530/532 $(M+H)^+$, m.p.: 173-175°C.

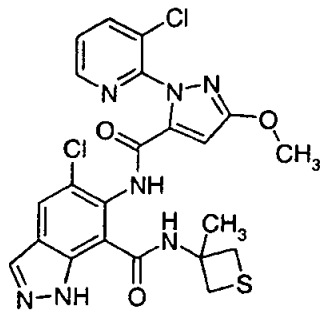
Example 38: Preparation of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (3-methyl-1,1-dioxo-1lambda*6*-thietan-3-yl)-amide:

a) Preparation of 5-chloro-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazol-3-yl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one



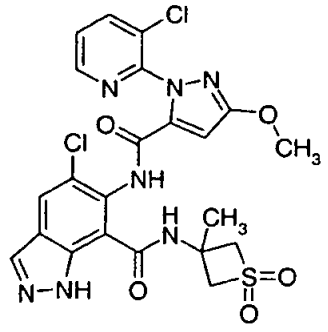
To a suspension of 400 mg (1.89 mmol) of 6-amino-5-chloro-1H-indazole-7-carboxylic acid in 16 mL of anhydrous tetrahydrofuran is added 479 mg (1.89 mmol) of 2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazole-3-carboxylic acid followed by 684 µL (8.50 mmol) of pyridine. The mixture is stirred at ambient temperature during 30 minutes. Then the suspension is cooled to 0°C and 516 µL (6.66 mmol) of methanesulfonyl chloride are added dropwise. The mixture is stirred at ambient temperature for 5 hours. Then the solvent is evaporated and the residue is triturated with a minimum of cold water. The precipitate, which is formed is filtrated and washed with cold water. The pale yellowish product obtained (870 mg) is engaged in the next step; LC/MS: 530/532 $(M+H)^+$.

b) Preparation of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (3-methyl-thietan-3-yl)-amide



To a solution of 500 mg (1.16 mmol) of the above 5-chloro-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazol-3-yl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 10 mL of *N,N*-dimethylformamide is added 396 mg (3.49 mmol) of 3-methyl-thietan-3-ylamine. The reaction is stirred at 60 °C for 72 hours and then concentrated *in vacuo*. The residue is taken-up with water and ethyl acetate. The phases are separated and the aqueous layer is washed three times with ethyl acetate. The combined organic layers are washed with brine, dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, hexanes / ethyl acetate 1 : 2) affords 276 mg (44%) of the product as a white solid;. LC/MS: 532/534 $(M+H)^+$, m.p.: 162-165°C.

c) Preparation of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (3-methyl-1,1-dioxo-1lambda*6*-thietan-3-yl)-amide

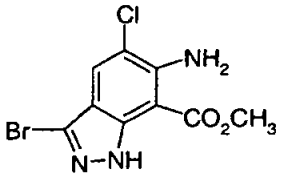


To a mixture of 240 mg (0.41 mmol) of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid (3-methyl-thietan-3-yl)-amide in 16.8 mL of methylene chloride at ambient temperature is added dropwise 300 mg (1.22 mmol) of *m*-chloroperbenzoic acid dissolved in 2.0 mL of methylene chloride. The mixture is stirred at ambient temperature for 16 hours. The solvent is then evaporated and ethyl

acetate and aqueous saturated sodium bicarbonate are added. The phases are separated and the aqueous layer is washed with ethyl acetate. The combined organic layers are washed with brine, dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, ethyl acetate) affords 115 mg (50%) of the product as a white solid; LC/MS: 564/566 $(M+H)^+$; m.p.: 167-170°C.

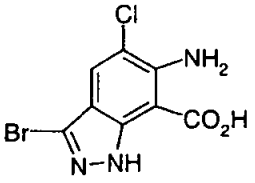
Example 39: Preparation of 3-bromo-5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 6-amino-3-bromo-5-chloro-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester



To a solution of 9 g (29.92 mmol) of 6-amino-5-chloro-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester in 68 mL of acetic acid at 80°C, is added dropwise 2 mL (38.89 mmol) of bromine. The mixture is stirred over the night at 80°C. The solvents are evaporated and water is added to the residue. The product is precipitated at pH 5 by addition of 1N aqueous NaOH, filtrated, washed with a minimum of water and dried under high vacuum. 1 g (3.28 mmol, 11%) of pure product is obtained; LC/MS: 305/306 $(M+H)^+$.

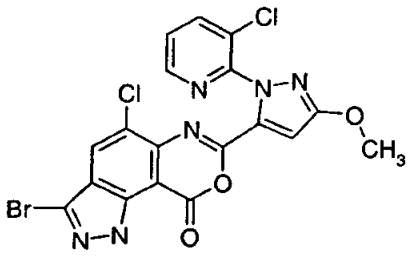
b) Preparation of 6-amino-3-bromo-5-chloro-1H-indazole-7-carboxylic acid



See step b example 1 for the preparation of this compound with 6-amino-3-bromo-5-chloro-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester as starting material. After 24 h of reaction time at ambient temperature, the solvents are evaporated and water is added to the residue. The product is precipitated at pH 4 by addition of concentrated HCl, filtrated, washed with a

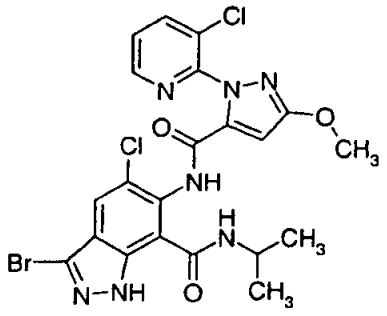
minimum of water and dried on high vacuum pump. The crude solid (832 mg) obtained is used directly in the next step; LC/MS: 291/292 $(M+H)^+$.

c) Preparation of 3-bromo-5-chloro-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazol-3-yl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one



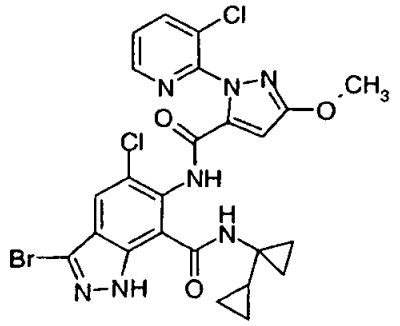
To a suspension of 400 mg (1.38 mmol) of 6-amino-3-bromo-5-chloro-1H-indazole-7-carboxylic acid in 16 mL of anhydrous tetrahydrofuran at 10°C, is added 349 mg (1.38 mmol) of 2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazole-3-carboxylic acid followed by 499 µL (6.20 mmol) of pyridine. Then the suspension is cooled to 0°C and 376 µL (4.82 mmol) of methanesulfonyl chloride are added dropwise. The mixture is stirred at ambient temperature over the night. The reaction is not complete and therefore 166 µL (2.07 mmol) of pyridine are added followed by 349 mg (1.38 mmol) of 2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazole-3-carboxylic acid. The reaction is stirred again at ambient temperature for 5 hours. Then the solvent is evaporated and the residue is triturated with a minimum of cold water. The precipitate, which is formed is filtrated and washed with cold water. The pale yellowish product obtained is purified by flash chromatography (SiO_2, heptane / ethyl acetate 1 : 1) affords 200 mg (0.47 mmol, 34%) of the product as a solid;. LC/MS: 509/511 $(M+H)^+$.

d) Preparation of 3-bromo-5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide



To a suspension of 120 mg (0.24 mmol) of the above 3-bromo-5-chloro-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazol-3-yl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 2.4 mL of a mixture acetonitrile:H_2O 4:2 (v/v) is added 60 µL (0.71 mmol) of isopropylamine. The reaction mixture is stirred for 6 hours at ambient temperature. Brine is then added to the mixture and the product is extracted with ethyl acetate (3 times). The regrouped organic phases are dried on Na_2SO_4, filtrated and evaporated. The purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, heptane / ethyl acetate 1 : 2) affords 56 mg (42%) of a white solid; LC/MS: 568/570 $(M+H)^+$, m.p.: 217-218°C.

Example 40: Preparation of 3-bromo-5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-1H-indazole-7-carboxylic acid bicyclopropyl-1-ylamide:

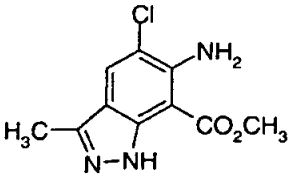


To a solution of 120 mg (0.24 mmol) of the above 3-bromo-5-chloro-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-methoxy-2H-pyrazol-3-yl]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 2.4 mL of *N,N*-dimethylformamide is added 95 mg (0.71 mmol) of bicyclopropyl-1-ylamine hydrochloride and 99 µL (0.71 mmol) of triethylamine. The reaction is stirred at 50 °C for 24 hours and then concentrated *in vacuo*. The residue is taken-up with acetone and after filtration the filtrate is evaporated. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2,

hexanes / ethyl acetate 1 : 1) affords 80 mg (56%) of a solid;. LC/MS: 606/608 $(M+H)^+$, m.p.: 190-194°C.

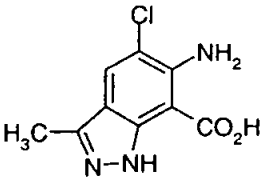
Example 41: Preparation of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-3-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 6-amino-5-chloro-3-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester



To a solution of 899 mg (5.91 mmol) of 9-methoxy-9-bora-bicyclo[3.3.1]nonane in 5 mL of anhydrous tetrahydrofuran is added dropwise 3.71 mL (5.91 mmol) of a solution 1N of methyl lithium in diethylether. After few minutes of stirring, a mixture of 6-amino-3-bromo-5-chloro-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester, prepared as in step a in example 39, and 104 mg (0.15 mmol) of bis(triphenylphosphine) palladium(II) dichloride in 10 mL of anhydrous tetrahydrofuran is added. The reaction mixture is stirred in a microwave oven at 150 °C for 15 minutes. After filtration over Celite and concentration *in vacuo*, the residue is purified by flash chromatography (SiO_2, hexanes / ethyl acetate 1 : 1) to afford 470 mg of product (66%) as a pale yellowish solid; LC/MS: 240/242 $(M+H)^+$.

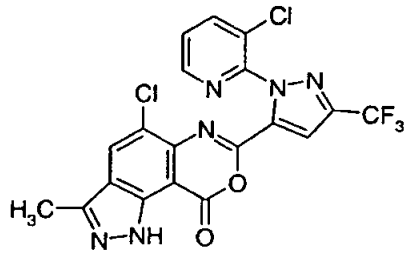
b) Preparation of 6-amino-5-chloro-3-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid



See step b example 1 for the preparation of this compound with 6-amino-5-chloro-3-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester as starting material. After 24 h of reaction time at ambient temperature, the solvents are evaporated and water is added to the residue. The product is precipitated at pH 4 by addition of concentrated HCl, filtrated, washed with a

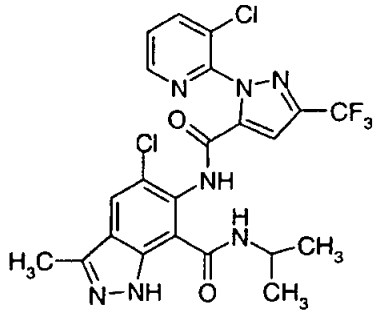
minimum of water and dried on high vacuum pump. The crude solid (92%) obtained is used directly in the next step; LC/MS: 226/228 $(M+H)^+$.

c) Preparation of 5-chloro-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-3-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one



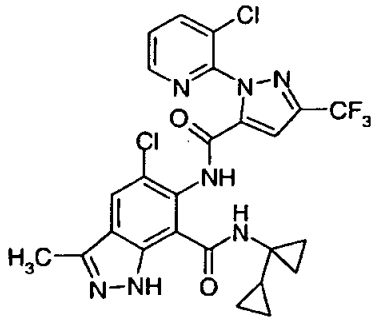
To a suspension of 540 mg (2.39 mmol) of 6-amino-5-chloro-3-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid in 22 mL of anhydrous tetrahydrofuran at 10°C, is added 698 mg (2.39 mmol) of 2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carboxylic acid followed by 963 µL (11.97 mmol) of pyridine. Then the suspension is cooled to 0°C and 748 µL (9.57 mmol) of methanesulfonyl chloride are added dropwise. The mixture is stirred at ambient temperature for 48 hours. Then the solvent is evaporated and the residue is taken-up with acetone. After filtration, the filtrate is evaporated *in vacuo*. The residue obtained is purified by flash chromatography (SiO_2, heptane / ethyl acetate 1 : 2) and affords 810 mg (1.68 mmol, 70%) of the product as a solid;. LC/MS: 481/483 $(M+H)^+$.

d) Preparation of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-3-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid isopropylamide



To a suspension of 148 mg (0.20 mmol) of the above 5-chloro-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-3-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 5.92 mL of a mixture acetonitrile: H_2O 4:1 (v/v) is added 51 µL (0.60 mmol) of isopropylamine. The reaction mixture is stirred for 6 hours at ambient temperature. Brine is then added to the mixture and the product is extracted with ethyl acetate (3 times). The regrouped organic phases are dried on Na_2SO_4, filtrated and evaporated. The purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, heptane / ethyl acetate 1 : 1) affords 30 mg (28%) of a white solid; LC/MS: 540/542 $(M+H)^+$, m.p.: 235-236°C.

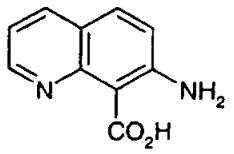
Example 42: Preparation of 5-chloro-6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-3-methyl-1H-indazole-7-carboxylic acid bicyclopropyl-1-ylamide:



To a solution of 150 mg (0.25 mmol) of the above 5-chloro-7-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-3-methyl-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-cyclopenta[a]naphthalen-9-one in 3 mL of *N,N*-dimethylformamide is added 100 mg (0.75 mmol) of bicyclopropyl-1-ylamine hydrochloride and 104 µL (0.75 mmol) of triethylamine. The reaction is stirred at 50 °C for 24 hours and then concentrated *in vacuo*. The residue is taken-up with acetone and after filtration the filtrate is evaporated. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, hexanes / ethyl acetate 3 : 2) affords 70 mg (48%) of a solid;. LC/MS: 578/580 $(M+H)^+$, m.p.: 228-229°C.

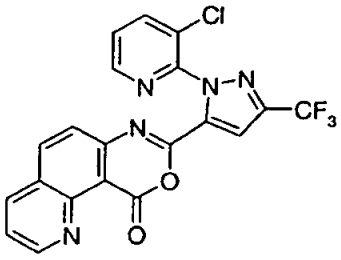
Example 43: Preparation of 6-chloro-7-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-quinoline-8-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 7-amino-quinoline-8-carboxylic acid



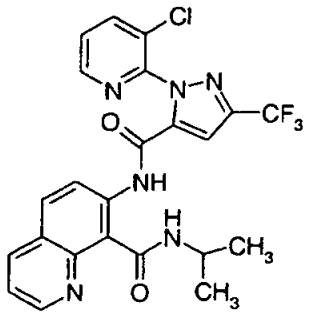
This compound is prepared as described in *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, 33, 4, 1360 and *J. Med. Chem.*, **2002**, 45, 3692; LC/MS: 189/190 $(M+H)^+$. The starting material 7-nitro-quinoline is prepared as in US5283336 (1994) and WO03068749.

b) Preparation of 2-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-3-oxa-1,5-diaza-phenanthren-4-one



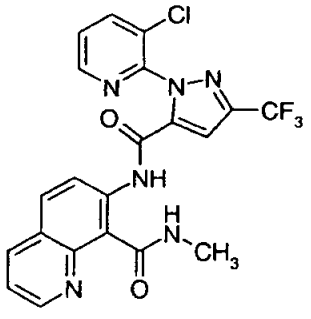
To a suspension of 500 mg (2.66 mmol) of 7-amino-quinoline-8-carboxylic acid in 20 mL of anhydrous tetrahydrofuran at 10°C, is added 775 mg (2.66 mmol) of 2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carboxylic acid followed by 1.07 mL (13.28 mmol) of pyridine. Then the suspension is cooled to 0°C and 830 µL (10.63 mmol) of methanesulfonyl chloride are added dropwise. The mixture is stirred at ambient temperature for 48 hours. Then the solvent is evaporated and the residue is precipitated with a minimum of water. The filtration gave 180 mg of product after drying on high vacuum pump. The filtrate is evaporated and the residue obtained is purified by flash chromatography to afford 100 mg more of product as a solid. The overall yield is 24%; LC/MS: 444/446 $(M+H)^+$.

c) Preparation of 7-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-quinoline-8-carboxylic acid isopropylamide



To a suspension of 140 mg (0.28 mmol) of the above 2-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-3-oxa-1,5-diaza-phenanthren-4-one in 5.60 mL of a mixture acetonitrile: H_2O 4:1 (v/v) is added 73 µL (0.85 mmol) of isopropylamine. The reaction mixture is stirred for 6 hours at ambient temperature. Brine is then added to the mixture and the product is extracted with ethyl acetate (3 times). The regrouped organic phases are dried on Na_2SO_4, filtrated and evaporated. The purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, heptane and ethyl acetate as eluants) affords 100 mg (70%) of a white solid; LC/MS: 503/505 $(M+H)^+$, m.p.: 225-226°C.

Example 44: Preparation of 7-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-quinoline-8-carboxylic acid methylamide:

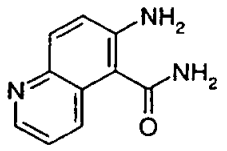


To a suspension of 140 mg (0.28 mmol) of the above 2-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-3-oxa-1,5-diaza-phenanthren-4-one in 5.60 mL of a mixture acetonitrile: H_2O 4:1 (v/v) is added 74 µL (0.85 mmol) of methylamine (solution 40% in water). The reaction mixture is stirred for 6 hours at ambient temperature. Brine is then added to the mixture and the product is extracted with ethyl acetate (3 times). The regrouped organic phases are dried on Na_2SO_4, filtrated and evaporated. The purification of the residue

by flash chromatography (SiO_2, heptane and ethyl acetate as eluants) affords 84 mg (62%) of a white solid; LC/MS: 475/477 $(M+H)^+$, m.p.: 219-220°C.

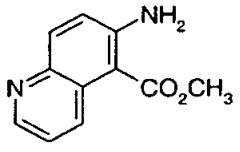
Example 45: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-quinoline-5-carboxylic acid isopropylamide:

a) Preparation of 6-amino-quinoline-5-carboxylic acid amide



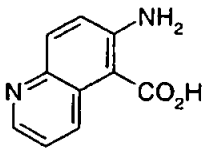
This compound is prepared as reported in *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3645 starting from the 6-nitroquinoline. Under these conditions we didn't get the 6-amino-quinoline-5-carboxylic acid as described, but the corresponding amide; LC/MS: 188/189 $(M+H)^+$.

b) Preparation of 6-amino-quinoline-5-carboxylic acid methyl ester



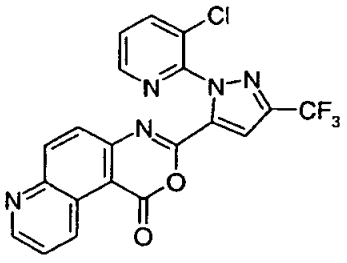
To a solution of 2 g (10.68 mmol) of the above 6-amino-quinoline-5-carboxylic acid amide in 10.76 mL of absolute methanol is added 2.34 mL (42.73 mmol) of concentrated sulphuric acid. The reaction is stirred in a microwave during 13 minutes at 140°C. The reaction is repeated 6 times with flask opening after each run because of gas formation. The mixture is then cooled at 0°C and water is added. The pH of the mixture is increased slowly to 6 with addition of an aqueous 6N NaOH solution. The pH is adjusted to 8 with a saturated aqueous solution of $NaHCO_3$. The product is extracted with ethyl acetate (4 times) and the combined organic layers are dried on Na_2SO_4, filtrated and evaporated. After flash chromatography purification with heptane and ethyl acetate as eluants, 555 mg (26%) of a yellowish solid are obtained; LC/MS: 203/204 $(M+H)^+$.

c) Preparation of 6-amino-quinoline-5-carboxylic acid



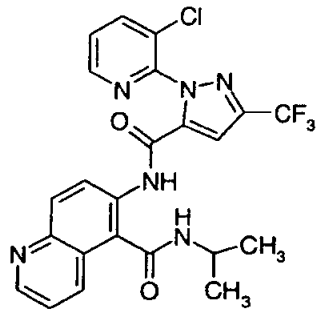
To a solution of 540 mg (2.19 mmol) of the above 6-amino-quinoline-5-carboxylic acid methyl ester in 10.8 mL of dioxane and 0.54 mL of methanol is added 5.48 mL (5.48 mmol) of an aqueous solution of NaOH 1N. The reaction is stirred 24 hours at ambient temperature. Then the solvents are evaporated *in vacuo* and the residue is suspended in a minimum of water and precipitated at pH 6 by addition of concentrated HCl. After filtration and washing with a minimum of water the solid obtained is dried on high vacuum pump to give 245 mg (60%) of a yellowish solid; LC/MS: 189/190 $(M+H)^+$.

d) Preparation of 2-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-3-oxa-1,8-diaza-phenanthren-4-one



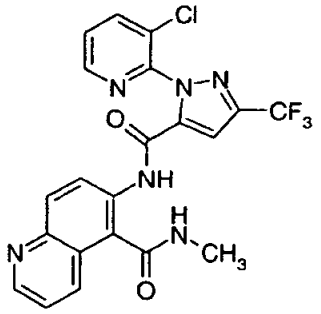
To a suspension of 240 mg (1.28 mmol) of 6-amino-quinoline-5-carboxylic acid in 9.60 mL of anhydrous tetrahydrofuran at 10°C, is added 372 mg (1.28 mmol) of 2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carboxylic acid followed by 513 µL (6.38 mmol) of pyridine. Then the suspension is cooled to 0°C and 398 µL (5.10 mmol) of methanesulfonyl chloride are added dropwise. The mixture is stirred at ambient temperature for 48 hours. Then the solvent is evaporated and the residue is precipitated with a minimum of ethyl acetate and washed with ethyl acetate. After filtration, water is added to the filtrate and the new suspension formed is filtrated again. After drying on high vacuum pump 303 mg (54%) of solid are obtained; LC/MS: 444/446 $(M+H)^+$.

e) Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-quinoline-5-carboxylic acid isopropylamide



To a suspension of 150 mg (0.30 mmol) of the above 2-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-3-oxa-1,8-diaza-phenanthren-4-one in 6 mL of a mixture acetonitrile: H_2O 4:1 (v/v) is added 78 µL (0.91 mmol) of isopropylamine. The reaction mixture is stirred for 6 hours at ambient temperature. Brine is then added to the mixture and the product is extracted with ethyl acetate (3 times). The regrouped organic phases are dried on Na_2SO_4, filtrated and evaporated. The purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, heptane / ethyl acetate 1 : 1) affords 100 mg (65%) of a white solid; LC/MS: 503/505 $(M+H)^+$, m.p.: 182-183°C.

Example 46: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-quinoline-5-carboxylic acid methylamide:

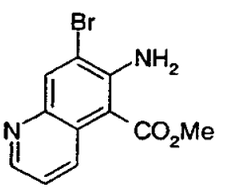


To a suspension of 150 mg (0.30 mmol) of the above 2-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl]-3-oxa-1,8-diaza-phenanthren-4-one in 6 mL of a mixture acetonitrile: H_2O 4:1 (v/v) is added 79 µL (0.91 mmol) of methylamine (solution 40% in

water). The reaction mixture is stirred for 6 hours at ambient temperature. Brine is then added to the mixture and the product is extracted with ethyl acetate (3 times). The regrouped organic phases are dried on Na_2SO_4, filtrated and evaporated. The purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, heptane / ethyl acetate 1 : 1) affords 110 mg (76%) of a white solid; LC/MS: 475/477 $(M+H)^+$, m.p.: 210-211°C.

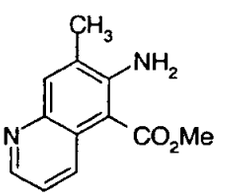
Example 47: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-7-methyl-quinoline-5-carboxylic acid methylamide:

a) Preparation of 6-amino-7-bromo-quinoline-5-carboxylic acid methyl ester



To a mixture of 6,6 g (32.6 mmol) of 6-amino-quinoline-5-carboxylic acid methyl ester, prepared as in step b in example 45, in 50 mL of *N,N*-dimethylformamide is added 5.80 g (17.78 mmol) of *N*-bromosuccinimide. The reaction is stirred at ambient temperature for 4 hours. The solvent is then evaporated and the residue is submitted to column chromatography purification on silica gel with ethyl acetate as eluent to afford 1.59 g (17%) of the product as a yellow solid; LC/MS: 281/283 $(M+H)^+$.

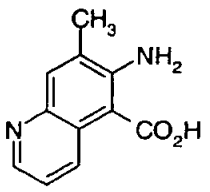
b) Preparation of 6-amino-7-methyl-quinoline-5-carboxylic acid methyl ester



To 1.59 g (5.66 mmol) of 6-amino-7-bromo-quinoline-5-carboxylic acid methyl ester in 30 mL of dioxane under an atmosphere of argon is added 2.35 g (17.0 mmol) of K_2CO_3, 323 mg (0.28 mmol) of tetrakis(triphenylphsophine)palladium and 710 mg (5.66 mmol) of trimethylboroxine. The reaction mixture is stirred in a microwave oven at 180 °C for 10

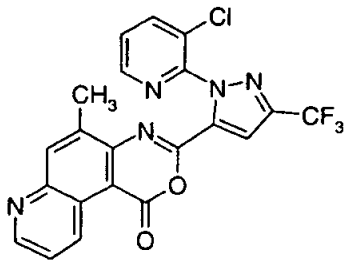
minutes. After filtration over Celite and concentration *in vacuo*, the residue is purified by flash chromatography (SiO_2, ethyl acetate) y to afford 550 mg of product (45%) as a yellowish solid; LC/MS: 217/218 $(M+H)^+$.

c) Preparation of 6-amino-7-methyl-quinoline-5-carboxylic acid



To a solution of 550 mg (2.54 mmol) of 6-amino-7-methyl-quinoline-5-carboxylic acid methyl ester in 11 mL of dioxane and 0.5 mL of methanol, is added 6.4 mL (6.4 mmol) of an aqueous solution of NaOH 1N. The mixture is stirred at ambient temperature for 16 hours. The solvents are evaporated and water is added to the residue. The product is precipitated at pH 6 by addition of concentrated HCl, filtrated, washed with a minimum of water and dried on high vacuum pump. The yellow crude solid (282 mg) obtained is used directly in the next step; LC/MS: 203/204 $(M+H)^+$.

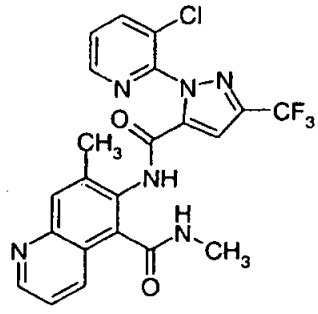
d) Preparation of 2-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-hydroxy-2H-pyrazol-3-yl]-10-methyl-3-oxa-1,8-diaza-phenanthren-4-one



To a suspension of 282 mg (1.39 mmol) of 6-amino-7-methyl-quinoline-5-carboxylic acid in 11 mL of anhydrous THF is added 407 mg (1.39 mmol) of 2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carboxylic acid followed by 560 µL (7.0 mmol) of pyridine. The mixture is stirred at ambient temperature during 30 minutes. Then the suspension is cooled to 0°C and 430 µL (5.5 mmol) of methanesulfonyl chloride are added dropwise. The mixture

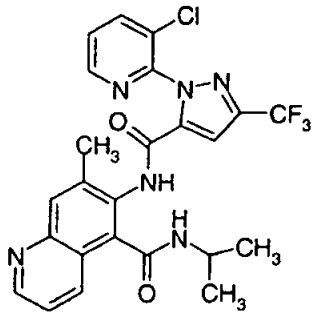
is stirred at ambient temperature for 48 hours. Then the solvent is evaporated and the residue is sequentially triturated and filtrated with ethyl acetate and with a minimum of cold water. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, heptane / ethyl acetate 1 : 2) affords 286 mg (45%) of the product as a yellowish solid; LC/MS: 468/460 $(M+H)^+$.

e) Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-7-methyl-quinoline-5-carboxylic acid methylamide



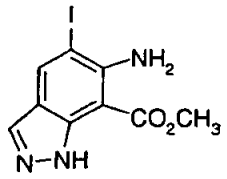
To a suspension of 143 mg (0.31 mmol) of the above 2-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-hydroxy-2H-pyrazol-3-yl]-10-methyl-3-oxa-1,8-diaza-phenanthren-4-one in 5 mL of acetonitrile / water (4 : 1, v/v), is added 80 µL (0.9 mmol) of 40% aqueous methylamine. The reaction mixture is stirred for 6 hours at ambient temperature and then concentrated *in vacuo*. The residue is taken-up with brine and ethyl acetate. The phases are separated and the aqueous layer is washed twice with ethyl acetate. The combined organic layers are washed with brine, dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, ethyl acetate) affords 25 mg (16%) of the product as a yellowish solid; LC/MS: 489/491 $(M+H)^+$, m.p.: 150-152°C (decomposition).

Example 48: Preparation of 6-{[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-trifluoromethyl-2H-pyrazole-3-carbonyl]-amino}-7-methyl-quinoline-5-carboxylic acid isopropylamide:



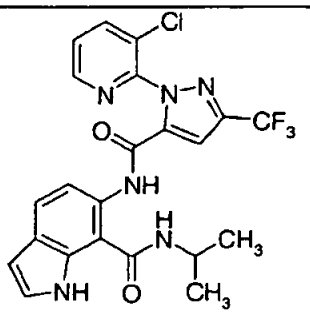
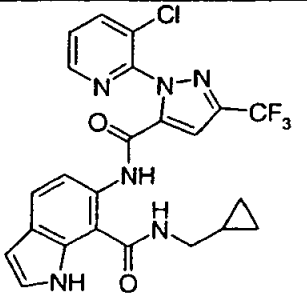
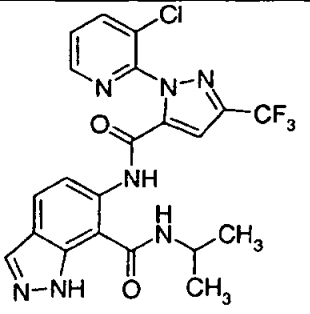
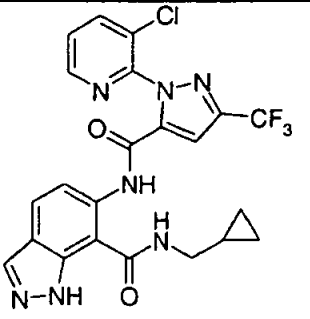
To a suspension of 143 mg (0.31 mmol) of the above 2-[2-(3-chloro-pyridin-2-yl)-5-hydroxy-2H-pyrazol-3-yl]-10-methyl-3-oxa-1,8-diaza-phenanthren-4-one in 5 mL of acetonitrile / water (4 : 1, v/v), is added 80 µL (0.9 mmol) of isopropylamine. The reaction mixture is stirred for 6 hours at ambient temperature and then concentrated *in vacuo*. The residue is taken-up with brine and ethyl acetate. The phases are separated and the aqueous layer is washed twice with ethyl acetate. The combined organic layers are washed with brine, dried over $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*. Purification of the residue by flash chromatography (SiO_2, ethyl acetate) affords 56 mg (35%) of the product as a yellowish solid; LC/MS: 517/519 $(M+H)^+$, m.p.: 162-168°C (decomposition).

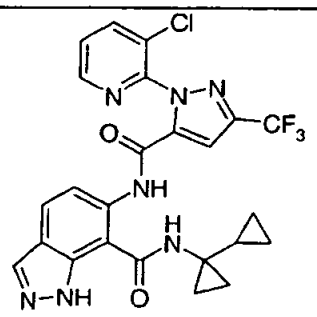
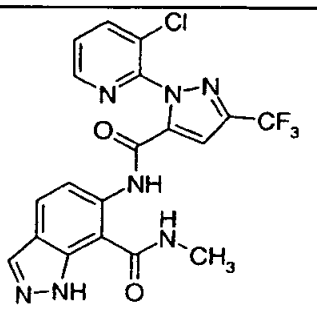
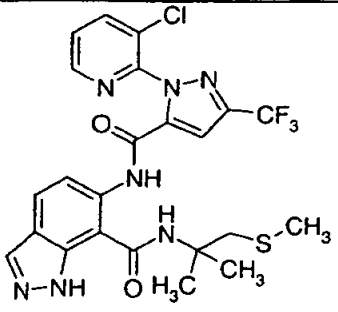
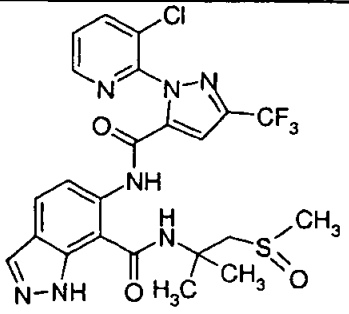
Example 49: Preparation of 6-amino-5-iodo-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester:

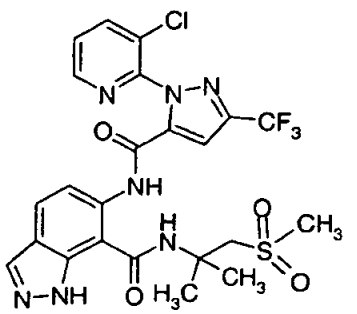
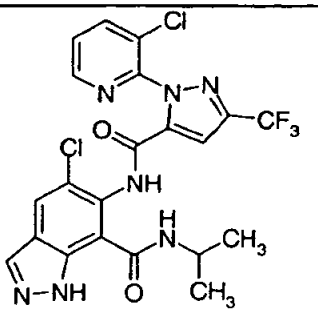
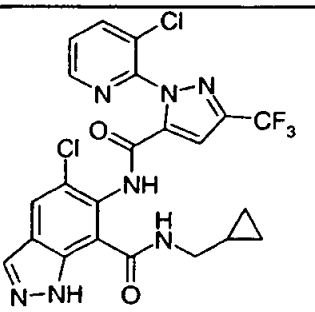
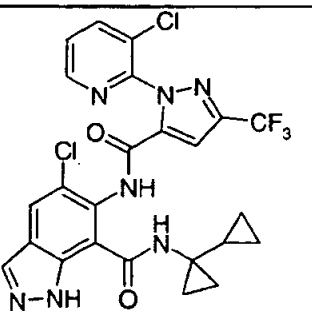


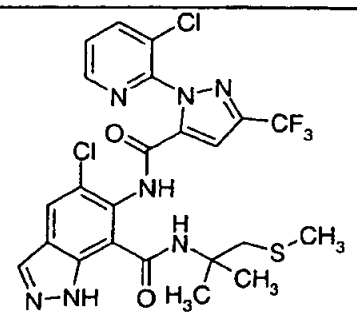
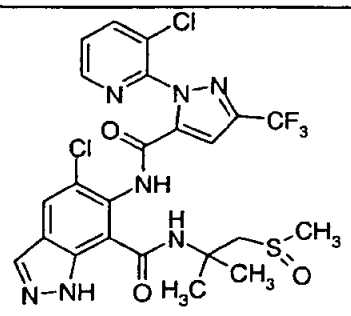
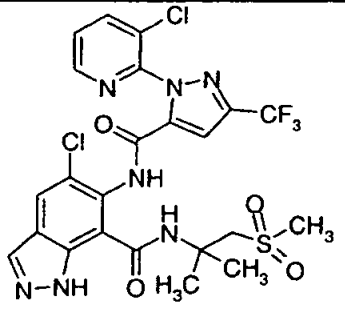
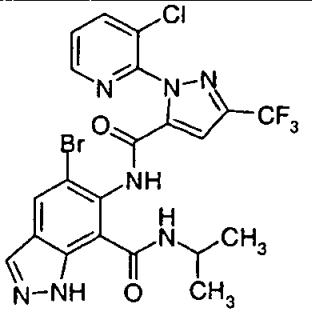
To a solution of 500 mg (2.61 mmol) of 6-amino-1H-indazole-7-carboxylic acid methyl ester, prepared as in step a in example 10, in 5 mL of acetonitrile is added 1.29 g (5.73 mmol) of *N*-iodosuccinimide. The reaction mixture is stirred at ambient temperature for 1 hour and at 50 °C for 6 hours. The solvent is then evaporated and the residue is suspended in water. Filtration affords 750 mg (91 %) of the product as a brown solid; LC/MS: 318/319 $(M+H)^+$.

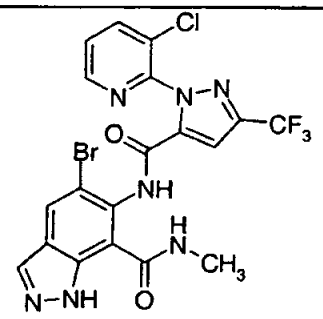
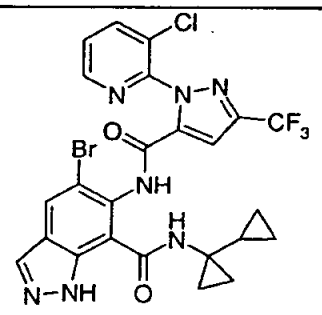
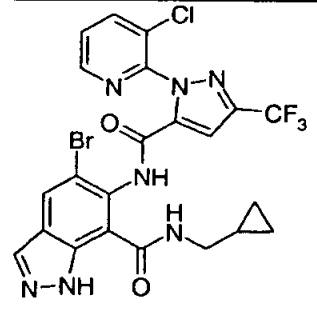
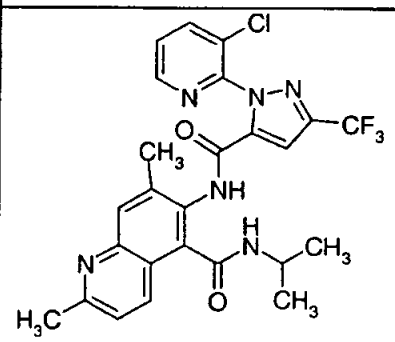
Table P: Physical data of compounds of formula I:

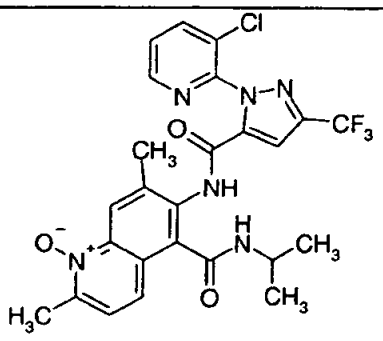
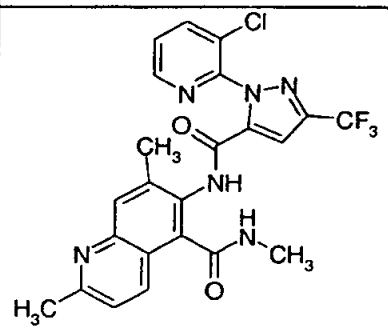
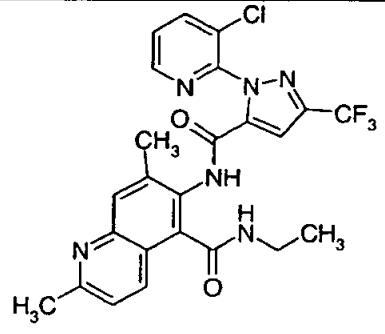
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.1	 example 1	240-242°C	LC/MS: 513/515 $(M+Na)^+$
P.2	 example 2	239-241°C	LC/MS: 525/527 $(M+Na)^+$
P.3	 step d example 3	203-205°C	LC/MS: 492/494 $(M+H)^+$
P.4		240-242°C	LC/MS: 504/506 $(M+H)^+$

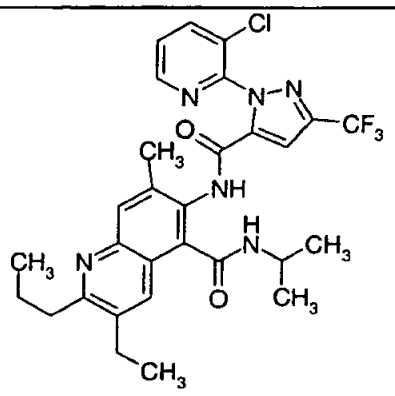
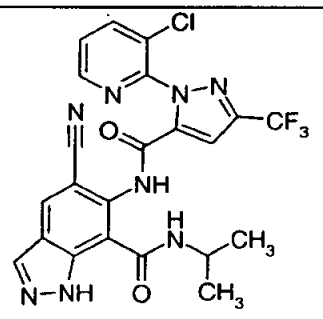
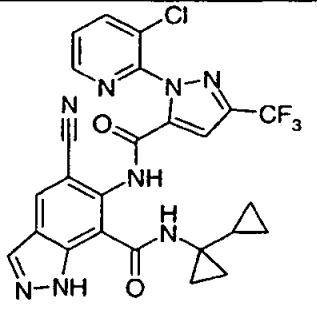
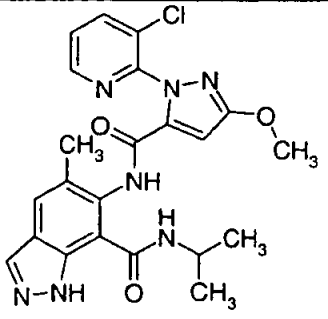
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
	example 4		
P.5	 example 5	224-227°C	LC/MS: 530/532 $(M+H)^+$
P.6	 example 6	190-192°C	LC/MS: 464/466 $(M+H)^+$
P.7	 example 7	100-105°C	LC/MS: 552/554 $(M+H)^+$
P.8	 example 8	–	LC/MS: 568/570 $(M+H)^+$

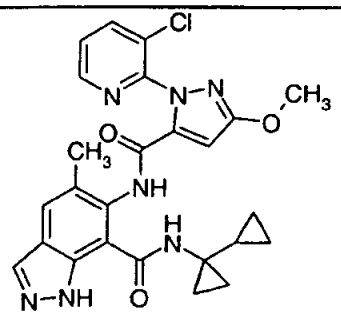
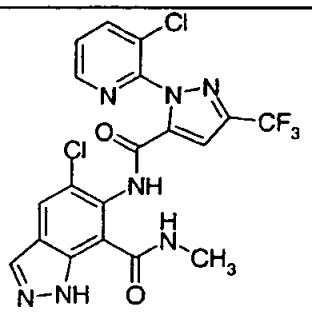
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.9	 example 9	–	LC/MS: 584/586 $(M+H)^+$
P.10	 step e example 10	245-247°C	LC/MS: 526/528 $(M+H)^+$
P.11	 example 11	>250°C	LC/MS: 538/540 $(M+H)^+$
P.12	 example 12	>250°C	LC/MS: 564/566 $(M+H)^+$

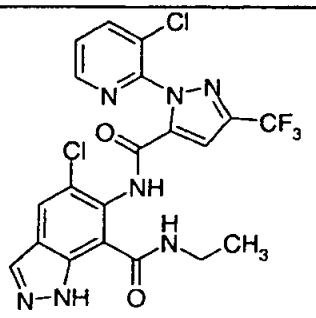
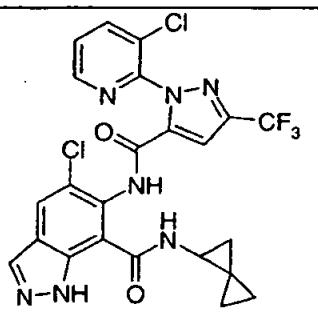
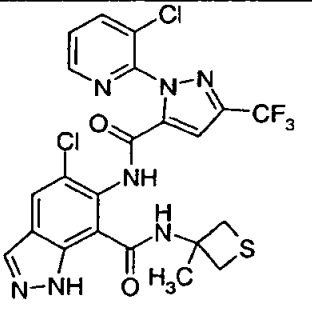
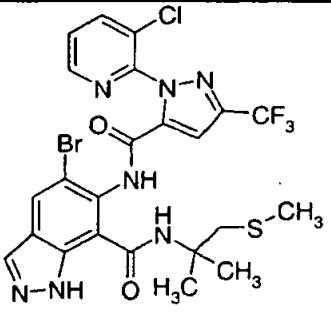
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.13	 example 13	100-105°C	LC/MS: 586/588 $(M+H)^+$
P.14	 example 14	–	LC/MS: 602/604 $(M+H)^+$; 624/626 $(M+Na)^+$
P.15	 example 15	173-176°C	LC/MS: 640/642 $(M+Na)^+$
P.16	 example 16	189-190°C	LC/MS: 570/572 $(M+H)^+$

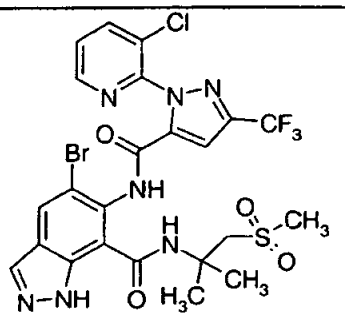
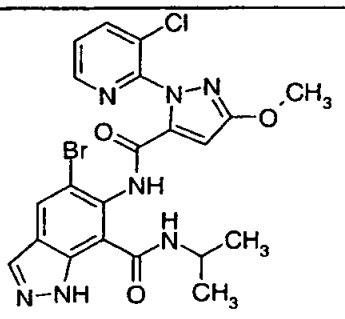
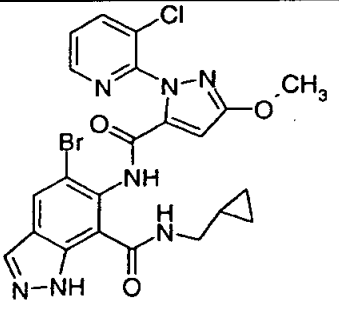
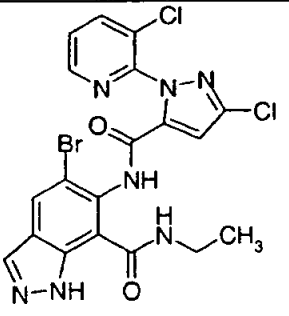
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.17	 example 17	>255°C	LC/MS: 564/566 $(M+Na)^+$
P.18	 example 18	212-214°C	LC/MS: 608/610 $(M+H)^+$
P.19	 example 19	144-150°C	LC/MS: 582/584 $(M+H)^+$
P.20	 example 20	>240°C	LC/MS: 531/533 $(M+H)^+$

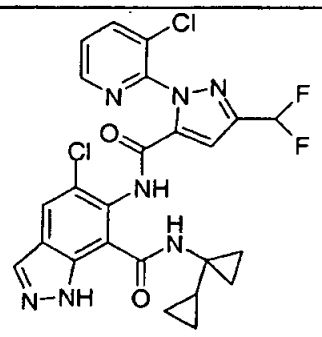
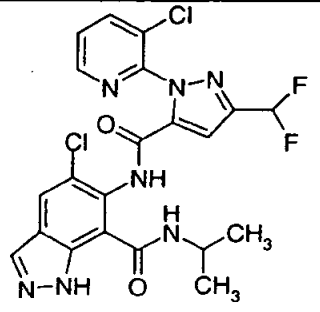
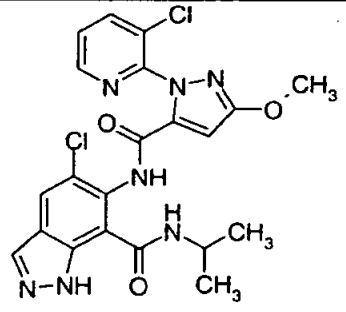
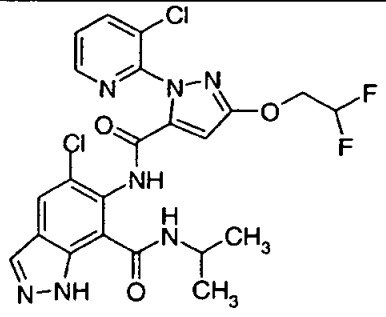
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.21	 example 21	>230°C	LC/MS: 547/549 $(M+H)^+$
P.22	 example 22	>134°C	–
P.23	 example 23	>230°C	LC/MS: 517/519 $(M+H)^+$

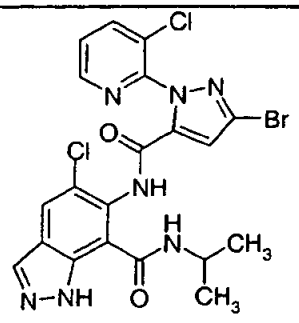
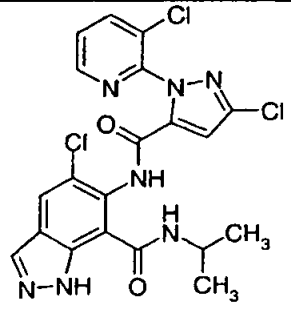
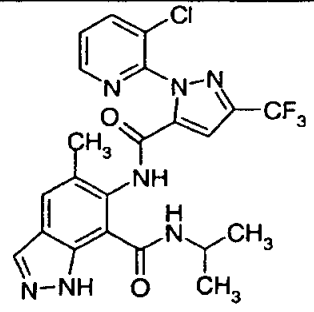
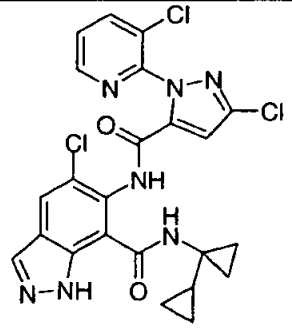
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.24	 example 24	213-220°C	LC/MS: 587/589 $(M+H)^+$
P.25	 example 25	–	LC/MS: 519/520 $(M+H)^+$
P.26	 example 26	–	LC/MS: 555/557 $(M+H)^+$
P.27	 example 27	148-151°C	LC/MS: 468/470 $(M+H)^+$

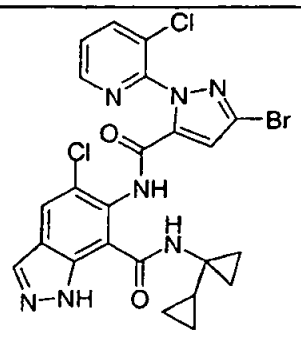
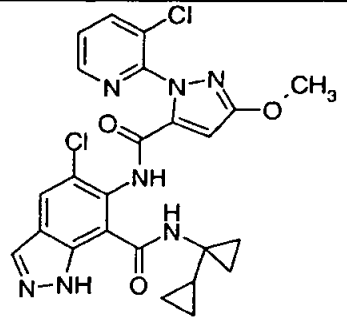
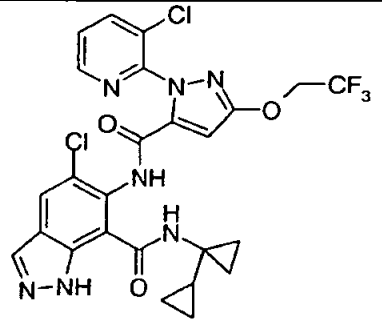
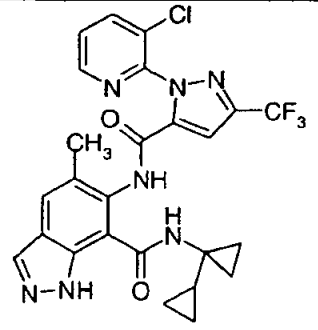
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.28	 example 28	150-154°C	LC/MS: 506/508 $(M+H)^+$
P.29		>255°C	LC/MS: 498/500 $(M+H)^+$

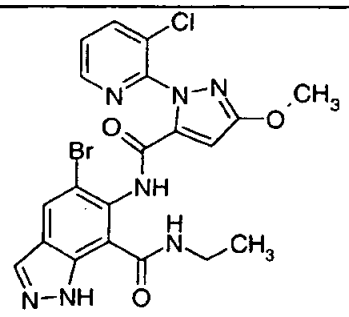
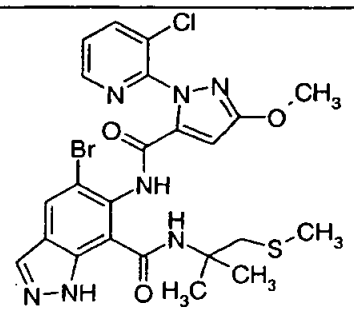
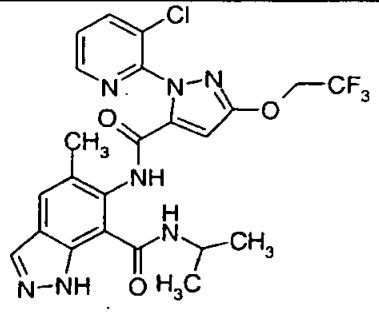
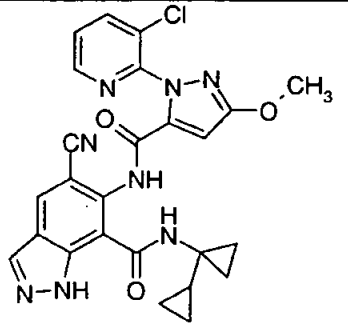
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.30		243-244°C	LC/MS: 512/514 $(M+H)^+$
P.31		148-150°C	LC/MS: 550/552 $(M+H)^+$
P.32		159-160°C decomposition	LC/MS: 570/572 $(M+H)^+$
P.33		135-140°C decomposition	LC/MS: 632/634 $(M+H)^+$

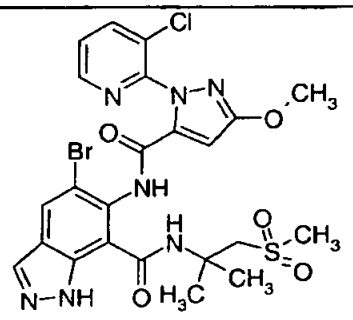
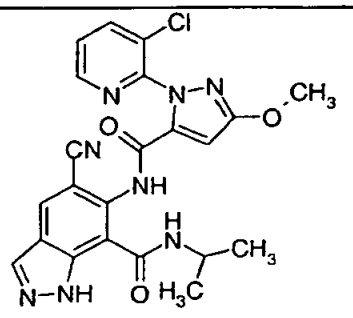
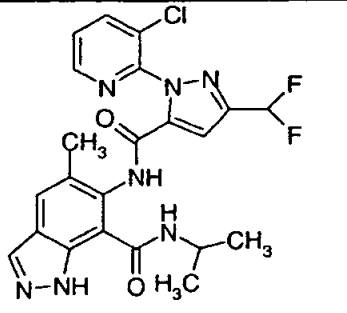
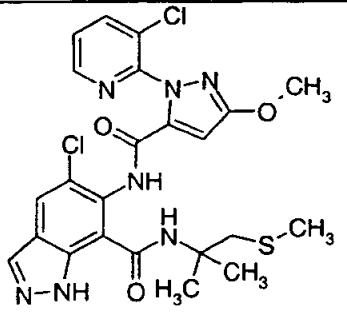
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.34		243-244°C	LC/MS: 664/666 $(M+H)^+$
P.35		141-144°C	LC/MS: 554/558 $(M+Na)^+$
P.36		144-145°C decomposition	LC/MS: 568/570 $(M+Na)^+$
P.37		237-238°C	LC/MS: 524/526 $(M+H)^+$

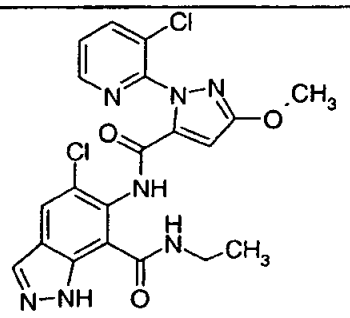
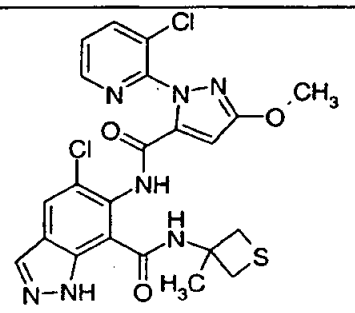
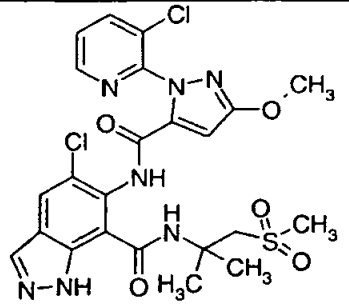
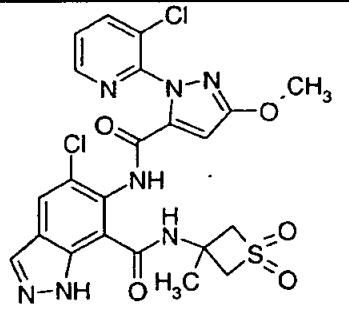
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.38		–	LC/MS: 547/549 $(M+H)^+$
P.39		–	LC/MS: 509/511 $(M+H)^+$
P.40		186-187°C	LC/MS: 510/512 $(M+Na)^+$
P.41		237-238°C	LC/MS: 578/580 $(M+Na)^+$

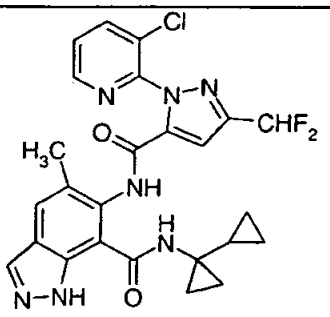
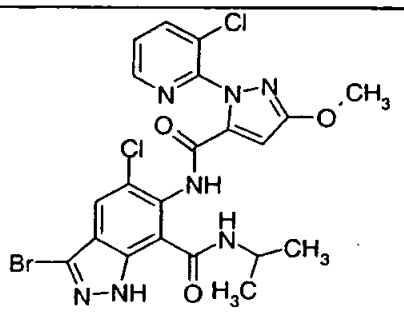
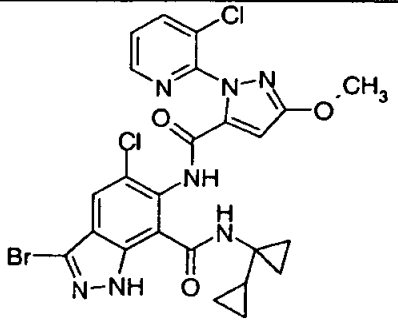
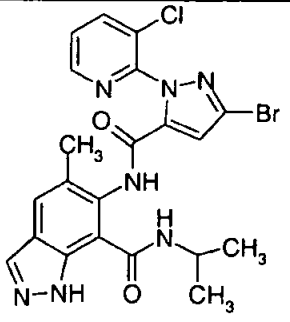
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.42		217-218°C	LC/MS: 560/562 $(M+Na)^+$
P.43	 example 36	–	LC/MS: 516/518 $(M+Na)^+$
P.44		–	LC/MS: 506/508 $(M+H)^+$
P.45	 example 37	173-175°C	LC/MS: 532/534 $(M+H)^+$

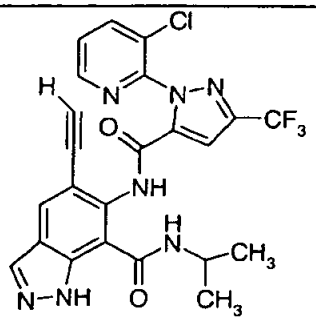
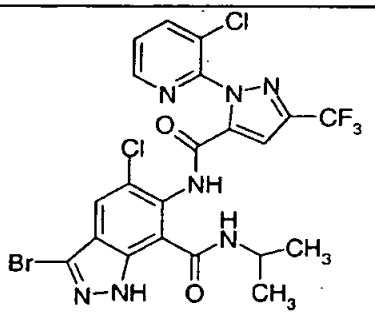
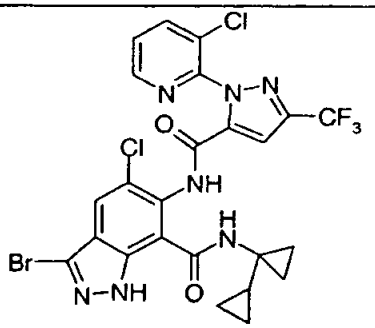
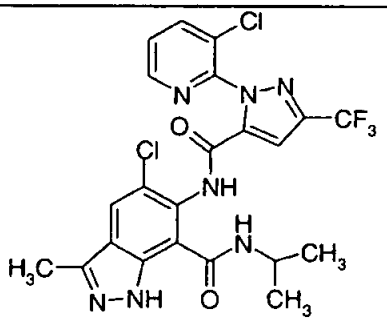
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.46		182-184°C	LC/MS: 576/578 $(M+H)^+$
P.47		155-157°C	LC/MS: 526/528 $(M+H)^+$
P.48		240-241°C	LC/MS: 594/596 $(M+H)^+$
P.49		159-162°C	LC/MS: 544/546 $(M+H)^+$

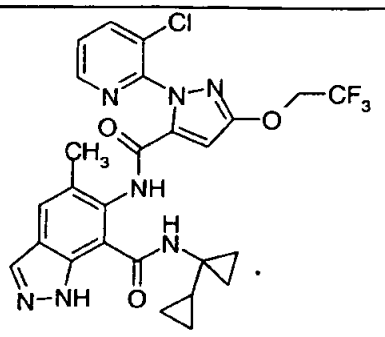
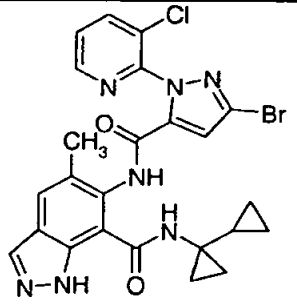
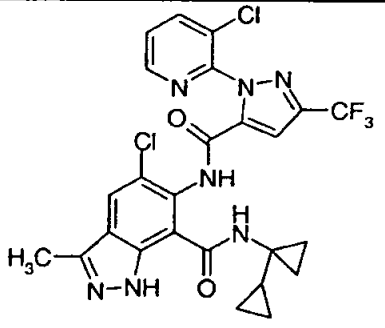
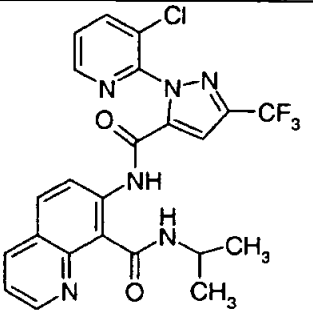
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.50		149-152°C	LC/MS: 520/522 $(M+H)^+$
P.51		151-154°C	LC/MS: 594/596 $(M+H)^+$
P.52	 example 29	247-250°C	LC/MS: 536/538 $(M+H)^+$
P.53		154-156°C	LC/MS: 517/519 $(M+H)^+$

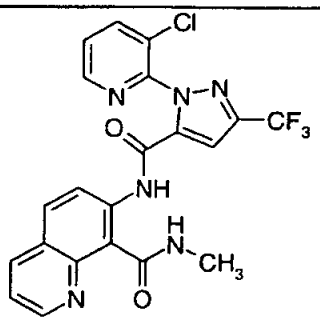
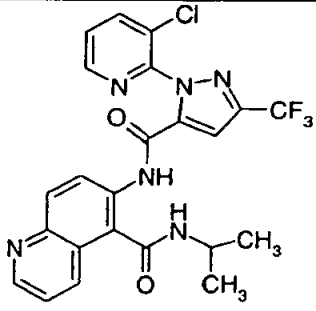
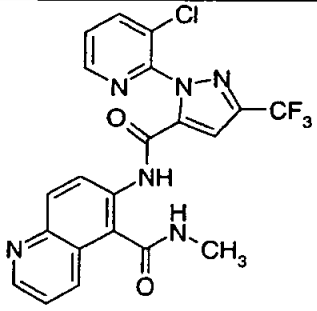
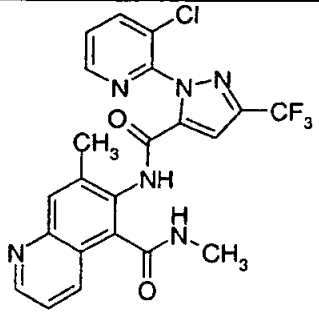
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.54		275-277°C	LC/MS: 626/628 $(M+H)^+$
P.55		224-227°C	LC/MS: 479/481 $(M+H)^+$
P.56		250-253°C	LC/MS: 488/490 $(M+H)^+$
P.57		159-161°C	LC/MS: 548/550 $(M+H)^+$

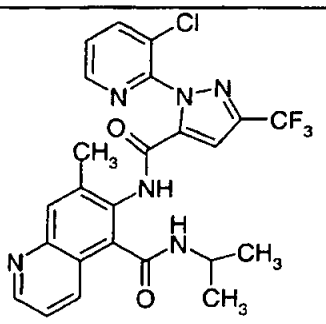
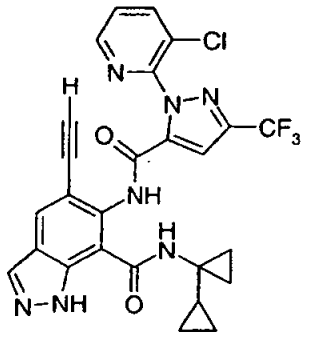
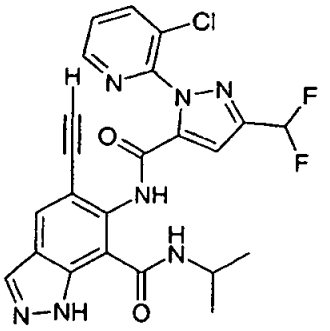
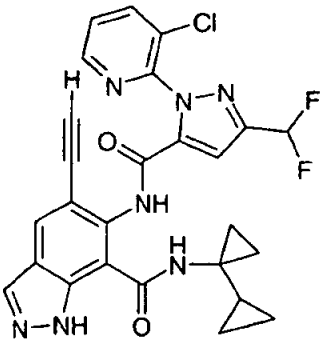
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.58		215-216°C	LC/MS: 474/476 $(M+H)^+$
P.59	 example 38	162-165°C	LC/MS: 532/534 $(M+H)^+$
P.60		> 250°C	LC/MS: 580/582 $(M+H)^+$
P.61		167-170°C	LC/MS: 654/566 $(M+H)^+$

Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.62	 example 33	224-227°C	LC/MS: 526/528 $(M+H)^+$
P.63	 example 39	217-218°C	LC/MS: 568/570 $(M+H)^+$
P.64	 example 40	190-194°C	LC/MS: 606/608 $(M+H)^+$
P.65	 example 31	163-166°C	LC/MS: 518/520 $(M+H)^+$

Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.66	 example 34	226-229°C	LC/MS: 516/518 $(M+H)^+$
P.67		248-250°C	LC/MS: 606/608 $(M+H)^+$
P.68		228-229°C	LC/MS: 644/646 $(M+H)^+$
P.69	 example 41	235-236°C	LC/MS: 540/542 $(M+H)^+$

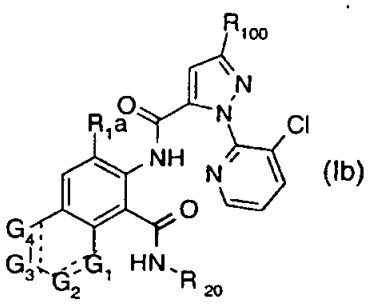
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.70	 example 30	240-242°C	LC/MS: 574/576 $(M+H)^+$
P.71	 example 32	170-173°C	LC/MS: 556/558 $(M+H)^+$
P.72		228-229°C	LC/MS: 578/580 $(M+H)^+$
P.73		225-226°C	LC/MS: 503 / 505 $(M+H)^+$

Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.74		219-220°C	LC/MS: 475 / 477 $(M+H)^+$
P.75		182-183°C	LC/MS: 503 / 505 $(M+H)^+$
P.76		210-211°C	LC/MS: 475 / 477 $(M+H)^+$
P.77		m.p.: 150-152°C decomposition	LC/MS: 489/491 $(M+H)^+$

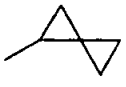
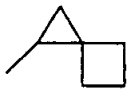
Compound No.	Structures	Melting Point	MS/NMR
P.78		m.p.: 162-168°C decomposition	LC/MS: 517/519 $(M+H)^+$
P.79		246-248°C	LC/MS: 554/556 $(M+H)^+$
P.80		233-236 °C	LC/MS: 498/500 $(M+H)^+$
P.81		218-221 °C	LC/MS: 536/538 $(M+H)^+$

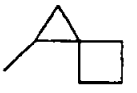
The compounds according to the following tables can be prepared analogously. The examples which follow are intended to illustrate the invention and show preferred compounds of formula I.

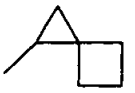
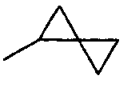
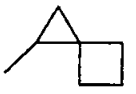
Table A: Compounds of formula Ib:

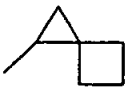
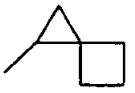


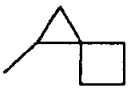
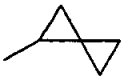
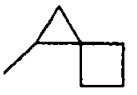
(Ib)

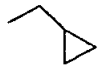
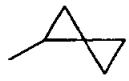
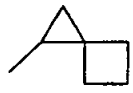
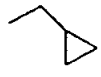
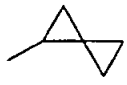
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.1	CH_3	CF_3	H
A.1.2	CH_3	CF_3	CH_3
A.1.3	CH_3	CF_3	CH_2CH_3
A.1.4	CH_3	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.5	CH_3	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.6	CH_3	CF_3	
A.1.7	CH_3	CF_3	
A.1.8	CH_3	CF_3	
A.1.9	CH_3	CF_3	
A.1.10	CH_3	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.11	CH_3	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.12	CH_3	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$

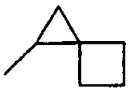
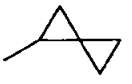
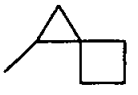
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.13	CH_3	OCH_2CF_3	H
A.1.14	CH_3	OCH_2CF_3	CH_3
A.1.15	CH_3	OCH_2CF_3	CH_2CH_3
A.1.16	CH_3	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.17	CH_3	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.18	CH_3	OCH_2CF_3	
A.1.19	CH_3	OCH_2CF_3	
A.1.20	CH_3	OCH_2CF_3	
A.1.21	CH_3	OCH_2CF_3	
A.1.22	CH_3	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.23	CH_3	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.24	CH_3	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.25	CH_3	Br	H
A.1.26	CH_3	Br	CH_3
A.1.27	CH_3	Br	CH_2CH_3
A.1.28	CH_3	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.29	CH_3	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.30	CH_3	Br	
A.1.31	CH_3	Br	
A.1.32	CH_3	Br	

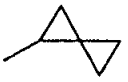
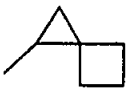
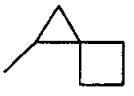
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.33	CH_3	Br	
A.1.34	CH_3	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.35	CH_3	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.36	CH_3	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.37	CH_3	Cl	H
A.1.38	CH_3	Cl	CH_3
A.1.39	CH_3	Cl	CH_2CH_3
A.1.40	CH_3	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.41	CH_3	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.42	CH_3	Cl	
A.1.43	CH_3	Cl	
A.1.44	CH_3	Cl	
A.1.45	CH_3	Cl	
A.1.46	CH_3	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.47	CH_3	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.48	CH_3	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.49	CH_3	CF_2H	H
A.1.50	CH_3	CF_2H	CH_3
A.1.51	CH_3	CF_2H	CH_2CH_3
A.1.52	CH_3	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.53	CH_3	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.54	CH_3	CF_2H	

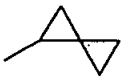
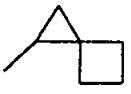
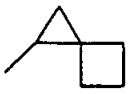
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.55	CH_3	CF_2H	
A.1.56	CH_3	CF_2H	
A.1.57	CH_3	CF_2H	
A.1.58	CH_3	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.59	CH_3	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.60	CH_3	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.61	CH_3	OCF_3	H
A.1.62	CH_3	OCF_3	CH_3
A.1.63	CH_3	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.64	CH_3	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.65	CH_3	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.66	CH_3	OCF_3	
A.1.67	CH_3	OCF_3	
A.1.68	CH_3	OCF_3	
A.1.69	CH_3	OCF_3	
A.1.70	CH_3	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.71	CH_3	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.72	CH_3	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.73	Cl	CF_3	H
A.1.74	Cl	CF_3	CH_3
A.1.75	Cl	CF_3	CH_2CH_3

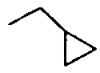
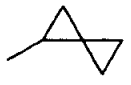
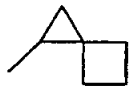
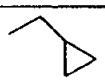
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.76	Cl	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.77	Cl	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.78	Cl	CF_3	
A.1.79	Cl	CF_3	
A.1.80	Cl	CF_3	
A.1.81	Cl	CF_3	
A.1.82	Cl	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.83	Cl	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.84	Cl	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.85	Cl	OCH_2CF_3	H
A.1.86	Cl	OCH_2CF_3	CH_3
A.1.87	Cl	OCH_2CF_3	CH_2CH_3
A.1.88	Cl	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.89	Cl	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.90	Cl	OCH_2CF_3	
A.1.91	Cl	OCH_2CF_3	
A.1.92	Cl	OCH_2CF_3	
A.1.93	Cl	OCH_2CF_3	
A.1.94	Cl	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.95	Cl	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$

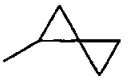
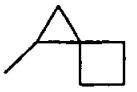
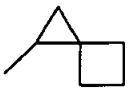
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.96	Cl	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.97	Cl	Br	H
A.1.98	Cl	Br	CH_3
A.1.99	Cl	Br	CH_2CH_3
A.1.100	Cl	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.101	Cl	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.102	Cl	Br	
A.1.103	Cl	Br	
A.1.104	Cl	Br	
A.1.105	Cl	Br	
A.1.106	Cl	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.107	Cl	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.108	Cl	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.109	Cl	Cl	H
A.1.110	Cl	Cl	CH_3
A.1.111	Cl	Cl	CH_2CH_3
A.1.112	Cl	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.113	Cl	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.114	Cl	Cl	
A.1.115	Cl	Cl	
A.1.116	Cl	Cl	

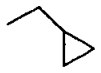
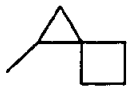
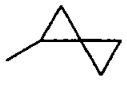
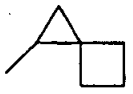
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.117	Cl	Cl	
A.1.118	Cl	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.119	Cl	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.120	Cl	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.121	Cl	CF_2H	H
A.1.122	Cl	CF_2H	CH_3
A.1.123	Cl	CF_2H	CH_2CH_3
A.1.124	Cl	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.125	Cl	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.126	Cl	CF_2H	
A.1.127	Cl	CF_2H	
A.1.128	Cl	CF_2H	
A.1.129	Cl	CF_2H	
A.1.130	Cl	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.131	Cl	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.132	Cl	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.133	Cl	OCF_3	H
A.1.134	Cl	OCF_3	CH_3
A.1.135	Cl	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.136	Cl	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.137	Cl	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.138	Cl	OCF_3	

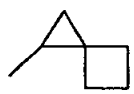
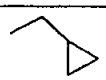
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.139	Cl	OCF_3	
A.1.140	Cl	OCF_3	
A.1.141	Cl	OCF_3	
A.1.142	Cl	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.143	Cl	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.144	Cl	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.145	Br	CF_3	H
A.1.146	Br	CF_3	CH_3
A.1.147	Br	CF_3	CH_2CH_3
A.1.148	Br	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.149	Br	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.150	Br	CF_3	
A.1.151	Br	CF_3	
A.1.152	Br	CF_3	
A.1.153	Br	CF_3	
A.1.154	Br	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.155	Br	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.156	Br	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.157	Br	OCH_2CF_3	H
A.1.158	Br	OCH_2CF_3	CH_3

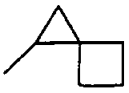
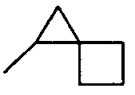
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.159	Br	OCH_2CF_3	CH_2CH_3
A.1.160	Br	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.161	Br	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.162	Br	OCH_2CF_3	
A.1.163	Br	OCH_2CF_3	
A.1.164	Br	OCH_2CF_3	
A.1.165	Br	OCH_2CF_3	
A.1.166	Br	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.167	Br	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.168	Br	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.169	Br	Br	H
A.1.170	Br	Br	CH_3
A.1.171	Br	Br	CH_2CH_3
A.1.172	Br	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.173	Br	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.174	Br	Br	
A.1.175	Br	Br	
A.1.176	Br	Br	
A.1.177	Br	Br	

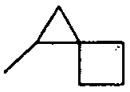
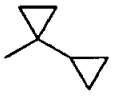
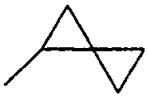
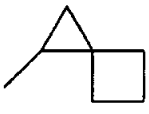
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.178	Br	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.179	Br	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.180	Br	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.181	Br	Cl	H
A.1.182	Br	Cl	CH_3
A.1.183	Br	Cl	CH_2CH_3
A.1.184	Br	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.185	Br	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.186	Br	Cl	
A.1.187	Br	Cl	
A.1.188	Br	Cl	
A.1.189	Br	Cl	
A.1.190	Br	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.191	Br	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.192	Br	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.193	Br	CF_2H	H
A.1.194	Br	CF_2H	CH_3
A.1.195	Br	CF_2H	CH_2CH_3
A.1.196	Br	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.197	Br	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.198	Br	CF_2H	
A.1.199	Br	CF_2H	

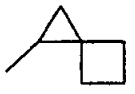
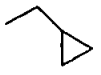
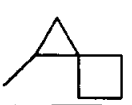
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.200	Br	CF_2H	
A.1.201	Br	CF_2H	
A.1.202	Br	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.203	Br	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.204	Br	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.205	Br	OCF_3	H
A.1.206	Br	OCF_3	CH_3
A.1.207	Br	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.208	Br	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.209	Br	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.210	Br	OCF_3	
A.1.211	Br	OCF_3	
A.1.212	Br	OCF_3	
A.1.213	Br	OCF_3	
A.1.214	Br	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.215	Br	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.216	Br	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.217	CN	CF_3	H
A.1.218	CN	CF_3	CH_3
A.1.219	CN	CF_3	CH_2CH_3
A.1.220	CN	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.221	CN	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$

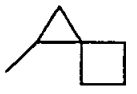
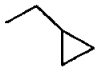
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.222	CN	CF_3	
A.1.223	CN	CF_3	
A.1.224	CN	CF_3	
A.1.225	CN	CF_3	
A.1.226	CN	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.227	CN	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.228	CN	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.229	CN	OCH_2CF_3	H
A.1.230	CN	OCH_2CF_3	CH_3
A.1.231	CN	OCH_2CF_3	CH_2CH_3
A.1.232	CN	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.233	CN	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.234	CN	OCH_2CF_3	
A.1.235	CN	OCH_2CF_3	
A.1.236	CN	OCH_2CF_3	
A.1.237	CN	OCH_2CF_3	
A.1.238	CN	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.239	CN	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.240	CN	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$

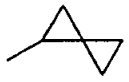
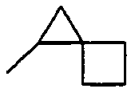
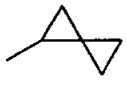
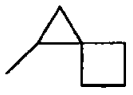
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.241	CN	Br	H
A.1.242	CN	Br	CH_3
A.1.243	CN	Br	CH_2CH_3
A.1.244	CN	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.245	CN	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.246	CN	Br	
A.1.247	CN	Br	
A.1.248	CN	Br	
A.1.249	CN	Br	
A.1.250	CN	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.251	CN	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.252	CN	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.253	CN	Cl	H
A.1.254	CN	Cl	CH_3
A.1.255	CN	Cl	CH_2CH_3
A.1.256	CN	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.257	CN	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.258	CN	Cl	
A.1.259	CN	Cl	
A.1.260	CN	Cl	

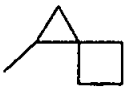
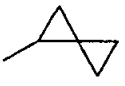
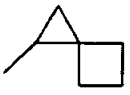
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.261	CN	Cl	
A.1.262	CN	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.263	CN	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.264	CN	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.265	CN	CF_2H	H
A.1.266	CN	CF_2H	CH_3
A.1.267	CN	CF_2H	CH_2CH_3
A.1.268	CN	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.269	CN	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.270	CN	CF_2H	
A.1.271	CN	CF_2H	
A.1.272	CN	CF_2H	
A.1.273	CN	CF_2H	
A.1.274	CN	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.275	CN	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.276	CN	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.277	CN	OCF_3	H
A.1.278	CN	OCF_3	CH_3
A.1.279	CN	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.280	CN	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.281	CN	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.282	CN	OCF_3	

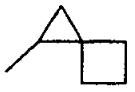
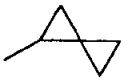
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.283	CN	OCF_3	
A.1.284	CN	OCF_3	
A.1.285	CN	OCF_3	
A.1.286	CN	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.287	CN	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.288	CN	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.289	I	CF_3	H
A.1.290	I	CF_3	CH_3
A.1.291	I	CF_3	CH_2CH_3
A.1.292	I	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.293	I	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.294	I	CF_3	
A.1.295	I	CF_3	
A.1.296	I	CF_3	
A.1.297	I	CF_3	
A.1.298	I	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.299	I	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.300	I	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$

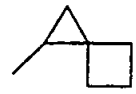
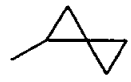
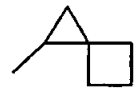
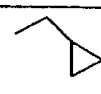
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.301	I	OCH_2CF_3	H
A.1.302	I	OCH_2CF_3	CH_3
A.1.303	I	OCH_2CF_3	CH_2CH_3
A.1.304	I	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.305	I	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.306	I	OCH_2CF_3	
A.1.307	I	OCH_2CF_3	
A.1.308	I	OCH_2CF_3	
A.1.309	I	OCH_2CF_3	
A.1.310	I	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.311	I	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.312	I	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.313	I	Br	H
A.1.314	I	Br	CH_3
A.1.315	I	Br	CH_2CH_3
A.1.316	I	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.317	I	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.318	I	Br	
A.1.319	I	Br	
A.1.320	I	Br	
A.1.321	I	Br	

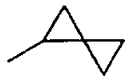
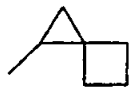
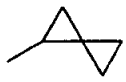
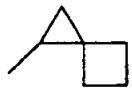
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.322	I	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.323	I	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.324	I	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.325	I	Cl	H
A.1.326	I	Cl	CH_3
A.1.327	I	Cl	CH_2CH_3
A.1.328	I	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.329	I	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.330	I	Cl	
A.1.331	I	Cl	
A.1.332	I	Cl	
A.1.333	I	Cl	
A.1.334	I	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.335	I	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.336	I	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.337	I	CF_2H	H
A.1.338	I	CF_2H	CH_3
A.1.339	I	CF_2H	CH_2CH_3
A.1.340	I	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.341	I	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.342	I	CF_2H	

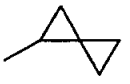
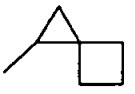
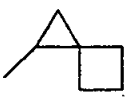
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.343	I	CF_2H	
A.1.344	I	CF_2H	
A.1.345	I	CF_2H	
A.1.346	I	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.347	I	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.348	I	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.349	I	OCF_3	H
A.1.350	I	OCF_3	CH_3
A.1.351	I	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.352	I	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.353	I	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.354	I	OCF_3	
A.1.355	I	OCF_3	
A.1.356	I	OCF_3	
A.1.357	I	OCF_3	
A.1.358	I	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.359	I	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.360	I	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.361	C≡CH	CF_3	H
A.1.362	C≡CH	CF_3	CH_3
A.1.363	C≡CH	CF_3	CH_2CH_3

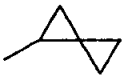
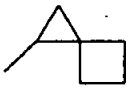
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.364	C≡CH	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.365	C≡CH	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.366	C≡CH	CF_3	
A.1.367	C≡CH	CF_3	
A.1.368	C≡CH	CF_3	
A.1.369	C≡CH	CF_3	
A.1.370	C≡CH	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.371	C≡CH	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.372	C≡CH	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.373	C≡CH	OCH_2CF_3	H
A.1.374	C≡CH	OCH_2CF_3	CH_3
A.1.375	C≡CH	OCH_2CF_3	CH_2CH_3
A.1.376	C≡CH	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.377	C≡CH	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.378	C≡CH	OCH_2CF_3	
A.1.379	C≡CH	OCH_2CF_3	
A.1.380	C≡CH	OCH_2CF_3	
A.1.381	C≡CH	OCH_2CF_3	
A.1.382	C≡CH	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.383	C≡CH	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$

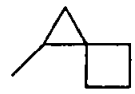
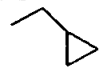
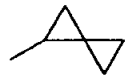
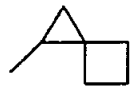
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.384	C≡CH	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.385	C≡CH	Br	H
A.1.386	C≡CH	Br	CH_3
A.1.387	C≡CH	Br	CH_2CH_3
A.1.388	C≡CH	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.389	C≡CH	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.390	C≡CH	Br	
A.1.391	C≡CH	Br	
A.1.392	C≡CH	Br	
A.1.393	C≡CH	Br	
A.1.394	C≡CH	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.395	C≡CH	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.396	C≡CH	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.397	C≡CH	Cl	H
A.1.398	C≡CH	Cl	CH_3
A.1.399	C≡CH	Cl	CH_2CH_3
A.1.400	C≡CH	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.401	C≡CH	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.402	C≡CH	Cl	
A.1.403	C≡CH	Cl	
A.1.404	C≡CH	Cl	

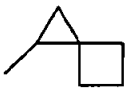
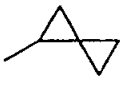
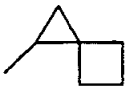
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.405	C≡CH	Cl	
A.1.406	C≡CH	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.407	C≡CH	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.408	C≡CH	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.409	C≡CH	CF_2H	H
A.1.410	C≡CH	CF_2H	CH_3
A.1.411	C≡CH	CF_2H	CH_2CH_3
A.1.412	C≡CH	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.413	C≡CH	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.414	C≡CH	CF_2H	
A.1.415	C≡CH	CF_2H	
A.1.416	C≡CH	CF_2H	
A.1.417	C≡CH	CF_2H	
A.1.418	C≡CH	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.419	C≡CH	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.420	C≡CH	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.421	C≡CH	OCF_3	H
A.1.422	C≡CH	OCF_3	CH_3
A.1.423	C≡CH	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.424	C≡CH	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.425	C≡CH	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.426	C≡CH	OCF_3	

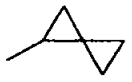
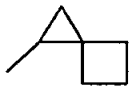
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.427	C≡CH	OCF_3	
A.1.428	C≡CH	OCF_3	
A.1.429	C≡CH	OCF_3	
A.1.430	C≡CH	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.431	C≡CH	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.432	C≡CH	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.433	H	CF_3	H
A.1.434	H	CF_3	CH_3
A.1.435	H	CF_3	CH_2CH_3
A.1.436	H	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.437	H	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.438	H	CF_3	
A.1.439	H	CF_3	
A.1.440	H	CF_3	
A.1.441	H	CF_3	
A.1.442	H	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.443	H	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.444	H	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.445	H	OCH_2CF_3	H
A.1.446	H	OCH_2CF_3	CH_3
A.1.447	H	OCH_2CF_3	CH_2CH_3

Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.448	H	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.449	H	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.450	H	OCH_2CF_3	
A.1.451	H	OCH_2CF_3	
A.1.452	H	OCH_2CF_3	
A.1.453	H	OCH_2CF_3	
A.1.454	H	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.455	H	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.456	H	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.457	H	Br	H
A.1.458	H	Br	CH_3
A.1.459	H	Br	CH_2CH_3
A.1.460	H	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.461	H	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.462	H	Br	
A.1.463	H	Br	
A.1.464	H	Br	
A.1.465	H	Br	
A.1.466	H	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.467	H	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$

Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.468	H	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.469	H	Cl	H
A.1.470	H	Cl	CH_3
A.1.471	H	Cl	CH_2CH_3
A.1.472	H	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.473	H	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.474	H	Cl	
A.1.475	H	Cl	
A.1.476	H	Cl	
A.1.477	H	Cl	
A.1.478	H	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.479	H	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.480	H	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.481	H	CF_2H	H
A.1.482	H	CF_2H	CH_3
A.1.483	H	CF_2H	CH_2CH_3
A.1.484	H	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.485	H	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.486	H	CF_2H	
A.1.487	H	CF_2H	
A.1.488	H	CF_2H	

Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.489	H	CF_2H	
A.1.490	H	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.491	H	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.492	H	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.493	H	OCF_3	H
A.1.494	H	OCF_3	CH_3
A.1.495	H	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.496	H	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.497	H	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.498	H	OCF_3	
A.1.499	H	OCF_3	
A.1.500	H	OCF_3	
A.1.501	H	OCF_3	
A.1.502	H	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.503	H	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.504	H	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.505	Cl	OCH_3	H
A.1.506	Cl	OCH_3	CH_3
A.1.507	Cl	OCH_3	CH_2CH_3
A.1.508	Cl	OCH_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.509	Cl	OCH_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.510	Cl	OCH_3	

Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.511	Cl	OCH_3	
A.1.512	Cl	OCH_3	
A.1.513	Cl		
A.1.514	Cl	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.515	Cl	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.516	Cl	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.517	Br	OCH_3	H
A.1.518	Br	OCH_3	CH_3
A.1.519	Br	OCH_3	CH_2CH_3
A.1.520	Br	OCH_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.521	Br	OCH_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.522	Br	OCH_3	
A.1.523	Br	OCH_3	
A.1.524	Br	OCH_3	
A.1.525	Br		
A.1.526	Br	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.527	Br	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.528	Br	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.529	CH_3	OCH_3	H
A.1.530	CH_3	OCH_3	CH_3
A.1.531	CH_3	OCH_3	CH_2CH_3

Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.532	CH_3	OCH_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.533	CH_3	OCH_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.534	CH_3	OCH_3	
A.1.535	CH_3	OCH_3	
A.1.536	CH_3	OCH_3	
A.1.537	CH_3		
A.1.538	CH_3	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.539	CH_3	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.540	CH_3	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.541	H	OCH_3	H
A.1.542	H	OCH_3	CH_3
A.1.543	H	OCH_3	CH_2CH_3
A.1.544	H	OCH_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.545	H	OCH_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.546	H	OCH_3	
A.1.547	H	OCH_3	
A.1.548	H	OCH_3	
A.1.549	H	OCH_3	
A.1.550	H	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$

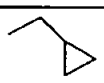
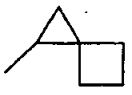
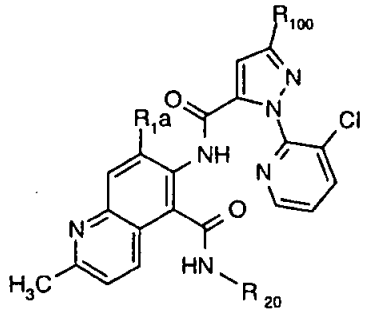
Line	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.551	H	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.552	H	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.553	C≡CH	OCH_3	H
A.1.554	C≡CH	OCH_3	CH_3
A.1.555	C≡CH	OCH_3	CH_2CH_3
A.1.556	C≡CH	OCH_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.557	C≡CH	OCH_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.558	C≡CH	OCH_3	
A.1.559	C≡CH	OCH_3	
A.1.560	C≡CH	OCH_3	
A.1.561	C≡CH	OCH_3	
A.1.562	C≡CH	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.563	C≡CH	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.564	C≡CH	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$

Table 1: This table discloses the 564 compounds T1.1.1 to T1.1.564 of the formula

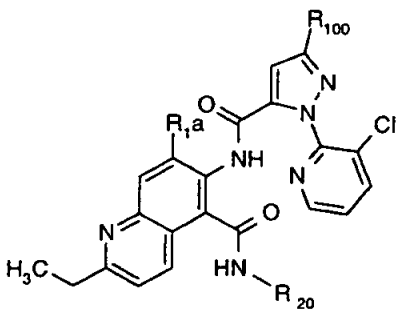


(T1),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from

the 564 lines A.1.1 to A.1. 564 of the Table A. For example, the specific compound T1.1.23 is the compound of the formula T1, in which each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the line A.1.23 of the Table A. According to the same system, also all of the other 564 specific compounds disclosed in the Table 1 as well as all of the specific compounds disclosed in the Tables 2 to 103 are specified analogously.

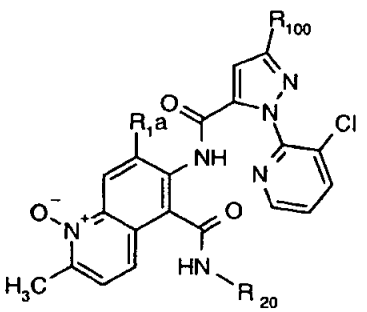
Table 2: This table discloses the 564 compounds T2.1.1 to T2.1.564 of the formula



(T2),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

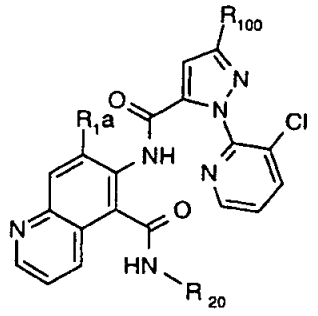
Table 3: This table discloses the 564 compounds T3.1.1 to T3.1.564 of the formula



(T3),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

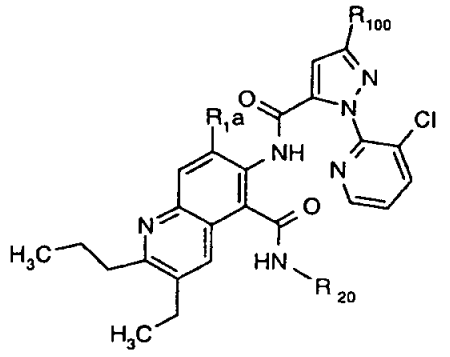
Table 4: This table discloses the 564 compounds T4.1.1 to T4.1.564 of the formula



(T4),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

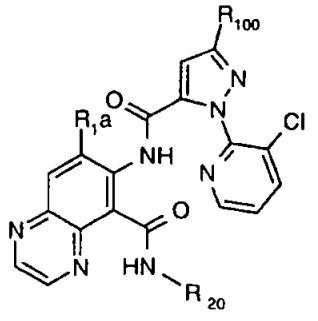
Table 5: This table discloses the 564 compounds T5.1.1 to T5.1.564 of the formula



(T5),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

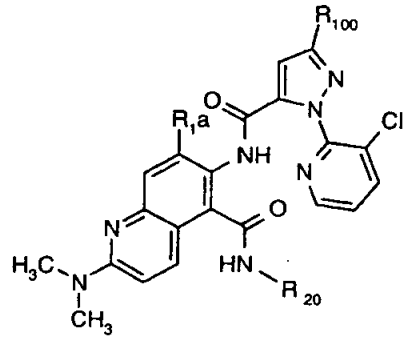
Table 6: This table discloses the 564 compounds T6.1.1 to T6.1.564 of the formula



(T6),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

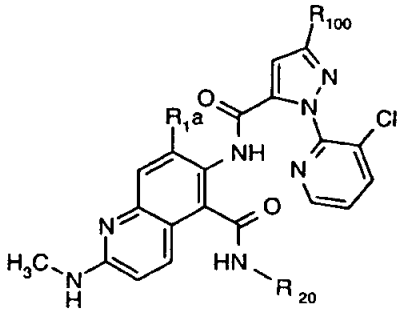
Table 7: This table discloses the 564 compounds T7.1.1 to T7.1.564 of the formula



(T7),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

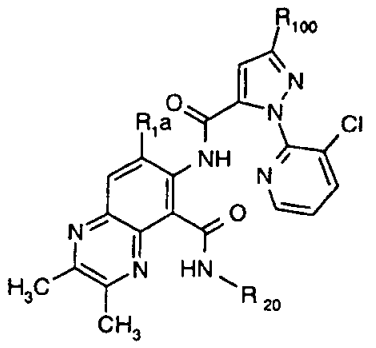
Table 8: This table discloses the 564 compounds T8.1.1 to T8.1.564 of the formula



(T8),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

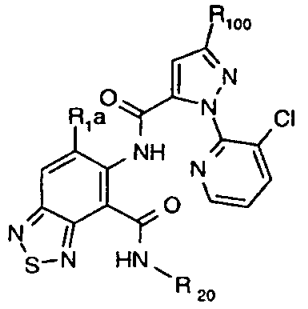
Table 9: This table discloses the 564 compounds T9.1.1 to T9.1.564 of the formula



(T9),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

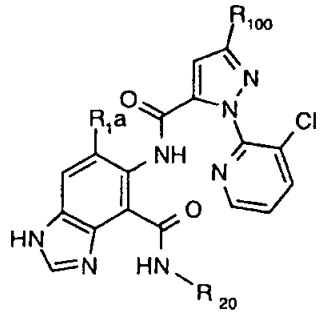
Table 10: This table discloses the 564 compounds T10.1.1 to T10.1.564 of the formula



(T10),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

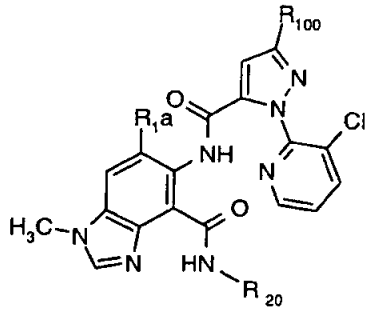
Table 11: This table discloses the 564 compounds T11.1.1 to T11.1.564 of the formula



(T11),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

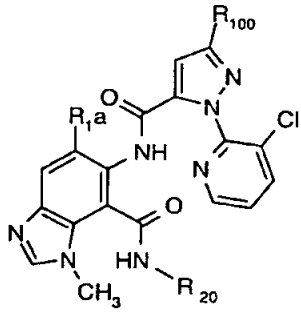
Table 12: This table discloses the 564 compounds T12.1.1 to T12.1.564 of the formula



(T12),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

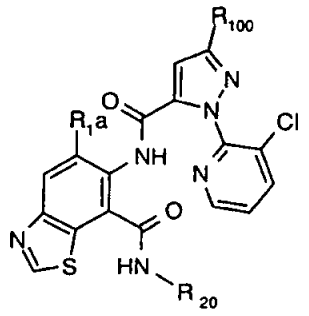
Table 13: This table discloses the 564 compounds T13.1.1 to T13.1.564 of the formula



(T13),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

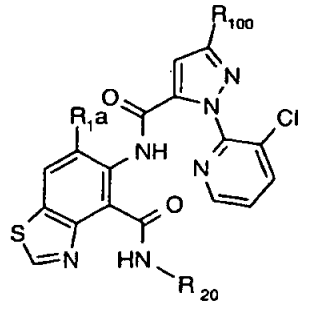
Table 14: This table discloses the 564 compounds T14.1.1 to T14.1.564 of the formula



(T14),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

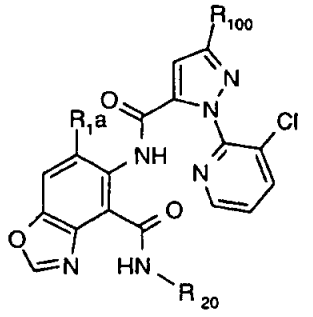
Table 15: This table discloses the 564 compounds T15.1.1 to T15.1.564 of the formula



(T15),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

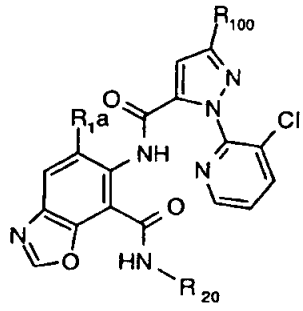
Table 16: This table discloses the 564 compounds T16.1.1 to T16.1.564 of the formula



(T16),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

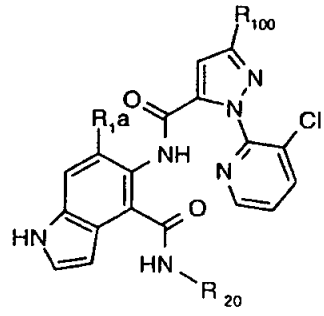
Table 17: This table discloses the 564 compounds T17.1.1 to T17.1.564 of the formula



(T17),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

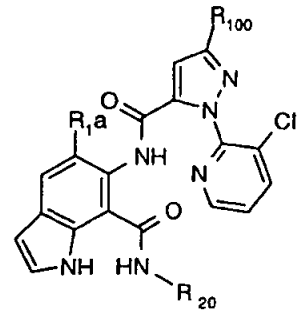
Table 18: This table discloses the 564 compounds T18.1.1 to T18.1.564 of the formula



(T18),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

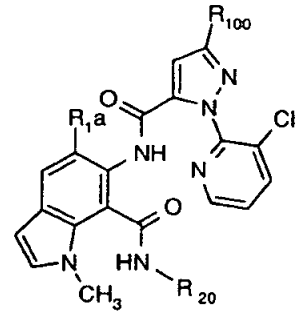
Table 19: This table discloses the 564 compounds T19.1.1 to T19.1.564 of the formula



(T19),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

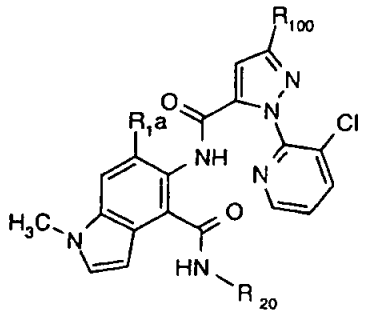
Table 20: This table discloses the 564 compounds T20.1.1 to T20.1.564 of the formula



(T20),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

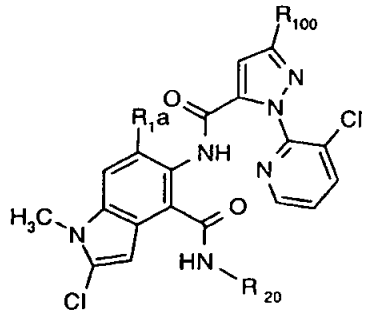
Table 21: This table discloses the 564 compounds T21.1.1 to T21.1.564 of the formula



(T21),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

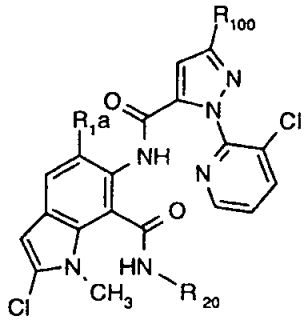
Table 22: This table discloses the 564 compounds T22.1.1 to T22.1.564 of the formula



(T22),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

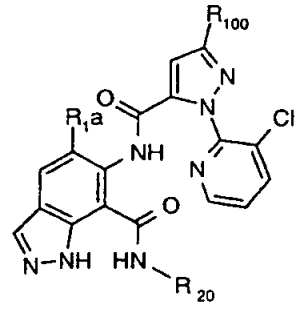
Table 23: This table discloses the 564 compounds T23.1.1 to T23.1.564 of the formula



(T23),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

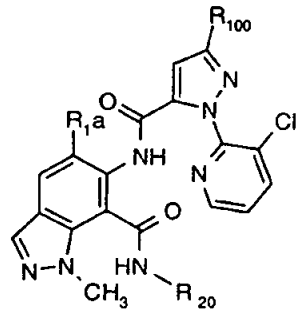
Table 24: This table discloses the 564 compounds T24.1.1 to T24.1.564 of the formula



(T24),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

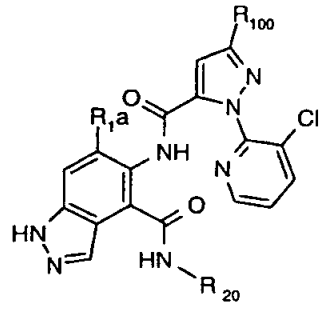
Table 25: This table discloses the 564 compounds T25.1.1 to T25.1.564 of the formula



(T25),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

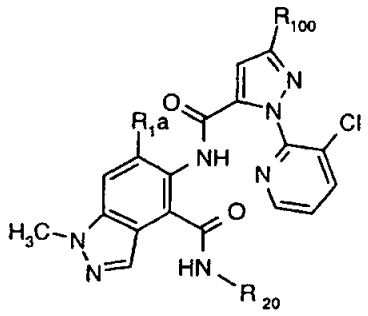
Table 26: This table discloses the 564 compounds T26.1.1 to T26.1.564 of the formula



(T26),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

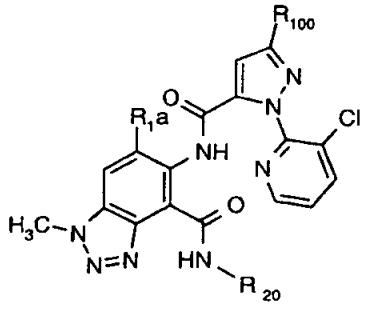
Table 27: This table discloses the 564 compounds T27.1.1 to T27.1.564 of the formula



(T27),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

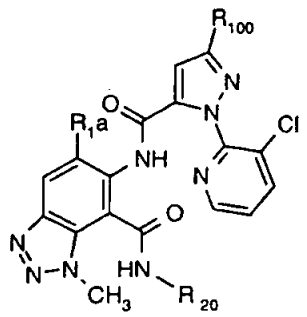
Table 28: This table discloses the 564 compounds T28.1.1 to T28.1.564 of the formula



(T28),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

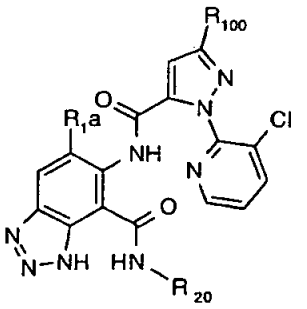
Table 29: This table discloses the 564 compounds T29.1.1 to T29.1.564 of the formula



(T29),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

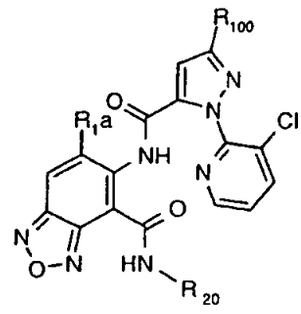
Table 30: This table discloses the 564 compounds T30.1.1 to T30.1.564 of the formula



(T30),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

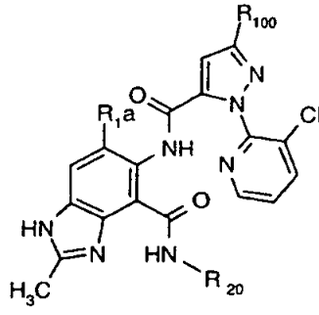
Table 31: This table discloses the 564 compounds T31.1.1 to T31.1.564 of the formula



(T31),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

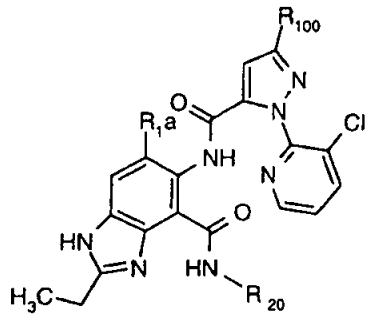
Table 32: This table discloses the 564 compounds T32.1.1 to T32.1.564 of the formula



(T32),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

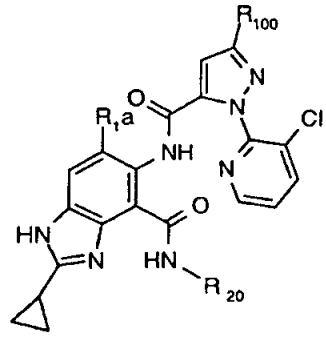
Table 33: This table discloses the 564 compounds T33.1.1 to T33.1.564 of the formula



(T33),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

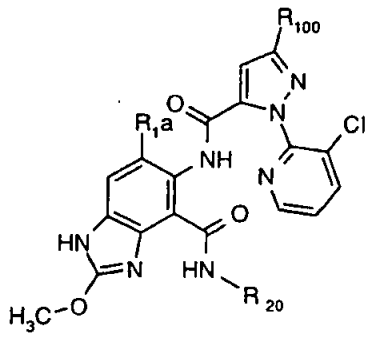
Table 34: This table discloses the 564 compounds T34.1.1 to T34.1.564 of the formula



(T34),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

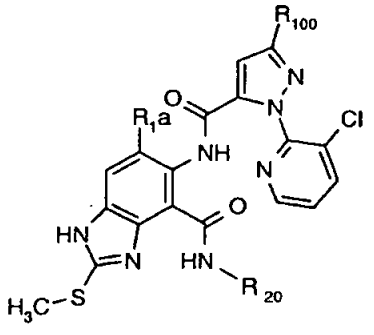
Table 35: This table discloses the 564 compounds T35.1.1 to T35.1.564 of the formula



(T35),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

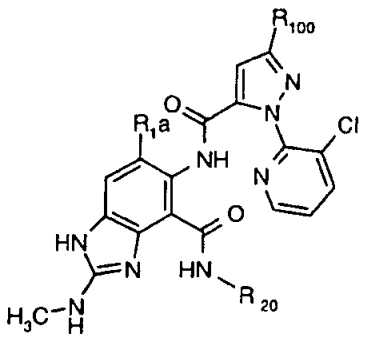
Table 36: This table discloses the 564 compounds T36.1.1 to T36.1.525 of the formula



(T36),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

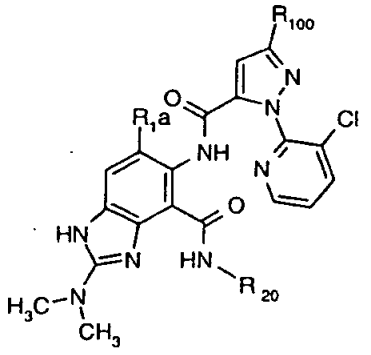
Table 37: This table discloses the 564 compounds T37.1.1 to T37.1.564 of the formula



(T37),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

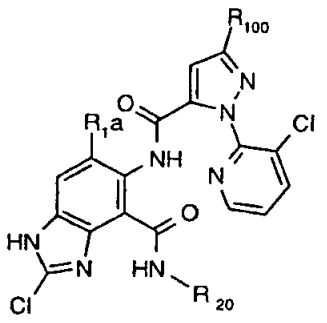
Table 38: This table discloses the 564 compounds T38.1.1 to T38.1.564 of the formula



(T38),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

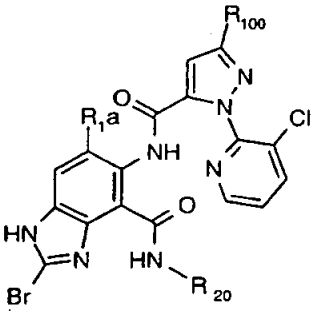
Table 39: This table discloses the 564 compounds T39.1.1 to T39.1.564 of the formula



(T39),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

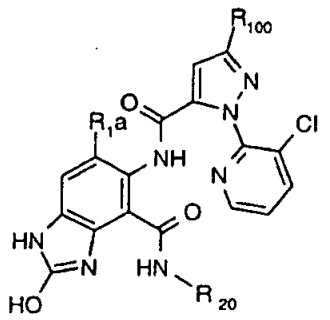
Table 40: This table discloses the 564 compounds T40.1.1 to T40.1.564 of the formula



(T40),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

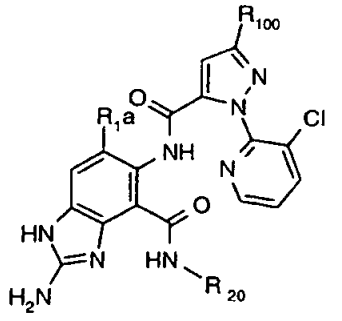
Table 41: This table discloses the 564 compounds T41.1.1 to T41.1.564 of the formula



(T41),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

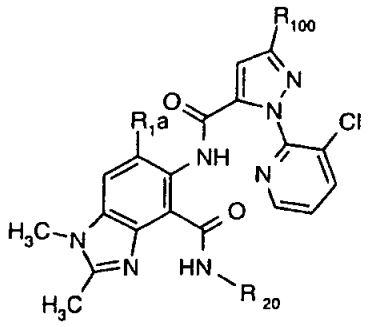
Table 42: This table discloses the 564 compounds T42.1.1 to T42.1.564 of the formula



(T42),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

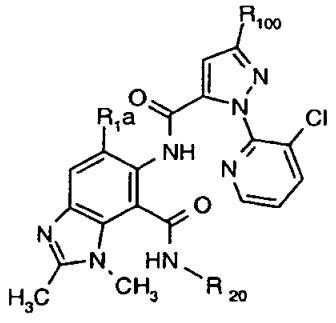
Table 43: This table discloses the 564 compounds T43.1.1 to T43.1.564 of the formula



(T43),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

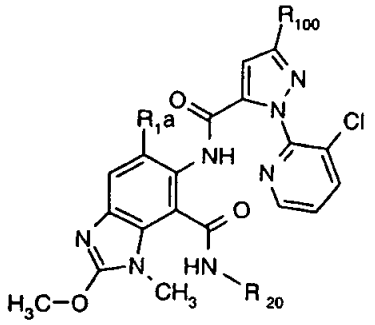
Table 44: This table discloses the 564 compounds T44.1.1 to T44.1.564 of the formula



(T44),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

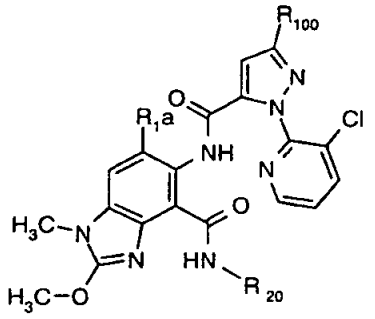
Table 45: This table discloses the 564 compounds T45.1.1 to T45.1.564 of the formula



(T45),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

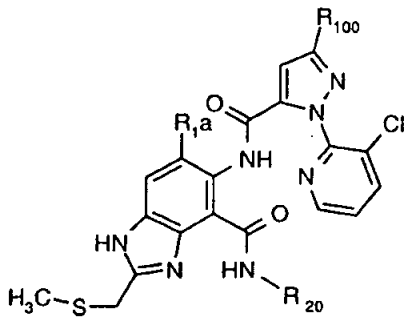
Table 46: This table discloses the 564 compounds T46.1.1 to T46.1.564 of the formula



(T46),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

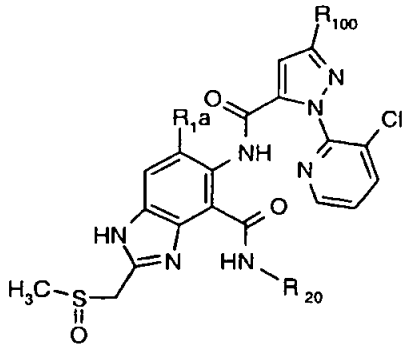
Table 47: This table discloses the 564 compounds T47.1.1 to T47.1.564 of the formula



(T47),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

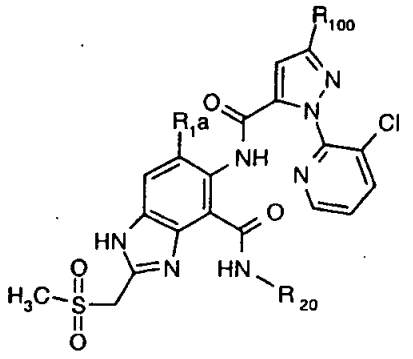
Table 48: This table discloses the 564 compounds T48.1.1 to T48.1.564 of the formula



(T48),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

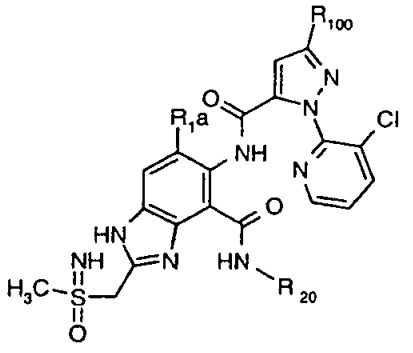
Table 49: This table discloses the 564 compounds T49.1.1 to T49.1.564 of the formula



(T49),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

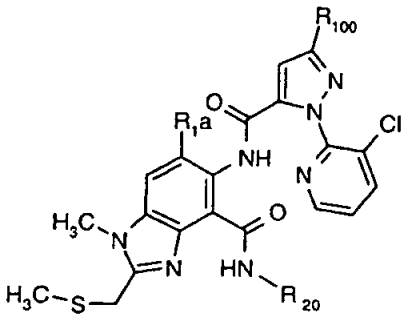
Table 50: This table discloses the 564 compounds T50.1.1 to T50.1.564 of the formula



(T50),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

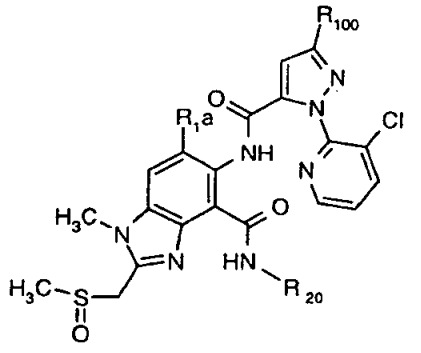
Table 51: This table discloses the 564 compounds T51.1.1 to T51.1.564 of the formula



(T51),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

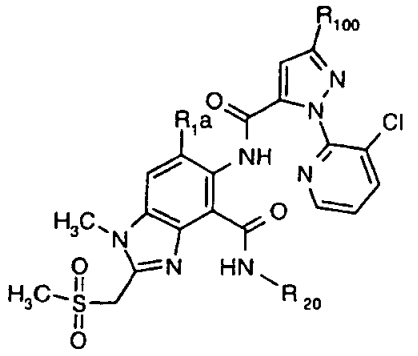
Table 52: This table discloses the 564 compounds T52.1.1 to T52.1.564 of the formula



(T52),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

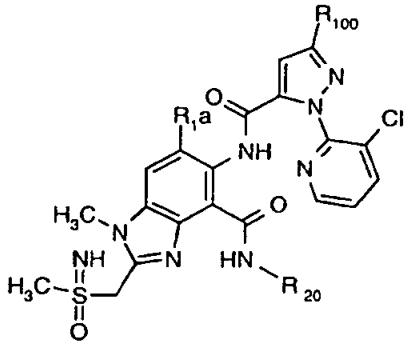
Table 53: This table discloses the 564 compounds T53.1.1 to T53.1.564 of the formula



(T53),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

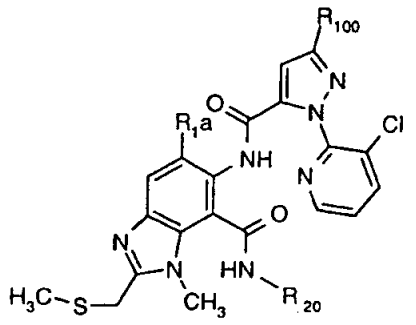
Table 54: This table discloses the 564 compounds T54.1.1 to T54.1.564 of the formula



(T54),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

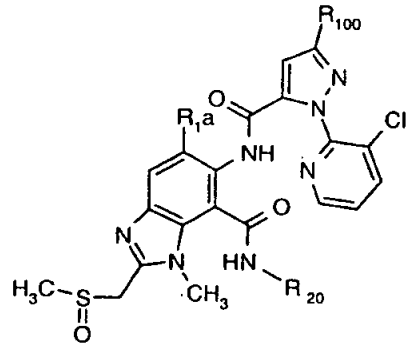
Table 55: This table discloses the 564 compounds T55.1.1 to T55.1.564 of the formula



(T55),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

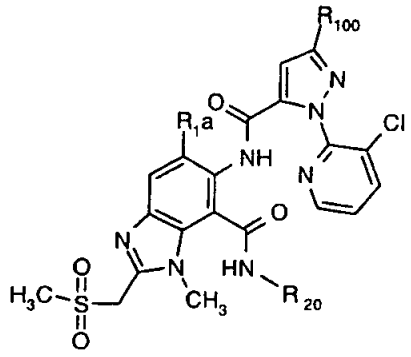
Table 56: This table discloses the 564 compounds T56.1.1 to T56.1.564 of the formula



(T56),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

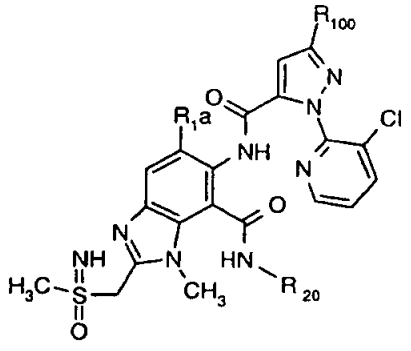
Table 57: This table discloses the 564 compounds T57.1.1 to T57.1.564 of the formula



(T57),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

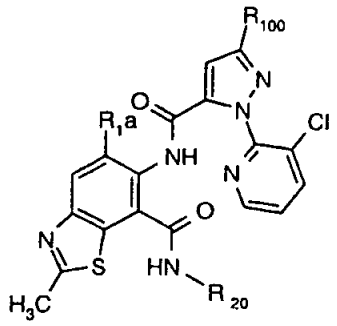
Table 58: This table discloses the 564 compounds T58.1.1 to T58.1.564 of the formula



(T58),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

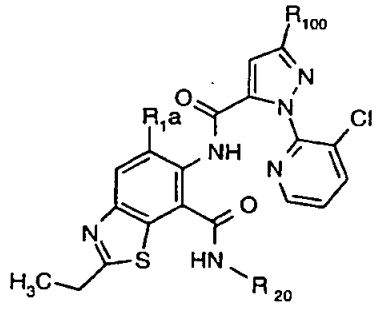
Table 59: This table discloses the 564 compounds T59.1.1 to T59.1.564 of the formula



(T59),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

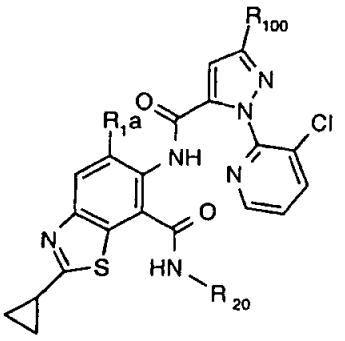
Table 60: This table discloses the 564 compounds T60.1.1 to T60.1.564 of the formula



(T60),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

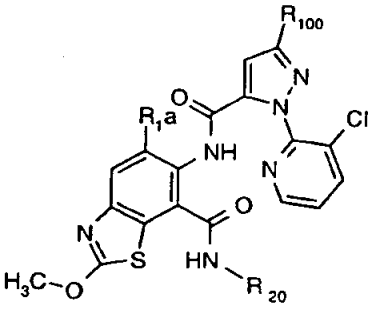
Table 61: This table discloses the 564 compounds T61.1.1 to T61.1.564 of the formula



(T61),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

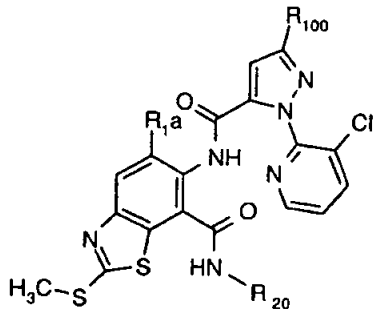
Table 62: This table discloses the 564 compounds T62.1.1 to T62.1.564 of the formula



(T62),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

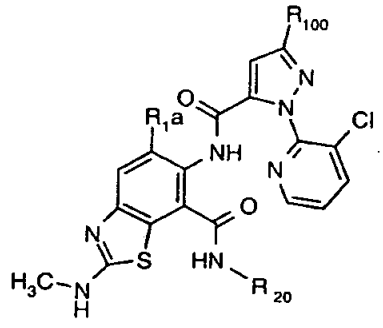
Table 63: This table discloses the 564 compounds T63.1.1 to T63.1.564 of the formula



(T63),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

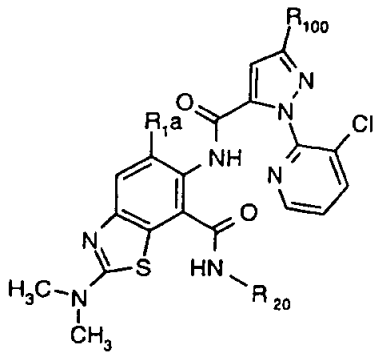
Table 64: This table discloses the 564 compounds T64.1.1 to T64.1.564 of the formula



(T64),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

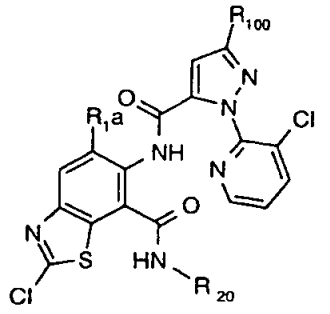
Table 65: This table discloses the 564 compounds T65.1.1 to T65.1.564 of the formula



(T65),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

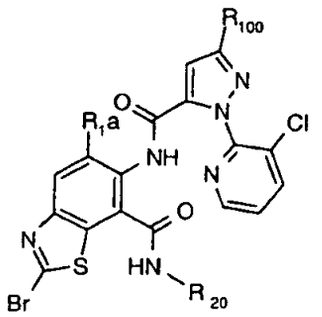
Table 66: This table discloses the 564 compounds T66.1.1 to T66.1.564 of the formula



(T66),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

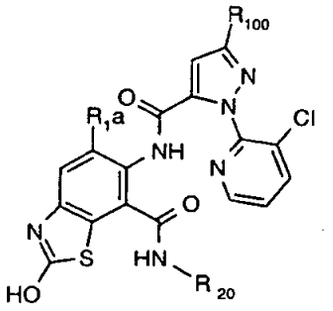
Table 67: This table discloses the 564 compounds T67.1.1 to T67.1.564 of the formula



(T67),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

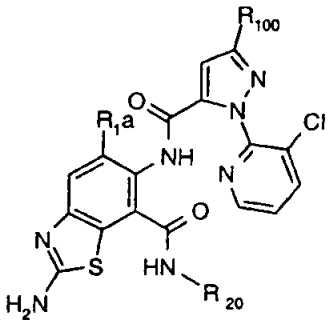
Table 68: This table discloses the 564 compounds T68.1.1 to T68.1.564 of the formula



(T68),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

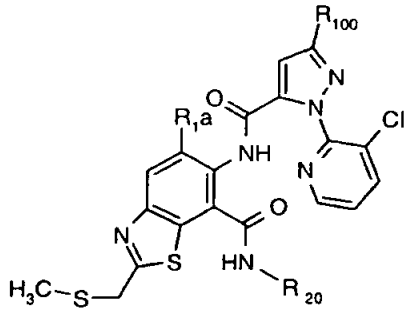
Table 69: This table discloses the 564 compounds T69.1.1 to T69.1.564 of the formula



(T69),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

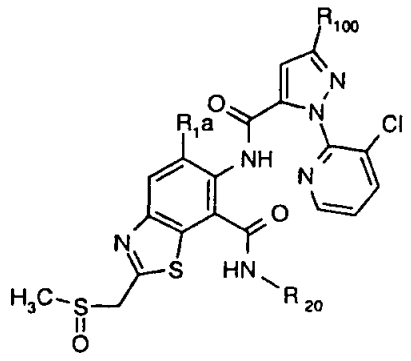
Table 70: This table discloses the 564 compounds T70.1.1 to T70.1.564 of the formula



(T70),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

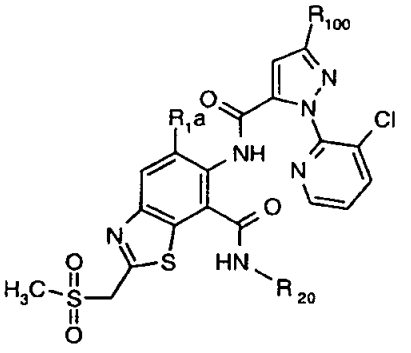
Table 71: This table discloses the 564 compounds T71.1.1 to T71.1.564 of the formula



(T71),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

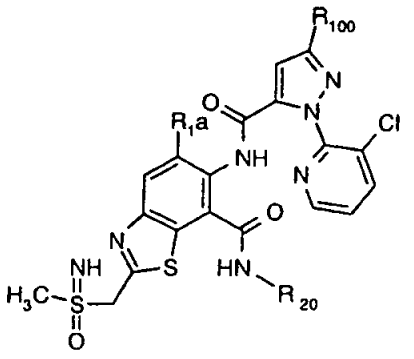
Table 72: This table discloses the 564 compounds T72.1.1 to T72.1.564 of the formula



(T72),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

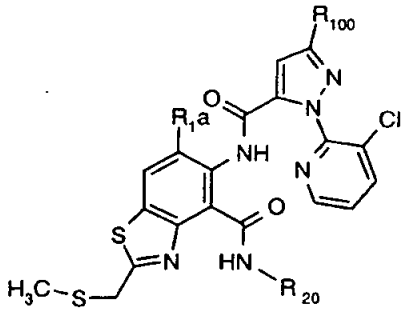
Table 73: This table discloses the 564 compounds T73.1.1 to T73.1.564 of the formula



(T73),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

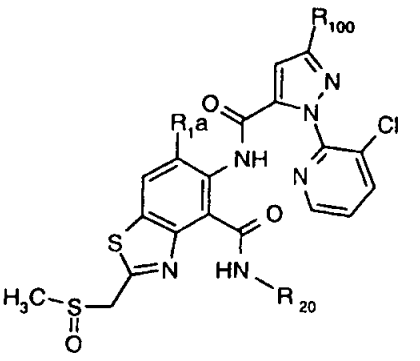
Table 74: This table discloses the 564 compounds T74.1.1 to T74.1.564 of the formula



(T74),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

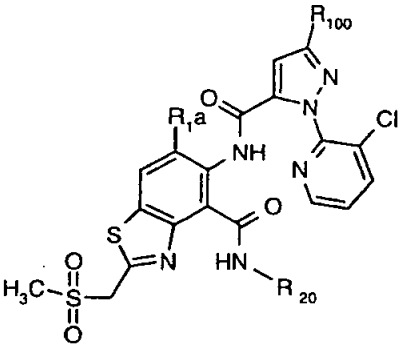
Table 75: This table discloses the 564 compounds T75.1.1 to T75.1.564 of the formula



(T75),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

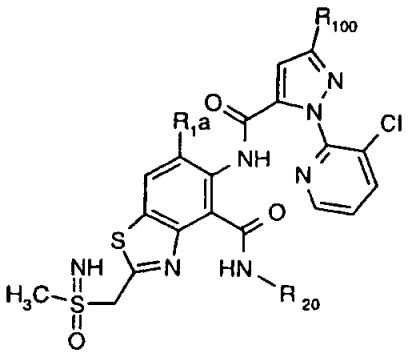
Table 76: This table discloses the 564 compounds T76.1.1 to T76.1.564 of the formula



(T76),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

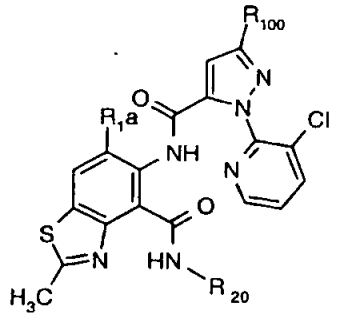
Table 77: This table discloses the 564 compounds T77.1.1 to T77.1.564 of the formula



(T77),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

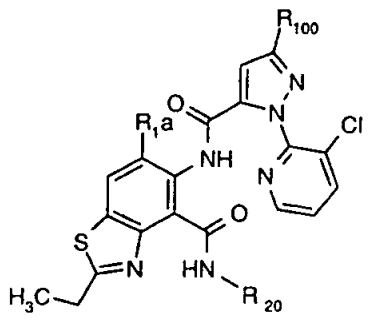
Table 78: This table discloses the 564 compounds T78.1.1 to T78.1.564 of the formula



(T78),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

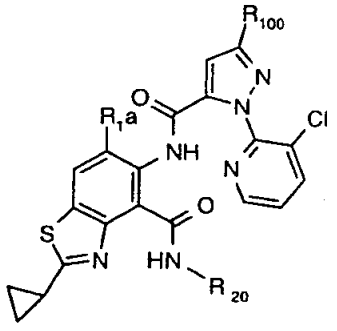
Table 79: This table discloses the 564 compounds T79.1.1 to T79.1.564 of the formula



(T79),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

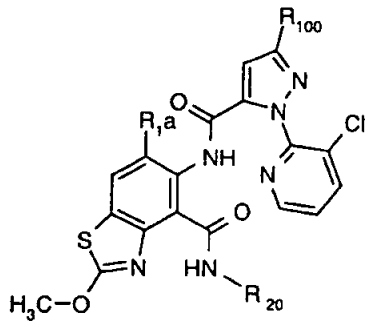
Table 80: This table discloses the 564 compounds T80.1.1 to T80.1.564 of the formula



(T80),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

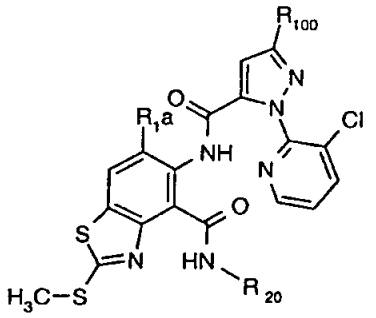
Table 81: This table discloses the 564 compounds T81.1.1 to T81.1.564 of the formula



(T81),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

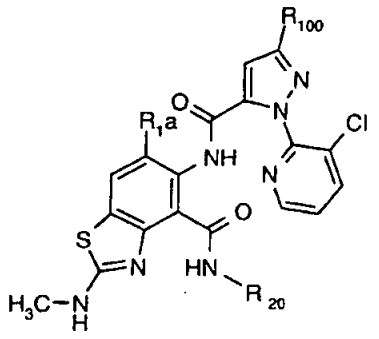
Table 82: This table discloses the 564 compounds T82.1.1 to T82.1.564 of the formula



(T82),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

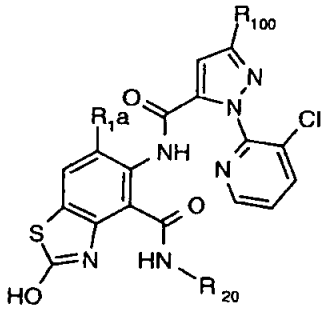
Table 83: This table discloses the 564 compounds T83.1.1 to T83.1.564 of the formula



(T83),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

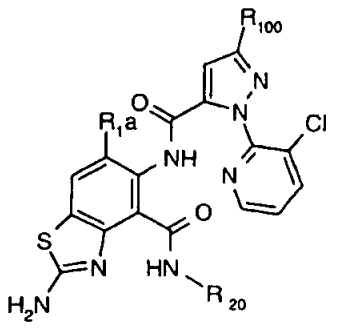
Table 84: This table discloses the 564 compounds T84.1.1 to T84.1.564 of the formula



(T84),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

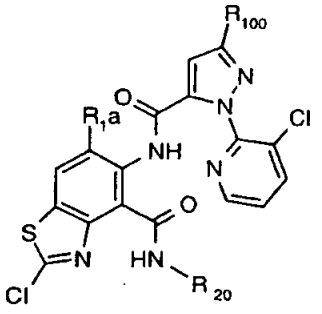
Table 85: This table discloses the 564 compounds T85.1.1 to T85.1.564 of the formula



(T85),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

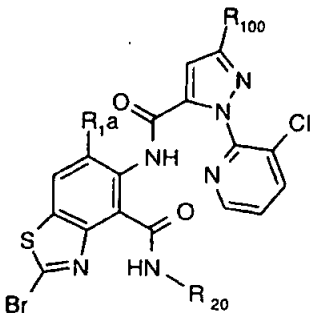
Table 86: This table discloses the 564 compounds T86.1.1 to T86.1.564 of the formula



(T86),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

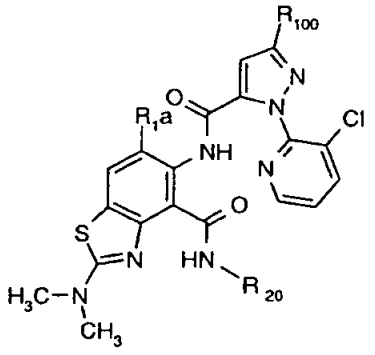
Table 87: This table discloses the 564 compounds T87.1.1 to T87.1.564 of the formula



(T87),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

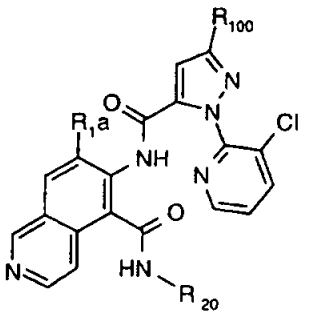
Table 88: This table discloses the 564 compounds T88.1.1 to T88.1.564 of the formula



(T88),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

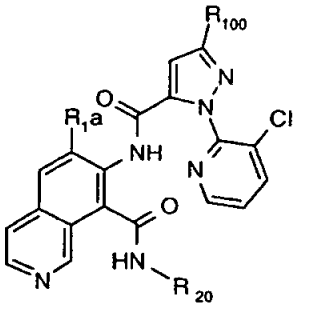
Table 89: This table discloses the 564 compounds T89.1.1 to T89.1.564 of the formula



(T89),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

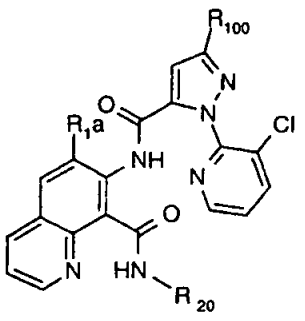
Table 90: This table discloses the 564 compounds T90.1.1 to T90.1.564 of the formula



(T90),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

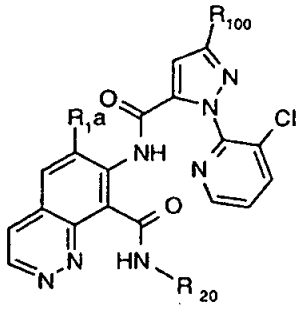
Table 91: This table discloses the 564 compounds T91.1.1 to T91.1.564 of the formula



(T91),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

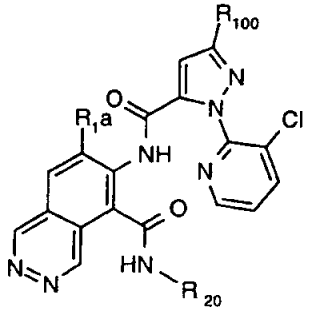
Table 92: This table discloses the 564 compounds T92.1.1 to T92.1.564 of the formula



(T92),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

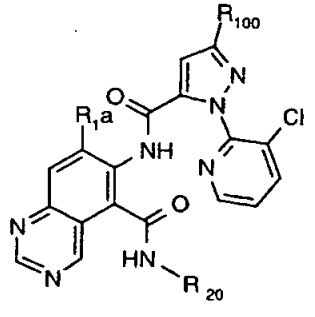
Table 93: This table discloses the 564 compounds T93.1.1 to T93.1.564 of the formula



(T93),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

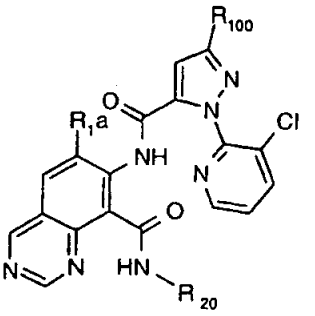
Table 94: This table discloses the 564 compounds T94.1.1 to T94.1.564 of the formula



(T94),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

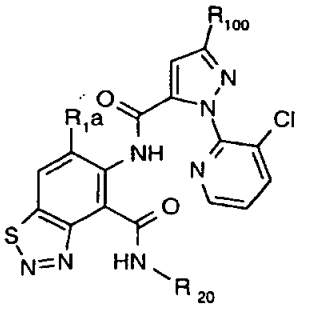
Table 95: This table discloses the 564 compounds T95.1.1 to T95.1.564 of the formula



(T95),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

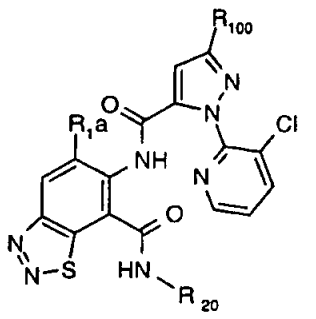
Table 96: This table discloses the 564 compounds T96.1.1 to T96.1.564 of the formula



(T96),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

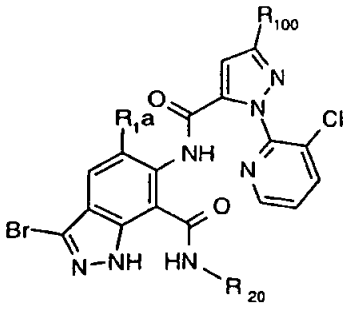
Table 97: This table discloses the 564compounds T97.1.1 to T97.1.564 of the formula



(T97),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

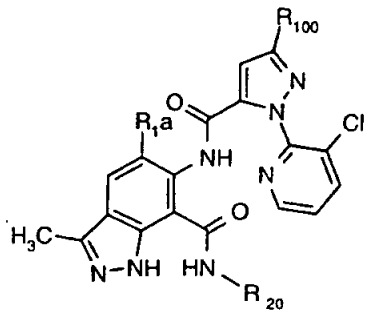
Table 98: This table discloses the 564 compounds T98.1.1 to T98.1.564 of the formula



(T98),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

Table 99: This table discloses the 564 compounds T99.1.1 to T99.1.564 of the formula



(T99),

in which, for each of these 564 specific compounds, each of the of the variables R_{1a}, R_{20} and R_{100} has the specific meaning given in the corresponding line, appropriately selected from the 564 lines A.1.1 to A.1.564 of the Table A.

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.

The activity of the compositions according to the invention can be broadened considerably, and adapted to prevailing circumstances, by adding other insecticidally, acaricidally and/or fungicidally active ingredients. The mixtures of the compounds of formula I with other insecticidally, acaricidally and/or fungicidally active ingredients may also have further surprising advantages which can also be described, in a wider sense, as synergistic activity. For example, better tolerance by plants, reduced phytotoxicity, insects can be controlled in

their different development stages or better behaviour during their production, for example during grinding or mixing, during their storage or during their use.

Suitable additions to active ingredients here are, for example, representatives of the following classes of active ingredients: organophosphorus compounds, nitrophenol derivatives, thioureas, juvenile hormones, formamidines, benzophenone derivatives, ureas, pyrrole derivatives, carbamates, pyrethroids, chlorinated hydrocarbons, acylureas, pyridylmethyleneamino derivatives, macrolides, neonicotinoids and Bacillus thuringiensis preparations.

The following mixtures of the compounds of formula I with active ingredients are preferred (the abbreviation "TX" means "one compound selected from the group consisting of the compounds of formulae T1 to T99 described in tables 1 to 97 of the present invention"):

an adjuvant selected from the group of substances consisting of petroleum oils (alternative name) (628) + TX,

an acaricide selected from the group of substances consisting of 1,1-bis(4-chlorophenyl)-2-ethoxyethanol (IUPAC name) (910) + TX, 2,4-dichlorophenyl benzenesulfonate (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1059) + TX, 2-fluoro-*N*-methyl-*N*-1-naphthylacetamide (IUPAC name) (1295) + TX, 4-chlorophenyl phenyl sulfone (IUPAC name) (981) + TX, abamectin (1) + TX, acequinocyl (3) + TX, acetoprole [CCN] + TX, acrinathrin (9) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxycarb (863) + TX, alpha-cypermethrin (202) + TX, amidithion (870) + TX, amidoflumet [CCN] + TX, amidothioate (872) + TX, amiton (875) + TX, amiton hydrogen oxalate (875) + TX, amitraz (24) + TX, aramite (881) + TX, arsenous oxide (882) + TX, AVI 382 (compound code) + TX, AZ 60541 (compound code) + TX, azinphos-ethyl (44) + TX, azinphos-methyl (45) + TX, azobenzene (IUPAC name) (888) + TX, azocyclotin (46) + TX, azothoate (889) + TX, benomyl (62) + TX, benoxafos (alternative name) [CCN] + TX, benzoximate (71) + TX, benzyl benzoate (IUPAC name) [CCN] + TX, bifenazate (74) + TX, bifenthrin (76) + TX, binapacryl (907) + TX, brofenvalerate (alternative name) + TX, bromocyclen (918) + TX, bromophos (920) + TX, bromophos-ethyl (921) + TX, bromopropylate (94) + TX, buprofezin (99) + TX, butocarboxim (103) + TX, butoxycarboxim (104) + TX, butylpyridaben (alternative name) + TX, calcium polysulfide (IUPAC name) (111) + TX, camphechlor (941) + TX, carbanolate (943) + TX, carbaryl (115) + TX, carbofuran (118) + TX, carbophenothion (947) + TX,

CGA 50'439 (development code) (125) + TX, chinomethionat (126) + TX, chlorbenside (959) + TX, chlordimeform (964) + TX, chlordimeform hydrochloride (964) + TX, chlorfenapyr (130) + TX, chlorfenethol (968) + TX, chlorfenson (970) + TX, chlorfensulphide (971) + TX, chlorfenvinphos (131) + TX, chlorobenzilate (975) + TX, chloromebuform (977) + TX, chloromethiuron (978) + TX, chloropropylate (983) + TX, chlorpyrifos (145) + TX, chlorpyrifos-methyl (146) + TX, chlorthiophos (994) + TX, cinerin I (696) + TX, cinerin II (696) + TX, cinerins (696) + TX, clofentezine (158) + TX, closantel (alternative name) [CCN] + TX, coumaphos (174) + TX, crotamiton (alternative name) [CCN] + TX, crotoxyphos (1010) + TX, cufraneb (1013) + TX, cyanthoate (1020) + TX, cyflumetofen (CAS Reg. No.: 400882-07-7) + TX, cyhalothrin (196) + TX, cyhexatin (199) + TX, cypermethrin (201) + TX, DCPM (1032) + TX, DDT (219) + TX, demephion (1037) + TX, demephion-O (1037) + TX, demephion-S (1037) + TX, demeton (1038) + TX, demeton-methyl (224) + TX, demeton-O (1038) + TX, demeton-O-methyl (224) + TX, demeton-S (1038) + TX, demeton-S-methyl (224) + TX, demeton-S-methylsulphon (1039) + TX, diafenthiuron (226) + TX, dialifos (1042) + TX, diazinon (227) + TX, dichlofluanid (230) + TX, dichlorvos (236) + TX, dicliphos (alternative name) + TX, dicofol (242) + TX, dicrotophos (243) + TX, dienochlor (1071) + TX, dimefox (1081) + TX, dimethoate (262) + TX, dinactin (alternative name) (653) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexine (1089) + TX, dinobuton (269) + TX, dinocap (270) + TX, dinocap-4 [CCN] + TX, dinocap-6 [CCN] + TX, dinocton (1090) + TX, dinopenton (1092) + TX, dinosulfon (1097) + TX, dinoterbon (1098) + TX, dioxathion (1102) + TX, diphenyl sulfone (IUPAC name) (1103) + TX, disulfiram (alternative name) [CCN] + TX, disulfoton (278) + TX, DNOC (282) + TX, dofenapyn (1113) + TX, doramectin (alternative name) [CCN] + TX, endosulfan (294) + TX, endothion (1121) + TX, EPN (297) + TX, eprinomectin (alternative name) [CCN] + TX, ethion (309) + TX, ethoate-methyl (1134) + TX, etoxazole (320) + TX, etrimfos (1142) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenazaquin (328) + TX, fenbutatin oxide (330) + TX, fenothiocarb (337) + TX, fenpropathrin (342) + TX, fenpyrad (alternative name) + TX, fenpyroximate (345) + TX, fenson (1157) + TX, fentrifanil (1161) + TX, fenvalerate (349) + TX, fipronil (354) + TX, fluacrypyrim (360) + TX, fluazuron (1166) + TX, flubenzimine (1167) + TX, flucycloxuron (366) + TX, flucythrinate (367) + TX, fluenetil (1169) + TX, flufenoxuron (370) + TX, flumethrin (372) + TX, fluorbenside (1174) + TX, fluvalinate (1184) + TX, FMC 1137 (development code) (1185) + TX, formetanate (405) + TX, formetanate hydrochloride (405) + TX, formothion (1192) + TX, formparanate (1193) + TX, gamma-HCH (430) + TX, glyodin (1205) + TX,

halfenprox (424) + TX, heptenophos (432) + TX, hexadecyl cyclopropanecarboxylate (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1216) + TX, hexythiazox (441) + TX, iodomethane (IUPAC name) (542) + TX, isocarbophos (alternative name) (473) + TX, isopropyl *O*-(methoxyaminothiophosphoryl)salicylate (IUPAC name) (473) + TX, ivermectin (alternative name) [CCN] + TX, jasmolin I (696) + TX, jasmolin II (696) + TX, jodfenphos (1248) + TX, lindane (430) + TX, lufenuron (490) + TX, malathion (492) + TX, malonoben (1254) + TX, mecarbam (502) + TX, mephosfolan (1261) + TX, mesulfen (alternative name) [CCN] + TX, methacrifos (1266) + TX, methamidophos (527) + TX, methidathion (529) + TX, methiocarb (530) + TX, methomyl (531) + TX, methyl bromide (537) + TX, metolcarb (550) + TX, mevinphos (556) + TX, mexacarbate (1290) + TX, milbemectin (557) + TX, milbemycin oxime (alternative name) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, monocrotophos (561) + TX, morphothion (1300) + TX, moxidectin (alternative name) [CCN] + TX, naled (567) + TX, NC-184 (compound code) + TX, NC-512 (compound code) + TX, nifluridide (1309) + TX, nikkomycins (alternative name) [CCN] + TX, nitrilacarb (1313) + TX, nitrilacarb 1:1 zinc chloride complex (1313) + TX, NNI-0101 (compound code) + TX, NNI-0250 (compound code) + TX, omethoate (594) + TX, oxamyl (602) + TX, oxydeprofos (1324) + TX, oxydisulfoton (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, parathion (615) + TX, permethrin (626) + TX, petroleum oils (alternative name) (628) + TX, phenkapton (1330) + TX, phenthoate (631) + TX, phorate (636) + TX, phosalone (637) + TX, phosfolan (1338) + TX, phosmet (638) + TX, phosphamidon (639) + TX, phoxim (642) + TX, pirimiphos-methyl (652) + TX, polychloroterpenes (traditional name) (1347) + TX, polynactins (alternative name) (653) + TX, proclonol (1350) + TX, profenofos (662) + TX, promacyl (1354) + TX, propargite (671) + TX, propetamphos (673) + TX, propoxur (678) + TX, prothidathion (1360) + TX, prothoate (1362) + TX, pyrethrin I (696) + TX, pyrethrin II (696) + TX, pyrethrins (696) + TX, pyridaben (699) + TX, pyridaphenthion (701) + TX, pyrimidifen (706) + TX, pyrimitate (1370) + TX, quinalphos (711) + TX, quintiofos (1381) + TX, R-1492 (development code) (1382) + TX, RA-17 (development code) (1383) + TX, rotenone (722) + TX, schradan (1389) + TX, sebufos (alternative name) + TX, selamectin (alternative name) [CCN] + TX, SI-0009 (compound code) + TX, sophamide (1402) + TX, spirodiclofen (738) + TX, spiromesifen (739) + TX, SSI-121 (development code) (1404) + TX, sulfiram (alternative name) [CCN] + TX, sulfluramid (750) + TX, sulfotep (753) + TX, sulfur (754) + TX, SZI-121 (development code) (757) + TX, tau-fluvalinate (398) + TX, tebufenpyrad (763) + TX, TEPP (1417) + TX, terbam (alternative name) + TX, tetrachlorvinphos (777) + TX,

tetradifon (786) + TX, tetranactin (alternative name) (653) + TX, tetrasul (1425) + TX, thiafenox (alternative name) + TX, thiocarboxime (1431) + TX, thiofanox (800) + TX, thiometon (801) + TX, thioquinox (1436) + TX, thuringiensin (alternative name) [CCN] + TX, triamiphos (1441) + TX, triarathene (1443) + TX, triazophos (820) + TX, triazuron (alternative name) + TX, trichlorfon (824) + TX, trifenofos (1455) + TX, trinactin (alternative name) (653) + TX, vamidothion (847) + TX, vaniliprole [CCN] and YI-5302 (compound code) + TX,

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

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

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

a bactericide selected from the group of substances consisting of 1-hydroxy-1*H*-pyridine-2-thione (IUPAC name) (1222) + TX, 4-(quinoxalin-2-ylamino)benzenesulfonamide (IUPAC name) (748) + TX, 8-hydroxyquinoline sulfate (446) + TX, bronopol (97) + TX, copper dioctanoate (IUPAC name) (170) + TX, copper hydroxide (IUPAC name) (169) + TX, cresol [CCN] + TX, dichlorophen (232) + TX, dipyrithione (1105) + TX, dodicin (1112) + TX, fenaminosulf (1144) + TX, formaldehyde (404) + TX, hydrargaphen (alternative name) [CCN] + TX, kasugamycin (483) + TX, kasugamycin hydrochloride hydrate (483) + TX, nickel bis(dimethyldithiocarbamate) (IUPAC name) (1308) + TX, nitrapyrin (580) + TX, octhilinone (590) + TX, oxolinic acid (606) + TX, oxytetracycline (611) + TX, potassium hydroxyquinoline sulfate (446) + TX, probenazole (658) + TX, streptomycin (744) + TX, streptomycin sesquisulfate (744) + TX, tecloftalam (766) + TX, and thiomersal (alternative name) [CCN] + TX,

a biological agent selected from the group of substances consisting of *Adoxophyes orana* GV (alternative name) (12) + TX, *Agrobacterium radiobacter* (alternative name) (13) + TX, *Amblyseius* spp. (alternative name) (19) + TX, *Anagrapha falcifera* NPV (alternative name) (28) + TX, *Anagrus atomus* (alternative name) (29) + TX, *Aphelinus abdominalis* (alternative name) (33) + TX, *Aphidius colemani* (alternative name) (34) + TX, *Aphidoletes aphidimyza* (alternative name) (35) + TX, *Autographa californica* NPV (alternative name) (38) + TX, *Bacillus firmus* (alternative name) (48) + TX, *Bacillus sphaericus* Neide (scientific name) (49) + TX, *Bacillus thuringiensis* Berliner (scientific name) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *aizawai* (scientific name) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis* (scientific name) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *japonensis* (scientific name) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *kurstaki* (scientific name) (51) + TX, *Bacillus thuringiensis* subsp. *tenebrionis* (scientific name) (51) + TX, *Beauveria bassiana* (alternative name) (53) + TX, *Beauveria brongniartii* (alternative name) (54) + TX, *Chrysoperla carnea* (alternative name) (151) + TX, *Cryptolaemus montrouzieri* (alternative name) (178) + TX, *Cydia pomonella* GV (alternative name) (191) + TX, *Dacnusa sibirica* (alternative name) (212) + TX, *Diglyphus isaea* (alternative name) (254) + TX, *Encarsia formosa* (scientific name) (293) + TX, *Eretmocerus eremicus* (alternative name) (300) + TX, *Helicoverpa zea* NPV (alternative name) (431) + TX, *Heterorhabditis bacteriophora* and *H. megidis* (alternative name) (433) + TX, *Hippodamia convergens* (alternative name) (442) + TX, *Leptomastix dactylopii* (alternative name) (488) + TX, *Macrolophus caliginosus* (alternative name) (491) + TX, *Mamestra brassicae* NPV (alternative name) (494) + TX, *Metaphycus helvolus* (alternative name) (522) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *acridum* (scientific name) (523) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae* (scientific name) (523) + TX, *Neodiprion sertifer* NPV and *N. lecontei* NPV (alternative name) (575) + TX, *Orius* spp. (alternative name) (596) + TX, *Paecilomyces fumosoroseus* (alternative name) (613) + TX, *Phytoseiulus persimilis* (alternative name) (644) + TX, *Spodoptera exigua* multicapsid nuclear polyhedrosis virus (scientific name) (741) + TX, *Steinernema bibionis* (alternative name) (742) + TX, *Steinernema carpocapsae* (alternative name) (742) + TX, *Steinernema feltiae* (alternative name) (742) + TX, *Steinernema glaseri* (alternative name) (742) + TX, *Steinernema riobrave* (alternative name) (742) + TX, *Steinernema riobravis* (alternative name) (742) + TX, *Steinernema scapterisci* (alternative name) (742) + TX, *Steinernema* spp. (alternative name) (742) + TX, *Trichogramma* spp. (alternative name) (826) + TX, *Typhlodromus occidentalis* (alternative name) (844) and *Verticillium lecanii* (alternative name) (848) + TX,

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

a chemosterilant selected from the group of substances consisting of apholate [CCN] + TX, bisazir (alternative name) [CCN] + TX, busulfan (alternative name) [CCN] + TX, diflubenzuron (250) + TX, dimatif (alternative name) [CCN] + TX, hemel [CCN] + TX, hempa [CCN] + TX, metepa [CCN] + TX, methiotepa [CCN] + TX, methyl apholate [CCN] + TX, morzid [CCN] + TX, penfluron (alternative name) [CCN] + TX, tepa [CCN] + TX, thiohempa (alternative name) [CCN] + TX, thiotepa (alternative name) [CCN] + TX, tretamine (alternative name) [CCN] and uredepa (alternative name) [CCN] + TX,

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) + TX, (*E*)-tridec-4-en-1-yl acetate (IUPAC name) (829) + TX, (*E*)-6-methylhept-2-en-4-ol (IUPAC name) (541) + TX, (*E*,*Z*)-tetradeca-4,10-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (779) + TX, (*Z*)-dodec-7-en-1-yl acetate (IUPAC name) (285) + TX, (*Z*)-hexadec-11-enal (IUPAC name) (436) + TX, (*Z*)-hexadec-11-en-1-yl acetate (IUPAC name) (437) + TX, (*Z*)-hexadec-13-en-11-yn-1-yl acetate (IUPAC name) (438) + TX, (*Z*)-icos-13-en-10-one (IUPAC name) (448) + TX, (Z)-tetradec-7-en-1-al (IUPAC name) (782) + TX, (*Z*)-tetradec-9-en-1-ol (IUPAC name) (783) + TX, (Z)-tetradec-9-en-1-yl acetate (IUPAC name) (784) + TX, (7*E*,9*Z*)-dodeca-7,9-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (283) + TX, (9*Z*,11*E*)-tetradeca-9,11-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (780) + TX, (9*Z*,12*E*)-tetradeca-9,12-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (781) + TX, 14-methyloctadec-1-ene (IUPAC name) (545) + TX, 4-methylnonan-5-ol with 4-methylnonan-5-one (IUPAC name) (544) + TX, alpha-multistriatin (alternative name) [CCN] + TX, brevicomin (alternative name) [CCN] + TX, codlelure (alternative name) [CCN] + TX, codlemone (alternative name) (167) + TX, cuelure (alternative name) (179) + TX, disparlure (277) + TX, dodec-8-en-1-yl acetate (IUPAC name) (286) + TX, dodec-9-en-1-yl acetate (IUPAC name) (287) + TX, dodeca-8 + TX, 10-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (284) + TX, dominicalure (alternative name) [CCN] + TX, ethyl 4-methyloctanoate (IUPAC name) (317) + TX, eugenol (alternative name) [CCN] + TX, frontalin (alternative name) [CCN] + TX, gossyplure (alternative name) (420) + TX, grandlure (421) + TX, grandlure I (alternative name) (421) + TX, grandlure II (alternative name) (421) + TX, grandlure III (alternative name) (421) + TX, grandlure IV (alternative name) (421) + TX, hexalure [CCN] + TX, ipsdienol (alternative name) [CCN] + TX, ipsenol (alternative name) [CCN] + TX, japonilure (alternative name) (481) + TX, lineatin (alternative name) [CCN] + TX, litlure (alternative name) [CCN] + TX, looplure (alternative name) [CCN] + TX, medlure [CCN] +

TX, megatomoic acid (alternative name) [CCN] + TX, methyl eugenol (alternative name) (540) + TX, muscalure (563) + TX, octadeca-2,13-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (588) + TX, octadeca-3,13-dien-1-yl acetate (IUPAC name) (589) + TX, orfralure (alternative name) [CCN] + TX, oryctalure (alternative name) (317) + TX, ostramone (alternative name) [CCN] + TX, siglure [CCN] + TX, sordidin (alternative name) (736) + TX, sulcatol (alternative name) [CCN] + TX, tetradec-11-en-1-yl acetate (IUPAC name) (785) + TX, trimedlure (839) + TX, trimedlure A (alternative name) (839) + TX, trimedlure B_1 (alternative name) (839) + TX, trimedlure B_2 (alternative name) (839) + TX, trimedlure C (alternative name) (839) and trunc-call (alternative name) [CCN] + TX,

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

an insecticide selected from the group of substances consisting of 1-dichloro-1-nitroethane (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1058) + TX, 1,1-dichloro-2,2-bis(4-ethylphenyl)ethane (IUPAC name) (1056), + TX, 1,2-dichloropropane (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1062) + TX, 1,2-dichloropropane with 1,3-dichloropropene (IUPAC name) (1063) + TX, 1-bromo-2-chloroethane (IUPAC/Chemical Abstracts name) (916) + TX, 2,2,2-trichloro-1-(3,4-dichlorophenyl)ethyl acetate (IUPAC name) (1451) + TX, 2,2-dichlorovinyl 2-ethylsulfinylethyl methyl phosphate (IUPAC name) (1066) + TX, 2-(1,3-dithiolan-2-yl)phenyl dimethylcarbamate (IUPAC/ Chemical Abstracts name) (1109) + TX, 2-(2-butoxyethoxy)ethyl thiocyanate (IUPAC/Chemical Abstracts name) (935) + TX, 2-(4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenyl methylcarbamate (IUPAC/ Chemical Abstracts name) (1084) + TX, 2-(4-chloro-3,5-xylyloxy)ethanol (IUPAC name) (986) + TX, 2-chlorovinyl diethyl phosphate (IUPAC name) (984) + TX, 2-imidazolidone (IUPAC name) (1225) + TX, 2-isovalerylindan-1,3-dione (IUPAC name) (1246) + TX, 2-methyl(prop-2-ynyl)aminophenyl methylcarbamate (IUPAC name) (1284) + TX, 2-thiocyanatoethyl laurate (IUPAC name) (1433) + TX, 3-bromo-1-chloroprop-1-ene (IUPAC name) (917) + TX, 3-methyl-1-phenylpyrazol-5-yl dimethylcarbamate (IUPAC name) (1283) + TX, 4-methyl(prop-2-ynyl)amino-3,5-xylyl methylcarbamate (IUPAC name) (1285) + TX, 5,5-dimethyl-3-oxocyclohex-1-enyl dimethylcarbamate (IUPAC name) (1085) + TX, abamectin (1) + TX,

acephate (2) + TX, acetamiprid (4) + TX, acethion (alternative name) [CCN] + TX, acetoprole [CCN] + TX, acrinathrin (9) + TX, acrylonitrile (IUPAC name) (861) + TX, alanycarb (15) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxycarb (863) + TX, aldrin (864) + TX, allethrin (17) + TX, allosamidin (alternative name) [CCN] + TX, allyxycarb (866) + TX, alpha-cypermethrin (202) + TX, alpha-ecdysone (alternative name) [CCN] + TX, aluminium phosphide (640) + TX, amidithion (870) + TX, amidothioate (872) + TX, aminocarb (873) + TX, amiton (875) + TX, amiton hydrogen oxalate (875) + TX, amitraz (24) + TX, anabasine (877) + TX, athidathion (883) + TX, AVI 382 (compound code) + TX, AZ 60541 (compound code) + TX, azadirachtin (alternative name) (41) + TX, azamethiphos (42) + TX, azinphos-ethyl (44) + TX, azinphos-methyl (45) + TX, azothoate (889) + TX, *Bacillus thuringiensis* delta endotoxins (alternative name) (52) + TX, barium hexafluorosilicate (alternative name) [CCN] + TX, barium polysulfide (IUPAC/Chemical Abstracts name) (892) + TX, barthrin [CCN] + TX, Bayer 22/190 (development code) (893) + TX, Bayer 22408 (development code) (894) + TX, bendiocarb (58) + TX, benfuracarb (60) + TX, bensultap (66) + TX, beta-cyfluthrin (194) + TX, beta-cypermethrin (203) + TX, bifenthrin (76) + TX, bioallethrin (78) + TX, bioallethrin *S*-cyclopentenyl isomer (alternative name) (79) + TX, bioethanomethrin [CCN] + TX, biopermethrin (908) + TX, bioresmethrin (80) + TX, bis(2-chloroethyl) ether (IUPAC name) (909) + TX, bistrifluron (83) + TX, borax (86) + TX, brofenvalerate (alternative name) + TX, bromfenvinfos (914) + TX, bromocyclen (918) + TX, bromo-DDT (alternative name) [CCN] + TX, bromophos (920) + TX, bromophos-ethyl (921) + TX, bufencarb (924) + TX, buprofezin (99) + TX, butacarb (926) + TX, butathiofos (927) + TX, butocarboxim (103) + TX, butonate (932) + TX, butoxycarboxim (104) + TX, butylpyridaben (alternative name) + TX, cadusafos (109) + TX, calcium arsenate [CCN] + TX, calcium cyanide (444) + TX, calcium polysulfide (IUPAC name) (111) + TX, camphechlor (941) + TX, carbanolate (943) + TX, carbaryl (115) + TX, carbofuran (118) + TX, carbon disulfide (IUPAC/Chemical Abstracts name) (945) + TX, carbon tetrachloride (IUPAC name) (946) + TX, carbophenothion (947) + TX, carbosulfan (119) + TX, cartap (123) + TX, cartap hydrochloride (123) + TX, cevadine (alternative name) (725) + TX, chlorbicyclen (960) + TX, chlordane (128) + TX, chlordecone (963) + TX, chlordimeform (964) + TX, chlordimeform hydrochloride (964) + TX, chlorethoxyfos (129) + TX, chlorfenapyr (130) + TX, chlorfenvinphos (131) + TX, chlorfluazuron (132) + TX, chlormephos (136) + TX, chloroform [CCN] + TX, chloropicrin (141) + TX, chlorphoxim (989) + TX, chlorprazophos (990) + TX, chlorpyrifos (145) + TX, chlorpyrifos-methyl (146) + TX, chlorthiophos (994)

+ TX, chromafenozide (150) + TX, cinerin I (696) + TX, cinerin II (696) + TX, cinerins (696) + TX, cis-resmethrin (alternative name) + TX, cismethrin (80) + TX, clocythrin (alternative name) + TX, cloethocarb (999) + TX, closantel (alternative name) [CCN] + TX, clothianidin (165) + TX, copper acetoarsenite [CCN] + TX, copper arsenate [CCN] + TX, copper oleate [CCN] + TX, coumaphos (174) + TX, coumithoate (1006) + TX, crotamiton (alternative name) [CCN] + TX, crotoxyphos (1010) + TX, crufomate (1011) + TX, cryolite (alternative name) (177) + TX, CS 708 (development code) (1012) + TX, cyanofenphos (1019) + TX, cyanophos (184) + TX, cyanthoate (1020) + TX, cyclethrin [CCN] + TX, cycloprothrin (188) + TX, cyfluthrin (193) + TX, cyhalothrin (196) + TX, cypermethrin (201) + TX, cyphenothrin (206) + TX, cyromazine (209) + TX, cythioate (alternative name) [CCN] + TX, *d*-limonene (alternative name) [CCN] + TX, *d*-tetramethrin (alternative name) (788) + TX, DAEP (1031) + TX, dazomet (216) + TX, DDT (219) + TX, decarbofuran (1034) + TX, deltamethrin (223) + TX, demephion (1037) + TX, demephion-O (1037) + TX, demephion-S (1037) + TX, demeton (1038) + TX, demeton-methyl (224) + TX, demeton-O (1038) + TX, demeton-O-methyl (224) + TX, demeton-S (1038) + TX, demeton-S-methyl (224) + TX, demeton-S-methylsulphon (1039) + TX, diafenthiuron (226) + TX, dialifos (1042) + TX, diamidafos (1044) + TX, diazinon (227) + TX, dicapthon (1050) + TX, dichlofenthion (1051) + TX, dichlorvos (236) + TX, dicliphos (alternative name) + TX, dicresyl (alternative name) [CCN] + TX, dicrotophos (243) + TX, dicyclanil (244) + TX, dieldrin (1070) + TX, diethyl 5-methylpyrazol-3-yl phosphate (IUPAC name) (1076) + TX, diflubenzuron (250) + TX, dilor (alternative name) [CCN] + TX, dimefluthrin [CCN] + TX, dimefox (1081) + TX, dimetan (1085) + TX, dimethoate (262) + TX, dimethrin (1083) + TX, dimethylvinphos (265) + TX, dimetilan (1086) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexine (1089) + TX, dinoprop (1093) + TX, dinosam (1094) + TX, dinoseb (1095) + TX, dinotefuran (271) + TX, diofenolan (1099) + TX, dioxabenzofos (1100) + TX, dioxacarb (1101) + TX, dioxathion (1102) + TX, disulfoton (278) + TX, dithicrofos (1108) + TX, DNOC (282) + TX, doramectin (alternative name) [CCN] + TX, DSP (1115) + TX, ecdysterone (alternative name) [CCN] + TX, EI 1642 (development code) (1118) + TX, emamectin (291) + TX, emamectin benzoate (291) + TX, EMPC (1120) + TX, empenthrin (292) + TX, endosulfan (294) + TX, endothion (1121) + TX, endrin (1122) + TX, EPBP (1123) + TX, EPN (297) + TX, epofenonane (1124) + TX, eprinomectin (alternative name) [CCN] + TX, esfenvalerate (302) + TX, etaphos (alternative name) [CCN] + TX, ethiofencarb (308) + TX, ethion (309) + TX, ethiprole (310) + TX, ethoate-methyl (1134) + TX, ethoprophos (312) + TX, ethyl formate (IUPAC

name) [CCN] + TX, ethyl-DDD (alternative name) (1056) + TX, ethylene dibromide (316) + TX, ethylene dichloride (chemical name) (1136) + TX, ethylene oxide [CCN] + TX, etofenprox (319) + TX, etrimfos (1142) + TX, EXD (1143) + TX, famphur (323) + TX, fenamiphos (326) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenchlorphos (1148) + TX, fenethacarb (1149) + TX, fenfluthrin (1150) + TX, fenitrothion (335) + TX, fenobucarb (336) + TX, fenoxacrim (1153) + TX, fenoxycarb (340) + TX, fenpirithrin (1155) + TX, fenpropathrin (342) + TX, fenpyrad (alternative name) + TX, fensulfothion (1158) + TX, fenthion (346) + TX, fenthion-ethyl [CCN] + TX, fenvalerate (349) + TX, fipronil (354) + TX, flonicamid (358) + TX, flubendiamide (CAS. Reg. No.: 272451-65-7) + TX, flucofuron (1168) + TX, flucycloxuron (366) + TX, flucythrinate (367) + TX, fluenetil (1169) + TX, flufenerim [CCN] + TX, flufenoxuron (370) + TX, flufenprox (1171) + TX, flumethrin (372) + TX, fluvalinate (1184) + TX, FMC 1137 (development code) (1185) + TX, fonofos (1191) + TX, formetanate (405) + TX, formetanate hydrochloride (405) + TX, formothion (1192) + TX, formparanate (1193) + TX, fosmethilan (1194) + TX, fospirate (1195) + TX, fosthiazate (408) + TX, fosthietan (1196) + TX, furathiocarb (412) + TX, furethrin (1200) + TX, gamma-cyhalothrin (197) + TX, gamma-HCH (430) + TX, guazatine (422) + TX, guazatine acetates (422) + TX, GY-81 (development code) (423) + TX, halfenprox (424) + TX, halofenozide (425) + TX, HCH (430) + TX, HEOD (1070) + TX, heptachlor (1211) + TX, heptenophos (432) + TX, heterophos [CCN] + TX, hexaflumuron (439) + TX, HHDN (864) + TX, hydramethylnon (443) + TX, hydrogen cyanide (444) + TX, hydroprene (445) + TX, hyquincarb (1223) + TX, imidacloprid (458) + TX, imiprothrin (460) + TX, indoxacarb (465) + TX, iodomethane (IUPAC name) (542) + TX, IPSP (1229) + TX, isazofos (1231) + TX, isobenzan (1232) + TX, isocarbophos (alternative name) (473) + TX, isodrin (1235) + TX, isofenphos (1236) + TX, isolane (1237) + TX, isoprocarb (472) + TX, isopropyl *O*-(methoxyaminothiophosphoryl)salicylate (IUPAC name) (473) + TX, isoprothiolane (474) + TX, isothioate (1244) + TX, isoxathion (480) + TX, ivermectin (alternative name) [CCN] + TX, jasmolin I (696) + TX, jasmolin II (696) + TX, jodfenphos (1248) + TX, juvenile hormone I (alternative name) [CCN] + TX, juvenile hormone II (alternative name) [CCN] + TX, juvenile hormone III (alternative name) [CCN] + TX, kelevan (1249) + TX, kinoprene (484) + TX, lambda-cyhalothrin (198) + TX, lead arsenate [CCN] + TX, lepimectin (CCN) + TX, leptophos (1250) + TX, lindane (430) + TX, lirimfos (1251) + TX, lufenuron (490) + TX, lythidathion (1253) + TX, *m*-cumenyl methylcarbamate (IUPAC name) (1014) + TX, magnesium phosphide (IUPAC name) (640) + TX, malathion (492) + TX, malonoben (1254) + TX, mazidox (1255) + TX, mecarbam

(502) + TX, mecarphon (1258) + TX, menazon (1260) + TX, mephosfolan (1261) + TX, mercurous chloride (513) + TX, mesulfenfos (1263) + TX, metaflumizone (CCN) + TX, metam (519) + TX, metam-potassium (alternative name) (519) + TX, metam-sodium (519) + TX, methacrifos (1266) + TX, methamidophos (527) + TX, methanesulfonyl fluoride (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1268) + TX, methidathion (529) + TX, methiocarb (530) + TX, methocrotophos (1273) + TX, methomyl (531) + TX, methoprene (532) + TX, methoquin-butyl (1276) + TX, methothrin (alternative name) (533) + TX, methoxychlor (534) + TX, methoxyfenozide (535) + TX, methyl bromide (537) + TX, methyl isothiocyanate (543) + TX, methylchloroform (alternative name) [CCN] + TX, methylene chloride [CCN] + TX, metofluthrin [CCN] + TX, metolcarb (550) + TX, metoxadiazone (1288) + TX, mevinphos (556) + TX, mexacarbate (1290) + TX, milbemectin (557) + TX, milbemycin oxime (alternative name) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, mirex (1294) + TX, monocrotophos (561) + TX, morphothion (1300) + TX, moxidectin (alternative name) [CCN] + TX, naftalofos (alternative name) [CCN] + TX, naled (567) + TX, naphthalene (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1303) + TX, NC-170 (development code) (1306) + TX, NC-184 (compound code) + TX, nicotine (578) + TX, nicotine sulfate (578) + TX, nifluridide (1309) + TX, nitenpyram (579) + TX, nithiazine (1311) + TX, nitrilacarb (1313) + TX, nitrilacarb 1:1 zinc chloride complex (1313) + TX, NNI-0101 (compound code) + TX, NNI-0250 (compound code) + TX, nornicotine (traditional name) (1319) + TX, novaluron (585) + TX, noviflumuron (586) + TX, *O*-5-dichloro-4-iodophenyl *O*-ethyl ethylphosphonothioate (IUPAC name) (1057) + TX, *O,O*-diethyl *O*-4-methyl-2-oxo-2*H*-chromen-7-yl phosphorothioate (IUPAC name) (1074) + TX, *O,O*-diethyl *O*-6-methyl-2-propylpyrimidin-4-yl phosphorothioate (IUPAC name) (1075) + TX, *O,O,O',O'*-tetrapropyl dithiopyrophosphate (IUPAC name) (1424) + TX, oleic acid (IUPAC name) (593) + TX, omethoate (594) + TX, oxamyl (602) + TX, oxydemeton-methyl (609) + TX, oxydeprofos (1324) + TX, oxydisulfoton (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, para-dichlorobenzene [CCN] + TX, parathion (615) + TX, parathion-methyl (616) + TX, penfluron (alternative name) [CCN] + TX, pentachlorophenol (623) + TX, pentachlorophenyl laurate (IUPAC name) (623) + TX, permethrin (626) + TX, petroleum oils (alternative name) (628) + TX, PH 60-38 (development code) (1328) + TX, phenkapton (1330) + TX, phenothrin (630) + TX, phenthoate (631) + TX, phorate (636) + TX, phosalone (637) + TX, phosfolan (1338) + TX, phosmet (638) + TX, phosnichlor (1339) + TX, phosphamidon (639) + TX, phosphine (IUPAC name) (640) + TX, phoxim (642) + TX, phoxim-methyl (1340) + TX, pirimetaphos (1344) + TX, pirimicarb (651) + TX, pirimiphos-ethyl (1345) + TX,

pirimiphos-methyl (652) + TX, polychlorodicyclopentadiene isomers (IUPAC name) (1346) + TX, polychloroterpenes (traditional name) (1347) + TX, potassium arsenite [CCN] + TX, potassium thiocyanate [CCN] + TX, prallethrin (655) + TX, precocene I (alternative name) [CCN] + TX, precocene II (alternative name) [CCN] + TX, precocene III (alternative name) [CCN] + TX, primidophos (1349) + TX, profenofos (662) + TX, profluthrin [CCN] + TX, promacyl (1354) + TX, promecarb (1355) + TX, propaphos (1356) + TX, propetamphos (673) + TX, propoxur (678) + TX, prothidathion (1360) + TX, prothiofos (686) + TX, prothoate (1362) + TX, protrifenbute [CCN] + TX, pymetrozine (688) + TX, pyraclofos (689) + TX, pyrazophos (693) + TX, pyresmethrin (1367) + TX, pyrethrin I (696) + TX, pyrethrin II (696) + TX, pyrethrins (696) + TX, pyridaben (699) + TX, pyridalyl (700) + TX, pyridaphenthion (701) + TX, pyrimidifen (706) + TX, pyrimitate (1370) + TX, pyriproxyfen (708) + TX, quassia (alternative name) [CCN] + TX, quinalphos (711) + TX, quinalphos-methyl (1376) + TX, quinothion (1380) + TX, quintiofos (1381) + TX, R-1492 (development code) (1382) + TX, rafoxanide (alternative name) [CCN] + TX, resmethrin (719) + TX, rotenone (722) + TX, RU 15525 (development code) (723) + TX, RU 25475 (development code) (1386) + TX, ryania (alternative name) (1387) + TX, ryanodine (traditional name) (1387) + TX, sabadilla (alternative name) (725) + TX, schradan (1389) + TX, sebufos (alternative name) + TX, selamectin (alternative name) [CCN] + TX, SI-0009 (compound code) + TX, SI-0205 (compound code) + TX, SI-0404 (compound code) + TX, SI-0405 (compound code) + TX, silafluofen (728) + TX, SN 72129 (development code) (1397) + TX, sodium arsenite [CCN] + TX, sodium cyanide (444) + TX, sodium fluoride (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1399) + TX, sodium hexafluorosilicate (1400) + TX, sodium pentachlorophenoxide (623) + TX, sodium selenate (IUPAC name) (1401) + TX, sodium thiocyanate [CCN] + TX, sophamide (1402) + TX, spinosad (737) + TX, spiromesifen (739) + TX, spirotetrmat (CCN) + TX, sulcofuron (746) + TX, sulcofuron-sodium (746) + TX, sulfluramid (750) + TX, sulfotep (753) + TX, sulfuryl fluoride (756) + TX, sulprofos (1408) + TX, tar oils (alternative name) (758) + TX, tau-fluvalinate (398) + TX, tazimcarb (1412) + TX, TDE (1414) + TX, tebufenozide (762) + TX, tebufenpyrad (763) + TX, tebupirimfos (764) + TX, teflubenzuron (768) + TX, tefluthrin (769) + TX, temephos (770) + TX, TEPP (1417) + TX, terallethrin (1418) + TX, terbam (alternative name) + TX, terbufos (773) + TX, tetrachloroethane [CCN] + TX, tetrachlorvinphos (777) + TX, tetramethrin (787) + TX, theta-cypermethrin (204) + TX, thiacloprid (791) + TX, thiafenox (alternative name) + TX, thiamethoxam (792) + TX, thicrofos (1428) + TX, thiocarboxime (1431) + TX, thiocyclam (798) + TX, thiocyclam hydrogen oxalate (798) +

TX, thiodicarb (799) + TX, thiofanox (800) + TX, thiometon (801) + TX, thionazin (1434) + TX, thiosultap (803) + TX, thiosultap-sodium (803) + TX, thuringiensin (alternative name) [CCN] + TX, tolfenpyrad (809) + TX, tralomethrin (812) + TX, transfluthrin (813) + TX, transpermethrin (1440) + TX, triamiphos (1441) + TX, triazamate (818) + TX, triazophos (820) + TX, triazuron (alternative name) + TX, trichlorfon (824) + TX, trichlormetaphos-3 (alternative name) [CCN] + TX, trichloronat (1452) + TX, trifenofos (1455) + TX, triflumuron (835) + TX, trimethacarb (840) + TX, triprene (1459) + TX, vamidothion (847) + TX, vaniliprole [CCN] + TX, veratridine (alternative name) (725) + TX, veratrine (alternative name) (725) + TX, XMC (853) + TX, xylylcarb (854) + TX, YI-5302 (compound code) + TX, zeta-cypermethrin (205) + TX, zetamethrin (alternative name) + TX, zinc phosphide (640) + TX, zolaprofos (1469) and ZXI 8901 (development code) (858) + TX,

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

a nematicide selected from the group of substances consisting of AKD-3088 (compound code) + TX, 1,2-dibromo-3-chloropropane (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1045) + TX, 1,2-dichloropropane (IUPAC/ Chemical Abstracts name) (1062) + TX, 1,2-dichloropropane with 1,3-dichloropropene (IUPAC name) (1063) + TX, 1,3-dichloropropene (233) + TX, 3,4-dichlorotetrahydrothiophene 1,1-dioxide (IUPAC/Chemical Abstracts name) (1065) + TX, 3-(4-chlorophenyl)-5-methylrhodanine (IUPAC name) (980) + TX, 5-methyl-6-thioxo-1,3,5-thiadiazinan-3-ylacetic acid (IUPAC name) (1286) + TX, 6-isopentenylaminopurine (alternative name) (210) + TX, abamectin (1) + TX, acetoprole [CCN] + TX, alanycarb (15) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxycarb (863) + TX, AZ 60541 (compound code) + TX, benclothiaz [CCN] + TX, benomyl (62) + TX, butylpyridaben (alternative name) + TX, cadusafos (109) + TX, carbofuran (118) + TX, carbon disulfide (945) + TX, carbosulfan (119) + TX, chloropicrin (141) + TX, chlorpyrifos (145) + TX, cloethocarb (999) + TX, cytokinins (alternative name) (210) + TX, dazomet (216) + TX,

DBCP (1045) + TX, DCIP (218) + TX, diamidafos (1044) + TX, dichlofenthion (1051) + TX, dicliphos (alternative name) + TX, dimethoate (262) + TX, doramectin (alternative name) [CCN] + TX, emamectin (291) + TX, emamectin benzoate (291) + TX, eprinomectin (alternative name) [CCN] + TX, ethoprophos (312) + TX, ethylene dibromide (316) + TX, fenamiphos (326) + TX, fenpyrad (alternative name) + TX, fensulfothion (1158) + TX, fosthiazate (408) + TX, fosthietan (1196) + TX, furfural (alternative name) [CCN] + TX, GY-81 (development code) (423) + TX, heterophos [CCN] + TX, iodomethane (IUPAC name) (542) + TX, isamidofos (1230) + TX, isazofos (1231) + TX, ivermectin (alternative name) [CCN] + TX, kinetin (alternative name) (210) + TX, mecarphon (1258) + TX, metam (519) + TX, metam-potassium (alternative name) (519) + TX, metam-sodium (519) + TX, methyl bromide (537) + TX, methyl isothiocyanate (543) + TX, milbemycin oxime (alternative name) [CCN] + TX, moxidectin (alternative name) [CCN] + TX, *Myrothecium verrucaria* composition (alternative name) (565) + TX, NC-184 (compound code) + TX, oxamyl (602) + TX, phorate (636) + TX, phosphamidon (639) + TX, phosphocarb [CCN] + TX, sebufos (alternative name) + TX, selamectin (alternative name) [CCN] + TX, spinosad (737) + TX, terbam (alternative name) + TX, terbufos (773) + TX, tetrachlorothiophene (IUPAC/ Chemical Abstracts name) (1422) + TX, thiafenox (alternative name) + TX, thionazin (1434) + TX, triazophos (820) + TX, triazuron (alternative name) + TX, xylenols [CCN] + TX, YI-5302 (compound code) and zeatin (alternative name) (210) + TX,

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

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

a rodenticide selected from the group of substances consisting of 2-isovalerylindan-1,3-dione (IUPAC name) (1246) + TX, 4-(quinoxalin-2-ylamino)benzenesulfonamide (IUPAC name) (748) + TX, alpha-chlorohydrin [CCN] + TX, aluminium phosphide (640) + TX, antu (880) + TX, arsenous oxide (882) + TX, barium carbonate (891) + TX, bisthiosemi (912) + TX, brodifacoum (89) + TX, bromadiolone (91) + TX, bromethalin (92) + TX, calcium cyanide (444) + TX, chloralose (127) + TX, chlorophacinone (140) + TX, cholecalciferol (alternative name) (850) + TX, coumachlor (1004) + TX, coumafuryl (1005) + TX, coumatetralyl (175) + TX, crimidine (1009) + TX, difenacoum (246) + TX, difethialone (249) + TX, diphacinone (273) + TX, ergocalciferol (301) + TX, flocoumafen

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

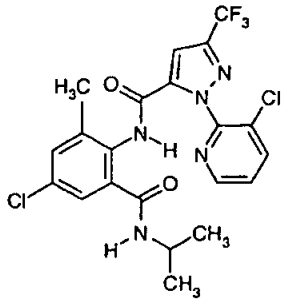
a synergist selected from the group of substances consisting of 2-(2-butoxyethoxy)-ethyl piperonylate (IUPAC name) (934) + TX, 5-(1,3-benzodioxol-5-yl)-3-hexylcyclohex-2-enone (IUPAC name) (903) + TX, farnesol with nerolidol (alternative name) (324) + TX, MB-599 (development code) (498) + TX, MGK 264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

an animal repellent selected from the group of substances consisting of anthraquinone (32) + TX, chloralose (127) + TX, copper naphthenate [CCN] + TX, copper oxychloride (171) + TX, diazinon (227) + TX, dicyclopentadiene (chemical name) (1069) + TX, guazatine (422) + TX, guazatine acetates (422) + TX, methiocarb (530) + TX, pyridin-4-amine (IUPAC name) (23) + TX, thiram (804) + TX, trimethacarb (840) + TX, zinc naphthenate [CCN] and ziram (856) + TX,

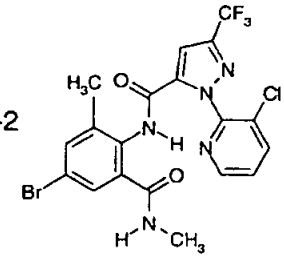
a virucide selected from the group of substances consisting of imanin (alternative name) [CCN] and ribavirin (alternative name) [CCN] + TX,

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

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

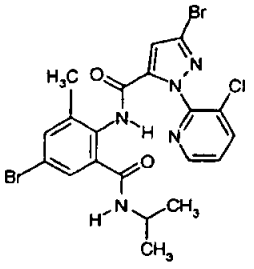


(A-1) + TX, the formula A-2

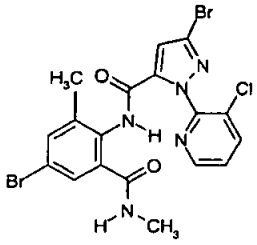


(A-2) + TX,

the formula A-3

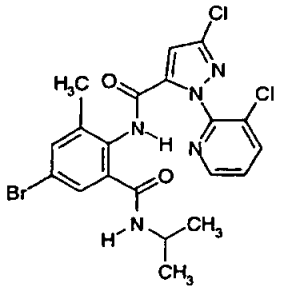


(A-3) + TX, the formula A-4

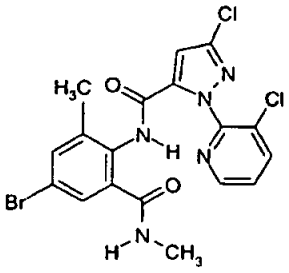


(A-4) + TX,

the formula A-5

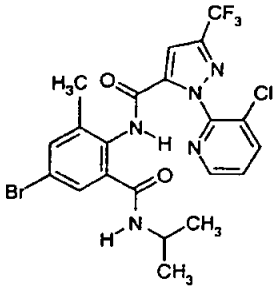


(A-5) + TX, the formula A-6

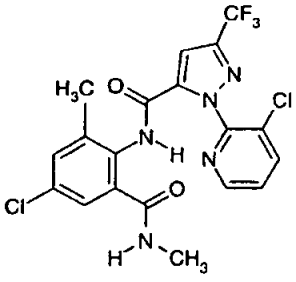


(A-6) + TX,

the formula A-7

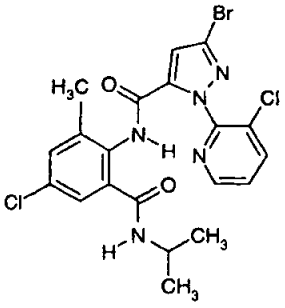


(A-7) + TX, the formula A-8

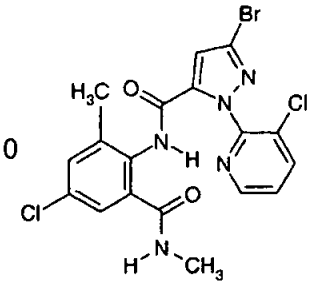


(A-8) + TX,

the formula A-9

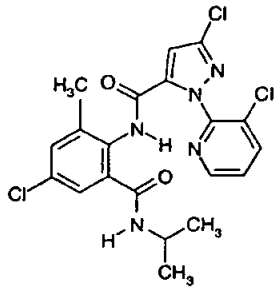


(A-9) + TX, the formula A-10

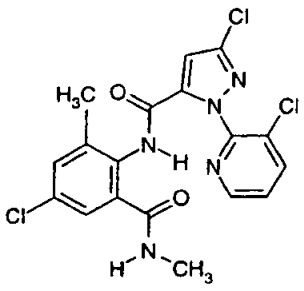


(A-10) + TX,

the formula A-11

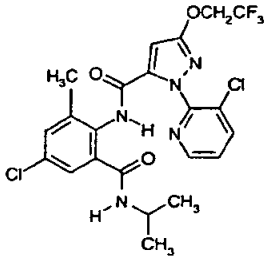


(A-11) + TX, the formula A-12

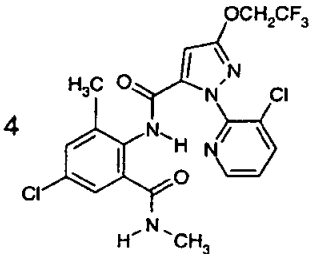


(A-12) + TX,

the formula A-13

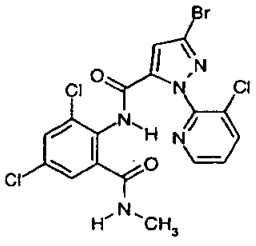


(A-13) + TX, the formula A-14

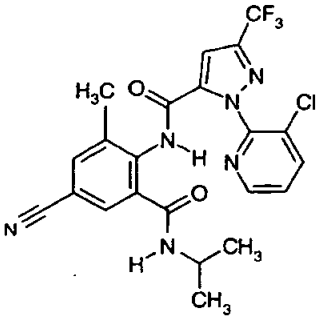


(A-14) + TX,

the formula A-15

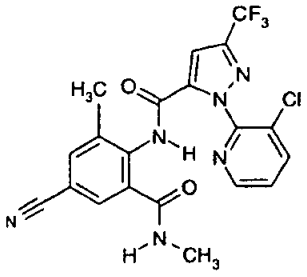


(A-15) + TX, the formula A-16

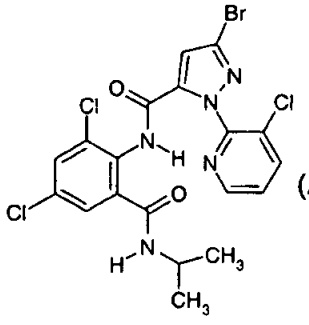


(A-16) + TX,

the formula A-17

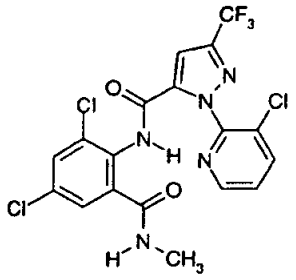


(A-17) + TX, the formula A-18

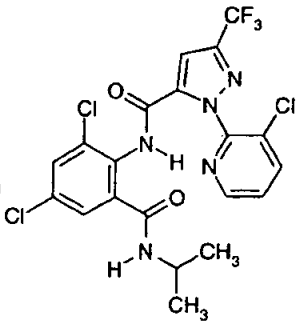


(A-18) + TX,

the formula A-19

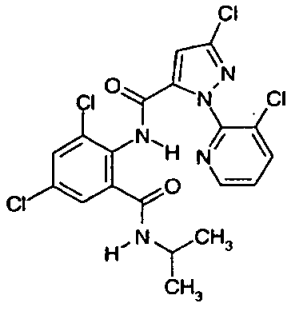


(A-19) + TX, the formula A-20

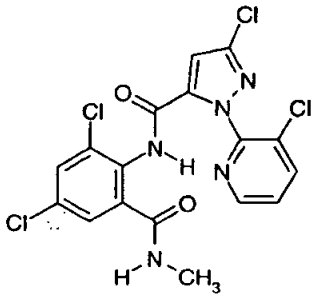


(A-20) + TX,

the formula A-21

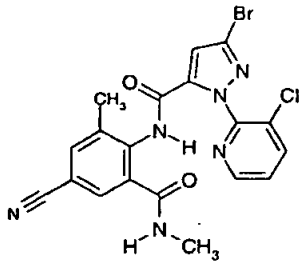


(A-21) + TX, the formula A-22

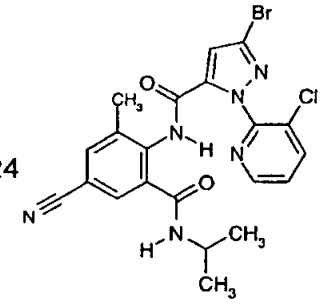


(A-22) + TX,

the formula A-23

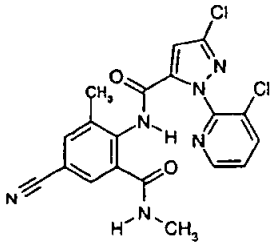


(A-23) + TX, the formula A-24

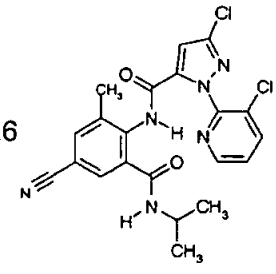


(A-24) + TX,

the formula A-25



(A-25) + TX, and the formula A-26



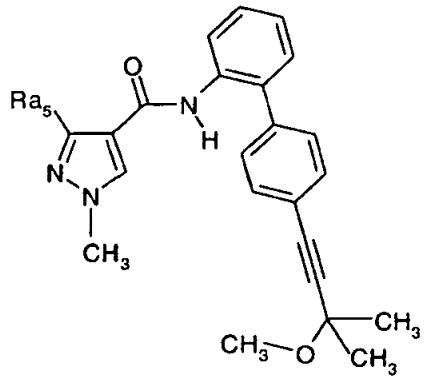
(A-26) + TX,

and biologically active compounds selected from the group consisting of Azaconazole (60207-31-0] + TX, Bitertanol [70585-36-3] + TX, Bromuconazole [116255-48-2] + TX,

Cyproconazole [94361-06-5] + TX, Difenoconazole [119446-68-3] + TX, Diniconazole [83657-24-3] + TX, Epoxiconazole [106325-08-0] + TX, Fenbuconazole [114369-43-6] + TX, Fluquinconazole [136426-54-5] + TX, Flusilazole [85509-19-9] + TX, Flutriafol [76674-21-0] + TX, Hexaconazole [79983-71-4] + TX, Imazalil [35554-44-0] + TX, Imibenconazole [86598-92-7] + TX, Ipconazole [125225-28-7] + TX, Metconazole [125116-23-6] + TX, Myclobutanil [88671-89-0] + TX, Pefurazoate [101903-30-4] + TX, Penconazole [66246-88-6] + TX, Prothioconazole [178928-70-6] + TX, Pyrifenox [88283-41-4] + TX, Prochloraz [67747-09-5] + TX, Propiconazole [60207-90-1] + TX, Simeconazole [149508-90-7] + TX, Tebuconazole [107534-96-3] + TX, Tetraconazole [112281-77-3] + TX, Triadimefon [43121-43-3] + TX, Triadimenol [55219-65-3] + TX, Triflumizole [99387-89-0] + TX, Triticonazole [131983-72-7] + TX, Ancymidol [12771-68-5] + TX, Fenarimol [60168-88-9] + TX, Nuarimol [63284-71-9] + TX, Bupirimate [41483-43-6] + TX, Dimethirimol [5221-53-4] + TX, Ethirimol [23947-60-6] + TX, Dodemorph [1593-77-7] + TX, Fenpropidine [67306-00-7] + TX, Fenpropimorph [67564-91-4] + TX, Spiroxamine [118134-30-8] + TX, Tridemorph [81412-43-3] + TX, Cyprodinil [121552-61-2] + TX, Mepanipyrim [110235-47-7] + TX, Pyrimethanil [53112-28-0] + TX, Fenpiclonil [74738-17-3] + TX, Fludioxonil [131341-86-1] + TX, Benalaxyl [71626-11-4] + TX, Furalaxyl [57646-30-7] + TX, Metalaxyl [57837-19-1] + TX, R-Metalaxyl [70630-17-0] + TX, Ofurace [58810-48-3] + TX, Oxadixyl [77732-09-3] + TX, Benomyl [17804-35-2] + TX, Carbendazim [10605-21-7] + TX, Debacarb [62732-91-6] + TX, Fuberidazole [3878-19-1] + TX, Thiabendazole [148-79-8] + TX, Chlozolinate [84332-86-5] + TX, Dichlozoline [24201-58-9] + TX, Iprodione [36734-19-7] + TX, Myclozoline [54864-61-8] + TX, Procymidone [32809-16-8] + TX, Vinclozoline [50471-44-8] + TX, Boscalid [188425-85-6] + TX, Carboxin [5234-68-4] + TX, Fenfuram [24691-80-3] + TX, Flutolanil [66332-96-5] + TX, Mepronil [55814-41-0] + TX, Oxycarboxin [5259-88-1] + TX, Penthiopyrad [183675-82-3] + TX, Thifluzamide [130000-40-7] + TX, Guazatine [108173-90-6] + TX, Dodine [2439-10-3] [112-65-2] (freie Base) + TX, Iminoctadine [13516-27-3] + TX, Azoxystrobin [131860-33-8] + TX, Dimoxystrobin [149961-52-4] + TX, enestroburin {Proc. BCPC, Int. Congr., Glasgow, 2003, **1**, 93} + TX, Fluoxastrobin [361377-29-9] + TX, Kresoxim-methyl [143390-89-0] + TX, Metominostrobin [133408-50-1] + TX, Trifloxystrobin [141517-21-

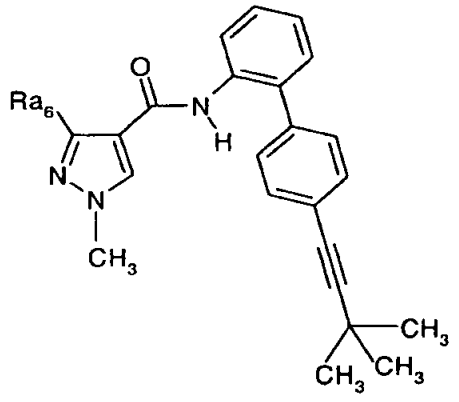
7] + TX, Orysastrobin [248593-16-0] + TX, Picoxystrobin [117428-22-5] + TX, Pyraclostrobin [175013-18-0] + TX, Ferbam [14484-64-1] + TX, Mancozeb [8018-01-7] + TX, Maneb [12427-38-2] + TX, Metiram [9006-42-2] + TX, Propineb [12071-83-9] + TX, Thiram [137-26-8] + TX, Zineb [12122-67-7] + TX, Ziram [137-30-4] + TX, Captafol [2425-06-1] + TX, Captan [133-06-2] + TX, Dichlofluanid [1085-98-9] + TX, Fluoroimide [41205-21-4] + TX, Folpet [133-07-3] + TX, Tolylfluanid [731-27-1] + TX, Bordeaux Mixture [8011-63-0] + TX, Copperhydroxid [20427-59-2] + TX, Copperoxychlorid [1332-40-7] + TX, Coppersulfat [7758-98-7] + TX, Copperoxid [1317-39-1] + TX, Mancopper [53988-93-5] + TX, Oxine-copper [10380-28-6] + TX, Dinocap [131-72-6] + TX, Nitrothal-isopropyl [10552-74-6] + TX, Edifenphos [17109-49-8] + TX, Iprobenphos [26087-47-8] + TX, Isoprothiolane [50512-35-1] + TX, Phosdiphen [36519-00-3] + TX, Pyrazophos [13457-18-6] + TX, Tolclofos-methyl [57018-04-9] + TX, Acibenzolar-S-methyl [135158-54-2] + TX, Anilazine [101-05-3] + TX, Benthiavalicarb [413615-35-7] + TX, Blasticidin-S [2079-00-7] + TX, Chinomethionat [2439-01-2] + TX, Chloroneb [2675-77-6] + TX, Chlorothalonil *[1897-45-6]* + TX, Cyflufenamid *[180409-60-3]* + TX, Cymoxanil *[57966-95-7]* + TX, Dichlone *[117-80-6]* + TX, Diclocymet [139920-32-4] + TX, Diclomezine *[62865-36-5]* + TX, Dicloran *[99-30-9]* + TX, Diethofencarb *[87130-20-9]* + TX, Dimethomorph *[110488-70-5]* + TX, SYP-LI90 (Flumorph) *[211867-47-9]* + TX, Dithianon *[3347-22-6]* + TX, Ethaboxam *[162650-77-3]* + TX, Etridiazole *[2593-15-9]* + TX, Famoxadone *[131807-57-3] + TX,* Fenamidone *[161326-34-7]* + TX, Fenoxanil *[115852-48-7]* + TX, Fentin *[668-34-8]* + TX, Ferimzone *[89269-64-7]* + TX, Fluazinam *[79622-59-6]* + TX, Fluopicolide [239110-15-7] + TX, Flusulfamide [106917-52-6] + TX, Fenhexamid [126833-17-8] + TX, Fosetyl-aluminium [39148-24-8] + TX, Hymexazol [10004-44-1] + TX, Iprovalicarb [140923-17-7] + TX, IKF-916 (Cyazofamid) *[120116-88-3]* + TX, Kasugamycin [6980-18-3] + TX, Methasulfocarb *[66952-49-6]* + TX, Metrafenone *[220899-03-6]* + TX, Pencycuron *[66063-05-6]* + TX, Phthalide [27355-22-2] + TX, Polyoxins [11113-80-7] + TX, Probenazole [27605-76-1] + TX, Propamocarb [25606-41-1] + TX, Proquinazid [189278-12-4] + TX, Pyroquilon [57369-32-1] + TX, Quinoxyfen [124495-18-7] + TX, Quintozene [82-68-8] + TX, Schwefel [7704-34-9] + TX, Tiadinil [223580-51-6] + TX, Triazoxide [72459-58-6] + TX, Tricyclazole [41814-78-2] + TX, Triforine [26644-46-2] +

TX, Validamycin [37248-47-8] + TX, Zoxamide (RH7281) [156052-68-5] + TX, Mandipropamid [374726-62-2] + TX, the compound of formula F-1



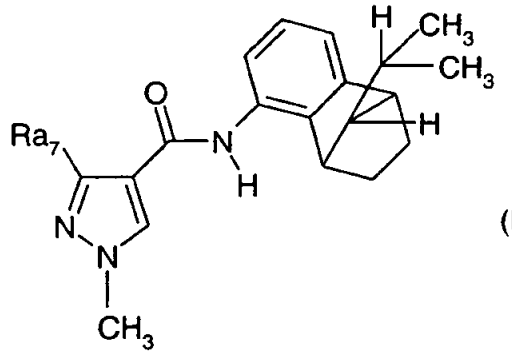
(F-1),

wherein Ra_5 is trifluoromethyl or difluoromethyl (WO2004/058723) + TX, the compound of formula F-2



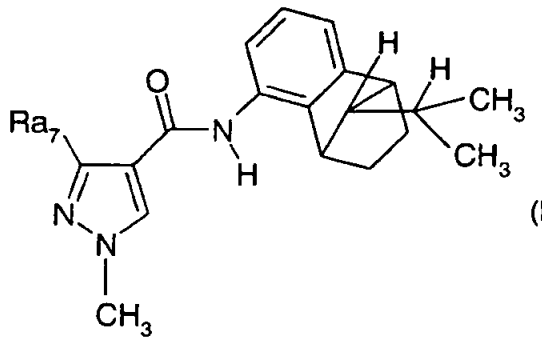
(F-2),

wherein Ra_6 is trifluoromethyl or difluoromethyl (WO2004/058723) + TX, the racemic compound of formula F-3 (syn)



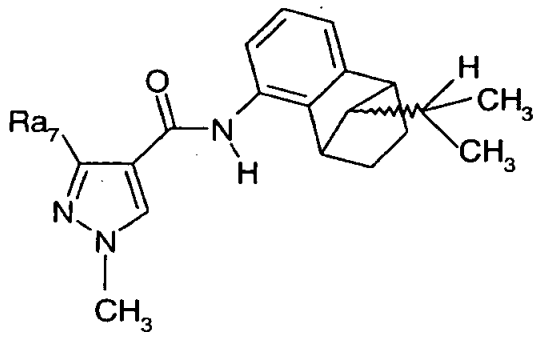
(F-3),

wherein Ra_7 is trifluoromethyl or difluoromethyl (WO2004/035589) + TX, the racemic mixture of formula F-4 (anti)



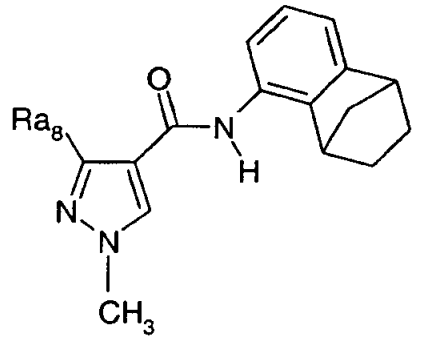
(F-4),

wherein Ra_7 is trifluoromethyl or difluoromethyl (WO2004/035589) + TX,the compound of formula F-5



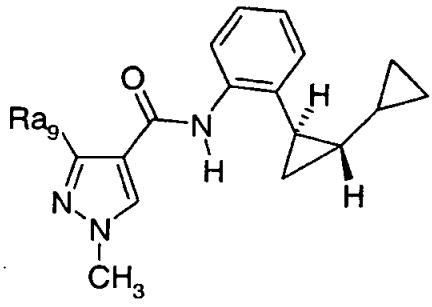
(F-5),

which is an epimeric mixture of racemic compounds of formulae F-3 (syn) and F-4 (anti), wherein the ratio from racemic compounds of formula F-3 (syn) to racemic cmpounds of formula F-4 (anti) is from 1000 : 1 to 1 : 1000 and wherein Ra_7 is trifluoromethyl or difluoromethyl (WO2004/035589) + TX, the compound of formula F-6

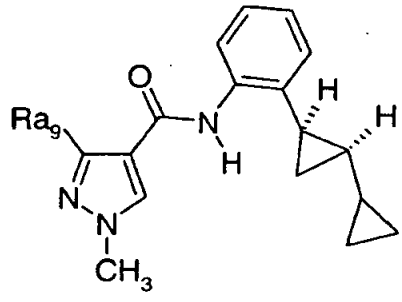


(F-6),

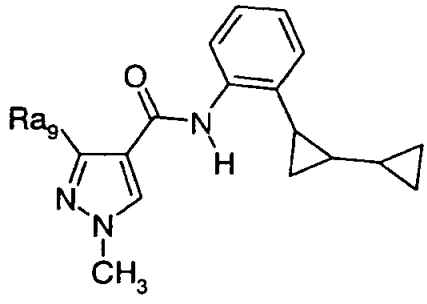
wherein Ra_8 is trifluoromethyl or difluoromethyl (WO2004/035589) + TX, the racemic compound of formula F-7 (trans)


(F-7),

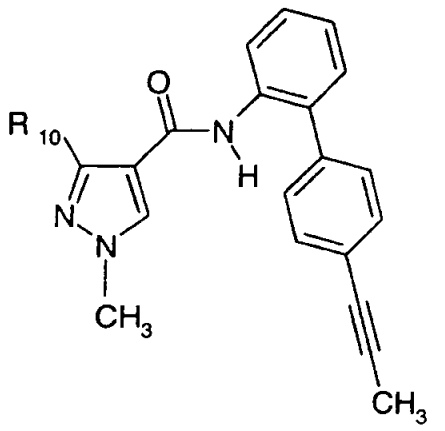
wherein Ra_9 is trifluoromethyl or difluoromethyl (WO03/074491) + TX, the racemic compound of formula F-8 (cis)


(F-8),

wherein Ra_9 is trifluoromethyl or difluoromethyl (WO03/074491) + TX, the compound of formula F-9

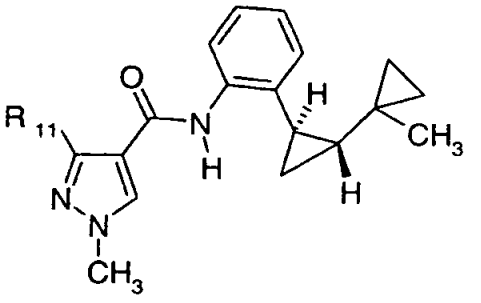

(F-9),

which is a mixture of the racemic compounds of formulae F-7 (trans) and F-8 (cis), wherein the ratio of the racemic compound of formula F-7 (trans) to the racemic compound of formula F-8 (cis) is 2 : 1 to 100 : 1 ; and wherein Ra_9 is trifluoromethyl or difluoromethyl (WO03/074491) + TX,
the compound of formula F-10



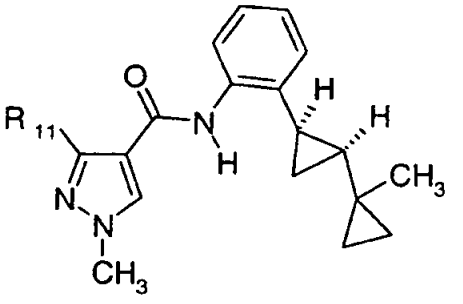
(F-10),

wherein R_{10} is trifluoromethyl or difluoromethyl (WO2004/058723) + TX, the racemic compound of formula F-11 (trans)



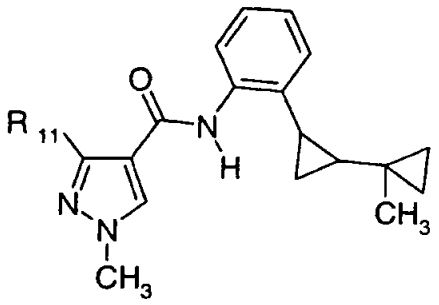
(F-11),

wherein R_{11} is trifluoromethyl or difluoromethyl (WO03/074491) + TX, the racemic compound of formula F-12 (cis)



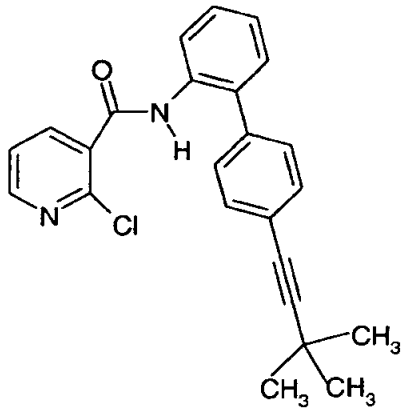
(F-12),

wherein R_{11} is trifluoromethyl or difluoromethyl (WO03/074491) + TX, the compound of formula F-13



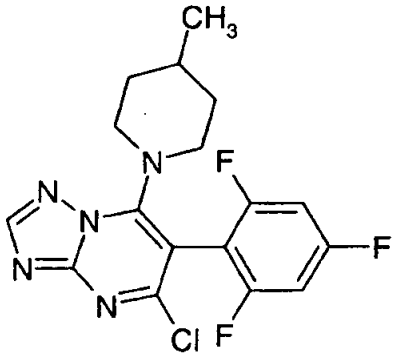
(F-13),

which is a racemic mixture of formulae F-11 (trans) and F-12 (cis), and wherein R_{11} is trifluoromethyl or difluoromethyl (WO 03/074491) + TX, the compound of formula F-14



(F-14),

(WO2004/058723) + TX, and the compound of formula F-15



(F-15) *[214706-53-3]*,

+ TX.

The references in brackets behind the active ingredients, e.g. *[3878-19-1]* refer to the Chemical Abstracts Registry number. The compouds of the formulae 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.

The active ingredient mixture of the compounds of formula I selected from tables T1 to T99 with active ingredients described above comprises a compound selected from tables T1 to T99 and an active ingredient as described above preferably in a mixing ratio of from 100:1 to 1:6000, especially from 50:1 to 1:50, more especially in a ratio of from 20:1 to 1:20, even more especially from 10:1 to 1:10, very especially from 5:1 and 1:5, special preference being given to a ratio of from 2:1 to 1:2, and a ratio of from 4:1 to 2:1 being likewise preferred, above all in a ratio of 1:1, or 5:1, or 5:2, or 5:3, or 5:4, or 4:1, or 4:2, or 4:3, or 3:1, or 3:2, or 2:1, or 1:5, or 2:5, or 3:5, or 4:5, or 1:4, or 2:4, or 3:4, or 1:3, or 2:3, or 1:2, or 1:600, or 1:300, or 1:150, or 1:35, or 2:35, or 4:35, or 1:75, or 2:75, or 4:75, or 1:6000, or 1:3000, or 1:1500, or 1:350, or 2:350, or 4:350, or 1:750, or 2:750, or 4:750. Those mixing ratios are understood to include, on the one hand, ratios by weight and also, on other hand, molar ratios.

The mixtures comprising a compound of formula I selected from tables T1 to T99 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 T1 to T99 and the active ingredients as described above is not essential for working the present invention.

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.

Biological Examples (% = per cent by weight, unless otherwise specified)

Example B1: Activity against *Spodoptera littoralis* (Egyptian cotton leafworm):
(larvicide, feeding/residual contact activity, preventive)
Cotton 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 5 L_1 larvae. The samples are checked for mortality, repellent effect, feeding behaviour, and growth regulation 3 days after treatment. In this test, compounds listed in Table P above show good activity. In particular compounds P.1, P.2, P.3, P.4, P.5, P.6, P.7, P.9, P.10, P.11, P.12, P.13, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.20, P.21, P.22, P.23, P.24, P.25, P.26, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.32, P.33, P.34, P.35, P.36, P.37, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.48, P.49, P.50, P.51, P.52, P.53, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.60, P.61, P.63, P.64, P.67, P.68 and P.70 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B2: Activity against *Heliothis virescens* (tobacco budworm):
(ovo-larvicide, feeding/contact activity, curative)
Eggs (0-24 h old) are placed in 24-well microtiter plate on artificial diet and treated with test solutions by pipetting. After an incubation period of 4 days, samples are checked for egg mortality, larval mortality, and growth regulation.

In this test, compounds listed in Table P above show good activity. In particular compounds P.1, P.2, P.3, P.4, P.5, P.6, P.7, P.9, P.10, P.11, P.12, P.13, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.20, P.21, P.22, P.23, P.25, P.26, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.32, P.33, P.34, P.35, P.36, P.37, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.46, P.47, P.48, P.49, P.50, P.51, P.52, P.53, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.60, P.61, P.63, P.64, P.67, P.68, P69, P.70, P.71, P.72, P.74, P.77 and P.78 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B3: *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 Table P above show good activity. In particular compounds P.1, P.2, P.3, P.4, P.5, P.6, P.7, P.9, P.10, P.11, P.12, P.13, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.20, P.21, P.22, P.23, P.25, P.26, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.32, P.33, P.34, P.35, P.36, P.37, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.46, P.47, P.48, P.49, P.50, P.51, P.52, P.53, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.60, P.61, P.63, P.64, P.67, P.68, P.69 P.70, P.72, P.74, P.77, P78 and P.79 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B4: *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 Table P above show good activity. In particular compounds P.1, P.2, P.5, P.6, P.10, P.11, P.12, P.13, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.24, P.25, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.33, P.34, P.35, P.37, P.38, P.39, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.48, P.49, P.50, P.52, P.53, P.65, P.67, P.68, P.69, P.70, P.71, P.72, P.75, P.78, and P.79 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B5: 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 Table P above show good activity. In particular compounds P.2, P.9, P.10, P.11, P.12, P.13, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.25, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.32, P.33, P.34, P.35, P.36, P.37, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.48, P.49, P.50, P.51, P.52, P.53, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.60, P.61 and P.70 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B6: 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 Table P above show good activity. In particular compounds P.10, P.12, P.13, P.15, P.17, P.19, P.27, P.28, P.29, P.30, P.32, P.33, P.34, P.35, P.36, P.37, P.39, P.40, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.48, P.49, P.50, P.51, P.52, P.53, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.60, P.61, P.65, P.70 and P.71 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B7: 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 Table P above show good activity. In particular compounds P.3, P.10, P.12, P.13, P.16, P.18, P.25, P.26, P.27, P.28, P.29, P.32, P.33, P.34, P.35, P.37, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.48, P.49, P.50, P.51, P.52, P.53, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.63, P.64, P.65, P.67, P.68, P.70 and P.71 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B8: Activity against *Cydia pomonella* (codling moth):

Standard Cydia diet cubes (1.5 cm width) are pierced with a tooth-pick and are immersed in liquid paraffin (ca. 80°C). After the paraffin coat has hardened, an aqueous emulsion containing 400 ppm of active ingredient is applied using a De Vilbis sprayer (25 ml, 1 bar). After the spray coating has dried, the cubes are put into plastic containers which are then populated with two freshly hatched Cydia pomonella (1st instar). The containers are then closed with a plastic cap. After 14 days incubation at 26°C and 40-60% relative humidity, the survival rate of the caterpillars as well as their growth regulation is determined.
In this test, compounds listed in Table P above show good activity. In particular compounds P.10, P.11, P.12, P.18, P.19, P.20, P.29, P.30, P.31, P.32, P.33, P.34, P.35, P.37, P.38, P.39, P.42, and P.43 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B9 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 P above show good activity. In particular compounds P.10, P.11, P.12, P.13, P.15, P.17, P.18, P.19, P.22, P.27, P.28, P.30, P.33, P.34, P.35, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.48, P.49, P.52, P.54, P.56, P.60, P.61 and P.70 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B9: Activity against *Bemisia tabaci* (tobacco white fly):
(larvicide, contact/feeding)
Bean plants are infested with 20-30 adults that 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 Table P above show good activity. In particular compounds P.10, P.12, P.18, P.19, P.29, P.30 and P.33 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 Table P above show good activity. In particular compounds P.27, P.28, P.40, P.42, P.43, P.45 and P.47 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 Table P above show good activity. In particular compounds P.10, P.27, P.28, P.30, P.40, P.42, P.43, P.44, P.46, P.47 and P.49, 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 Table P above show good activity. In particular compounds P.10, P.13, P.27, P.28, P.30, P.33, P.39, P.40, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.49, P.52, P.54, P.56, P.60 and P.61 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 Table P above show good activity. In particular compounds P.10, P.27, P.40, P.42 and P.47 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

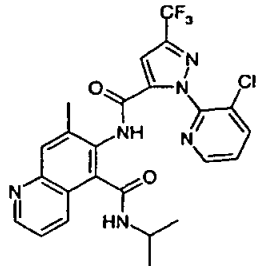
Example B13: Activity against *Aphis gossypii* (cotton aphid):

(mixed population, systemic/feeding)

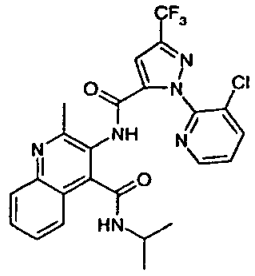
Roots of pea seedlings, infested with an aphid population of mixed ages, are placed (2 replicates) directly in the test solution. 6 days later, samples are checked for mortality.

In this test, compounds listed in Table P above show good activity. In particular compounds P.27, P.28, P.30, P.39, P.40, P.42, P.43, P.44, P.47, P.56, P.60 and P.61 show an activity of over 80% at a concentration of 400 ppm.

Example B14 to B15: 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. T81.3 described on page 67 of WO2005/085234):



(Compound No. P.78 according to the invention)



(Compound No. T81.3 according to state of the art)

Example B14: *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.

Results are shown in Table B14:

Table B14: Activity against *Plutella xylostella* (diamond back moth):

Compound:	Concentration (ppm)	Death rate (%) after 5 days
Comp. T81.3 (state of the art)	50	100
Comp. T81.3 (state of the art)	12.5	60
Comp. T81.3 (state of the art)	3.1	0
Comp. T81.3 (state of the art)	0.8	0
Comp. P.78 (invention)	50	100
Comp. P.78 (invention)	12.5	100
Comp. P.78 (invention)	3.1	100
Comp. P.78 (invention)	0.8	50

Table B14 shows that compound No. P.78 according to the invention exerts a substantially better insecticidal action on *Plutella xylostella* than the compound from the state of the art. Especially at low application rates (12.5, 3.1 and 0.8 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 B15: Activity against *Heliothis virescens* (ovo-larvicide test)

Eggs (0-24 h old) are placed in 24-well microtiter plate on artificial diet and treated with test solutions by pipetting. After an incubation period of 4 days, samples are checked for egg mortality, larval mortality, and growth regulation.

Results are shown in Table B15:

Table B15: Activity Activity against *Heliothis virescens* (ovo-larvicide test):

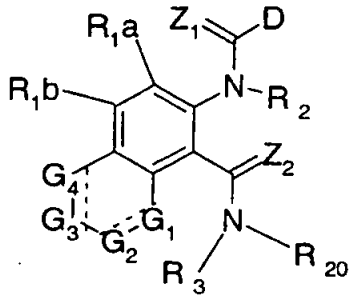
Compound:	Concentration (ppm)	Ovo-larvicidal activity (%) after 4 days
Comp. T81.3 (state of the art)	50	80
Comp. T81.3 (state of the art)	12.5	65
Comp. T81.3 (state of the art)	3.1	25

Comp. T81.3 (state of the art)	0.8	0
Comp. P.78 (invention)	50	80
Comp. P.78 (invention)	12.5	80
Comp. P.78 (invention)	3.1	50
Comp. P.78 (invention)	0.8	50

Table B15 shows that compound No. P.78 according to the invention exerts a substantially better insecticidal action on *Heliothis virescens* than the compound from the state of the art. Especially at low application rates (12.5, 3.1 and 0.8 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.

What is claimed is:

1. A compound of the formula I



(I),

wherein

G_1, G_2, G_3 and G_4 form together with the two carbon atoms to which G_1 and G_4 are attached, an aromatic ring system; wherein

G_1 is nitrogen, sulfur, oxygen, a direct bond or C-R_{5a};

G_2 is nitrogen, sulfur, oxygen, a direct bond or C-R_{5b};

G_3 is nitrogen, sulfur, oxygen, a direct bond or C-R_{5c};

G_4 is nitrogen, sulfur, oxygen, a direct bond or C-R_{5d}; with the provisos that

a) at least one substituent G represents nitrogen, sulfur or oxygen,

b) not more than 1 substituent G can at the same time form a direct bond,

c) not more than 2 substituents G can be oxygen or sulfur, and

d) 2 substituents G as oxygen and/or sulfur are separated by at least one carbon atom;

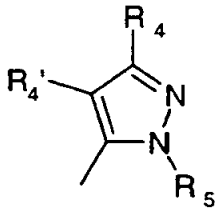
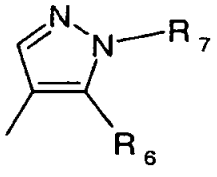
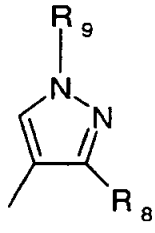
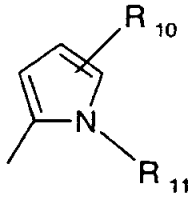
each of R_{1a}, R_{1b}, R_{5a}, R_{5b}, R_{5c}, and R_{5d} which may be the same or different, represents hydrogen, halogen, nitro, cyano, hydroxy, CHO, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_2-C_6haloalkenyl, C_2-C_6haloalkynyl, C_3-C_6halocycloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkoxy-C_1-C_4alkoxy-C_1-C_4alkyl, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4haloalkylsulfinyl, C_1-C_4haloalkylsulfonyl, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylsulfonyl-C_1-C_4alkyl, C_1-C_4alkylsulfoximino-C_1-C_4alkyl, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_4dialkylamino, C_3-C_6cycloalkylamino, C_1-C_6alkyl-C_3-C_6cycloalkylamino, C_2-C_4alkylcarbonyl, C_2-C_6alkoxycarbonyl, C_2-C_6alkylaminocarbonyl, C_3-C_6dialkylaminocarbonyl, C_2-C_6alkoxycarbonyloxy, C_2-C_6alkylaminocarbonyloxy, C_3-C_6dialkylaminocarbonyloxy, C_1-C_4alkoxyimino-C_1-C_4alkyl, C_3-C_6trialkylsilyl, phenyl, benzyl or phenoxy; or phenyl, benzyl or phenoxy mono-, di- or trisubstituted by halogen, cyano, nitro, halogen, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_2-C_6haloalkenyl, C_2-C_6haloalkynyl,

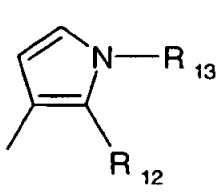
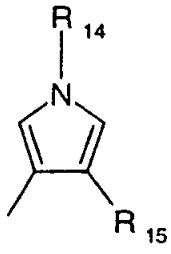
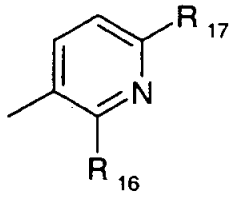
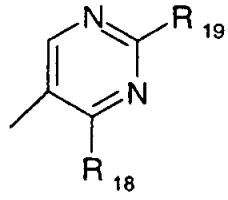
C_3-C_6halocycloalkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_4dialkylamino, C_3-C_6cycloalkylamino, C_1-C_6alkyl-C_3-C_6cycloalkylamino, C_2-C_4alkylcarbonyl, C_2-C_6alkoxycarbonyl, C_2-C_6alkylaminocarbonyl, C_3-C_6dialkylaminocarbonyl, C_2-C_6alkoxycarbonyloxy, C_2-C_6alkylaminocarbonyloxy, C_3-C_6dialkylaminocarbonyloxy or C_3-C_6trialkylsilyl;

each of R_2 and R_3, which may be the same or different, represents hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl or C_3-C_8cycloalkyl; or C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl or C_3-C_8cycloalkyl substituted by one or more substituents selected from halogen nitro, cyano, hydroxy, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_4dialkylamino, C_3-C_6cycloalkylamino and C_1-C_6alkyl-C_3-C_6cycloalkylamino;

D is 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl; or phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl mono-, di- or trisubstituted by C_1-C_6alkyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_6haloalkyl, halogen, cyano, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4haloalkylsulfinyl or C_1-C_4haloalkylsulfonyl;

or D is a group


(D1),

(D2),

(D3),

(D4),


(D5),

(D6),

(D7) or

(D8);

or D is additionally phenyl if Z_1 is sulfur;

R_4, $R_{4'}$, R_{10}, R_{17}, and R_{19} independently from each other, are hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_6haloalkyl, halogen, cyano, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_2-C_4alkoxycarbonyl, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4haloalkylsulfinyl or C_1-C_4haloalkylsulfonyl;

R_5, R_6, R_8, R_{11}, R_{12}, R_{15}, R_{16} and R_{18} independently from each other, are C_1-C_6alkyl, or C_1-C_6alkyl mono-, di- or trisubstituted by halogen, cyano, nitro, hydroxy, C_1-C_4alkoxy, C_2-C_4alkoxycarbonyl, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_4dialkylamino or C_3-C_6cycloalkylamino; or are phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl, 4-pyridyl; or are or phenyl, 2-pyridyl, 3-pyridyl or 4-pyridyl mono-, di- or trisubstituted by C_1-C_6alkyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_6haloalkyl, halogen, cyano, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4haloalkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4haloalkylsulfinyl or C_1-C_4haloalkylsulfonyl;

R_7, R_9, R_{13} and R_{14} independently from each other, are hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_1-C_6haloalkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6haloalkenyl, C_3-C_6alkenyl or C_3-C_6haloalkenyl;

R_{20} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, or C_3-C_6cycloalkyl; or is C_1-C_6alkyl, C_2-C_6 alkenyl, C_2-C_6 alkynyl or C_3-C_6 cycloalkyl substituted with one, two or three substituents selected from the group consisting of halogen, cyano, nitro, hydroxy, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylsulfoximino, C_2-C_6 alkoxycarbonyl, C_2-C_6 alkylcarbonyl, C_2-C_6trialkylsilyl, benzyl,phenoxy and

a three- to ten-membered, monocyclic or fused bicyclic ring system which may be aromatic, partially saturated or fully saturated, wherein the six-membered aromatic ring system contains at least one heteroatom selected from the group consisting of oxygen, nitro and sulfur; it being possible for said benzyl, phenoxy and three- to ten-membered, monocyclic or fused bicyclic ring system in turn to be substituted by one to three substituents independently selected from the group consisting of C_1-C_4alkyl, C_2-C_4alkenyl, C_2-C_4alkynyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_2-C_4haloalkenyl, C_2-C_4haloalkynyl, C_2-C_6halocycloalkyl, halogen, cyano, nitro, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylsulfoximino, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_6dialkylamino, C_3-C_6cycloalkylamino, C_1-C_4alkyl-C_3-C_6cycloalkylamino, C_2-C_4alkylcarbonyl, C_2-C_6alkoxycarbonyl, C_2-C_6alkylaminocarbonyl, C_2-C_8 dialkylaminocarbonyl and C_2-C_6 trialkylsilyl;

it being possible for said three- to ten-membered, monocyclic or fused bicyclic ring system to be spiro-bonded to the C_3-C_6cycloalkyl group;

or R_{20} is C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_8dialkylamino, C_2-C_6 cycloalkylamino, C_2-C_6alkoxycarbonyl or C_2-C_6alkylcarbonyl;

or R_{20} is 3-oxetanyl, 3-thietanyl, 1-oxo-3-thietanyl, 1,1-dioxo-3-thietanyl, 1-imino-1-oxo-3-thietanyl, 3-azetdinyl, each optionally substituted with one to five substituent independently selected from C_1-C_4 alkyl, C_1-C_4 haloalkyl, halogen, cyano;

each of Z_1 and Z_2, which may be the same or different, represents oxygen or sulfur;
and agronomically acceptable salts/isomers/enantiomers/tautomers/N-oxides of those compounds.

2. A compound of formula I according to claim 1, wherein R_{20} is R_{20} is hydrogen, C_1-C_6alkyl, C_2-C_6alkenyl, C_2-C_6alkynyl, or C_3-C_6cycloalkyl; or is C_1-C_6alkyl, C_2-C_6 alkenyl, C_2-C_6 alkynyl or C_3-C_6 cycloalkyl substituted with one, two or three substituents selected from the group consisting of halogen, cyano, nitro, hydroxy, C_1-C_4alkyl, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylsulfoximino, C_2-C_6 alkoxycarbonyl, C_2-C_6 alkylcarbonyl, C_2-C_6trialkylsilyl, benzyl,phenoxy and
a three- to ten-membered, monocyclic or fused bicyclic ring system which may be aromatic, partially saturated or fully saturated, wherein the six-membered aromatic ring system contains at least one heteroatom selected from the group consisting of oxygen, nitro and sulfur; it being possible for said benzyl, phenoxy and three- to ten-membered, monocyclic or fused bicyclic ring system in turn to be substituted by one to three substituents independently selected from the group consisting of C_1-C_4alkyl, C_2-C_4alkenyl, C_2-C_4alkynyl, C_3-C_6cycloalkyl, C_1-C_4haloalkyl, C_2-C_4haloalkenyl, C_2-C_4haloalkynyl, C_2-C_6halocycloalkyl, halogen, cyano, nitro, C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4haloalkoxy, C_1-C_4alkylthio, C_1-C_4alkylsulfinyl, C_1-C_4alkylsulfonyl, C_1-C_4alkylsulfoximino, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_6dialkylamino, C_3-C_6cycloalkylamino, C_1-C_4alkyl-C_3-C_6cycloalkylamino, C_2-C_4alkylcarbonyl, C_2-C_6alkoxycarbonyl, C_2-C_6alkylaminocarbonyl, C_2-C_8 dialkylaminocarbonyl and C_2-C_6 trialkylsilyl;
it being possible for said three- to ten-membered, monocyclic or fused bicyclic ring system to be spiro-bonded to the C_3-C_6cycloalkyl group;
or R_{20} is C_1-C_4alkoxy, C_1-C_4alkylamino, C_2-C_8dialkylamino, C_2-C_6 cycloalkylamino, C_2-C_6alkoxycarbonyl or C_2-C_6alkylcarbonyl.

3. A pesticidal composition, which comprises at least one compound according to claim 1 of the formula I or, where appropriate, a tautomer thereof, in each case in free form or in agrochemically utilizable salt form, as active ingredient and at least one auxiliary.

4. A composition according to claim 3 for controlling insects or representatives of the order Acarina.

5. A method for controlling pests, which comprises applying a composition according to claim 3 to the pests or their environment.

6. A method according to claim 5 for controlling insects or representatives of the order Acarina.

7. A method according to claim 4 for the protection of plant propagation material from the attack by pests, which comprises treating the propagation material or the site, where the propagation material is planted.

8. Plant propagation material treated in accordance with the method described in claim 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/001283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D401/14 C07D409/14 C07D413/14 C07D417/14 A01N43/00

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, 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 2005/085234 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH]; HUGHES DAVE [GB]; PEACE JAMES EDWARD) 15 September 2005 (2005-09-15) cited in the application the whole document, in particular compound T81.3 on page 67	1,3,5,8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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 May 2007	05/06/2007

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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	MATES VALDIVIELSO, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/001283

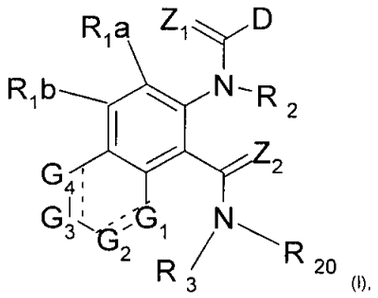
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005085234 A	15-09-2005	AR 048669 A1	17-05-2006
		AU 2005219545 A1	15-09-2005
		CA 2556387 A1	15-09-2005
		EP 1737844 A2	03-01-2007
		KR 20060126584 A	07-12-2006

PESTICIDAS QUE CONTIENEN UNA ESTRUCTURA DE BISAMIDA BICICLICA

La presente invención se refiere a derivados bicíclicos de bisamida, a procesos para su preparación, a composiciones que comprenden esos compuestos y a su uso para controlar insectos o representantes del orden de los ácaros.

Los derivados de bisamida con acción insecticida son conocidos y se describen, por ejemplo, en los documentos US 2003/0229050 y WO 2005/085234.

Ahora se hallaron nuevos derivados bicíclicos de bisamida con propiedades pesticidas. Conforme a ello, la presente invención se refiere a compuestos de la fórmula I



(I),

donde

G_1, G_2, G_3 y G_4 forman, junto con los dos átomos de carbono a los que G_1 y G_4 están unidos, un sistema de anillos aromáticos; donde

G_1 es nitrógeno, azufre, oxígeno, un enlace directo o C-R_{5a};

G_2 es nitrógeno, azufre, oxígeno, un enlace directo o C-R_{5b};

G_3 es nitrógeno, azufre, oxígeno, un enlace directo o C-R_{5c};

G_4 es nitrógeno, azufre, oxígeno, un enlace directo o C-R_{5d}; con la condición de que

a) al menos un sustituyente G represente nitrógeno, azufre u oxígeno,

b) no más de 1 sustituyente G pueda formar al mismo tiempo un enlace directo,

c) no más de 2 sustituyentes G puedan ser oxígeno o azufre, y

d) 2 sustituyentes G como oxígeno y/o azufre se separen por al menos un átomo de carbono;

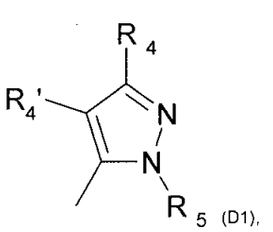
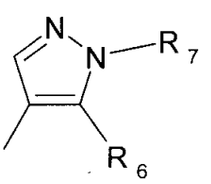
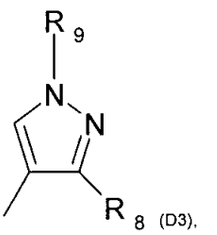
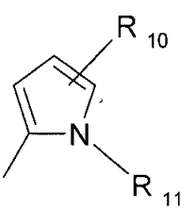
cada uno de R_{1a}, R_{1b}, R_{5a}, R_{5b}, R_{5c} y R_{5d} que pueden ser iguales o diferentes, representa hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, hidroxi, CHO, alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_6, haloalquenilo C_2-C_6, haloalquinilo C_2-C_6, halocicloalquilo C_3-C_6, alcoxi C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4-alcoxi C_1-C_4-alquilo C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-sulfinilo, haloalquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-sulfinilo,

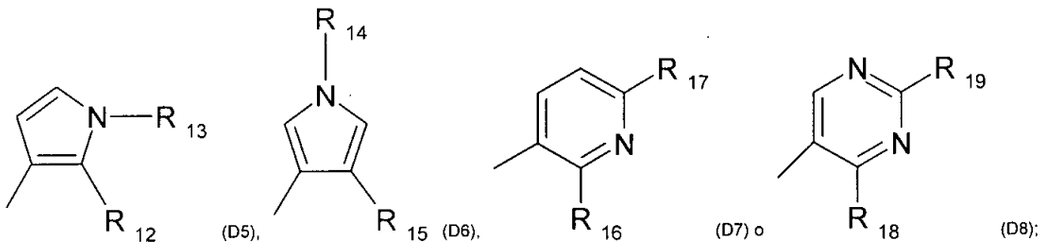
alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-sulfonil-alquilo C_1-C_4, alquil C_1-C_4-sulfoximino-alquilo C_1-C_4, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_4-amino, cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_1-C_6-cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_2-C_4-carbonilo, alcoxi C_2-C_6-carbonilo, alquil C_2-C_6-aminocarbonilo, dialquil C_3-C_6-aminocarbonilo, alcoxi C_2-C_6-carboniloxi, alquil C_2-C_6-aminocarboniloxi, dialquil C_3-C_6-aminocarboniloxi, alcoxi C_1-C_4-imino-alquilo C_1-C_4, trialquil C_3-C_6-sililo, fenilo, bencilo o fenoxi; o fenilo, bencilo o fenoxi mono-, di- o trisustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_6, haloalquenilo C_2-C_6, haloalquinilo C_2-C_6, halocicloalquilo C_3-C_6, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_4-amino, cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_1-C_6-cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_2-C_4-carbonilo, alcoxi C_2-C_6-carbonilo, alquil C_2-C_6-aminocarbonilo, dialquil C_3-C_6-aminocarbonilo, alcoxi C_2-C_6-carboniloxi, alquil C_2-C_6-aminocarboniloxi, dialquil C_3-C_6-aminocarboniloxi o trialquil C_3-C_6-sililo;

cada uno de R_2 y R_3, que pueden ser iguales o diferentes, representa hidrógeno, alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6 o cicloalquilo C_3-C_8; o alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6 o cicloalquilo C_3-C_8 sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, nitro, ciano, hidroxi, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_4-amino, cicloalquil C_3-C_6-amino y alquil C_1-C_6-cicloalquil C_3-C_6-amino;

D es 2-piridilo, 3-piridilo o 4-piridilo; o fenilo, 2-piridilo, 3-piridilo o 4-piridilo mono-, di- o trisustituido con alquilo C_1-C_6, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_6, halógeno, ciano, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, haloalquil C_1-C_4-sulfinilo o haloalquil C_1-C_4-sulfonilo;

o D es un grupo


(D1),

(D2),

(D3),

(D4),



o D es adicionalmente fenilo si Z_1 es azufre;

R_4, R_4', R_{10}, R_{17} y R_{19} son, de modo independiente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_6, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_6, halógeno, ciano, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alcoxi C_2-C_4-carbonilo, alquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, haloalquil C_1-C_4-sulfinilo o haloalquil C_1-C_4-sulfonilo;

R_5, R_6, R_8, R_{11}, R_{12}, R_{15}, R_{16} y R_{18} son, de modo independiente entre sí, alquilo C_1-C_6, o alquilo C_1-C_6 mono-, di- o trisustituido con halógeno, ciano, nitro, hidroxi, alcoxi C_1-C_4, alcoxi C_2-C_4-carbonilo, alquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_4-amino o cicloalquil C_3-C_6-amino; o son fenilo, 2-piridilo, 3-piridilo, 4-piridilo; o son fenilo, 2-piridilo, 3-piridilo o 4-piridilo mono-, di- o trisustituido con alquilo C_1-C_6, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_6, halógeno, ciano, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, haloalquil C_1-C_4-sulfinilo o haloalquil C_1-C_4-sulfonilo;

R_7, R_9, R_{13} y R_{14} son, de modo independiente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, haloalquenilo C_2-C_6, alquenilo C_3-C_6 o haloalquenilo C_3-C_6;

R_{20} es hidrógeno, alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6 o cicloalquilo C_3-C_6; o es alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6 o cicloalquilo C_3-C_6 sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados del grupo formado por halógeno, ciano, nitro, hidroxi, alquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-sulfoximino, alcoxi C_2-C_6-carbonilo, alquil C_2-C_6-carbonilo, trialquil C_2-C_6-sililo, bencilo, fenoxi y un sistema de anillos monocíclicos o bicíclicos fusionados de 3 a 10 miembros que puede ser aromático, parcialmente saturado o completamente saturado, donde el sistema de anillos aromáticos de 6 miembros contiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo formado por oxígeno, nitro y azufre; donde es posible que dicho bencilo, fenoxi y sistema de

anillos monocíclicos o bicíclicos fusionados de 3 a 10 miembros esté sustituido, a su vez, con uno a tres sustituyentes seleccionados, de modo independiente, del grupo formado por alquilo C_1-C_4, alquenilo C_2-C_4, alquinilo C_2-C_4, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_4, haloalquenilo C_2-C_4, haloalquinilo C_2-C_4, halocicloalquilo C_2-C_6, halógeno, ciano, nitro, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-sulfoximino, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_6-amino, cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_1-C_4-cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_2-C_4-carbonilo, alcoxi C_2-C_6-carbonilo, alquil C_2-C_6-aminocarbonilo, dialquil C_2-C_8-aminocarbonilo y trialquil C_2-C_6-sililo;

donde es posible que dicho sistema de anillos monocíclicos o bicíclicos fusionados de 3 a 10 miembros esté unido de forma espiro con el grupo cicloalquilo C_3-C_6;

o R_{20} es alcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_8-amino, cicloalquil C_2-C_6-amino, alcoxi C_2-C_6-carbonilo o alquil C_2-C_6-carbonilo;

o R_{20} es 3-oxetanilo, 3-tietanilo, 1-oxo-3-tietanilo, 1,1-dioxo-3-tietanilo, 1-imino-1-oxo-3-tietanilo, 3-azetdinilo, cada uno opcionalmente sustituido con uno a cinco sustituyentes seleccionados, de modo independiente, de alquilo C_1-C_4, haloalquilo C_1-C_4, halógeno, ciano; cada uno de Z_1 y Z_2, que pueden ser iguales o diferentes, representa oxígeno o azufre;

y sales/isómeros/enantiómeros/tautómeros/N-óxidos de esos compuestos aceptables en agronomía.

Los compuestos I que tienen al menos un centro básico pueden formar, por ejemplo, sales por adición de ácidos, por ejemplo, con ácidos inorgánicos fuertes tales como ácidos minerales, por ejemplo, ácido perclórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido nitroso, un ácido fosforoso o un ácido hidrohálico, con ácidos carboxílicos orgánicos fuertes tales como ácidos alcancarboxílicos C_1-C_4 que pueden no estar sustituidos o que pueden estar sustituidos, por ejemplo, con halógeno, por ejemplo, ácido acético, tales como ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido ftálico, tales como ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ascórbico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico, o tales como ácido benzoico, o con ácidos sulfónicos orgánicos tales como ácidos alcan C_1-C_4- o arilsulfónicos que no están sustituidos o que están sustituidos, por ejemplo, con halógeno, por ejemplo, ácido metan- o p-toluensulfónico. Los compuestos I que tienen al menos un grupo ácido pueden formar, por

ejemplo, sales con bases, por ejemplo, sales minerales tales como sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, sales de sodio, potasio o magnesio, o sales con amoníaco o una amina orgánica, tales como morfolina, piperidina, pirrolidina, una mono-, di- o tri-alquil inferior-amina, por ejemplo, etil-, dietil-, trietil- o dimetilpropilamina, o una mono-, di- o trihidroxi-alquil inferior-amina, por ejemplo, mono-, di- o trietanolamina. De ser apropiado, también se pueden formar las sales internas correspondientes. Se prefieren dentro del alcance de la invención las sales agroquímicamente aceptables; sin embargo, la invención también comprende las sales que tienen desventajas para el uso agroquímico, por ejemplo, las sales que son tóxicas para las abejas o los peces y que se emplean, por ejemplo, para el aislamiento o la purificación de compuestos libres I o sus sales agroquímicamente utilizables. Debido a la estrecha relación entre los compuestos I en forma libre y en forma de sus sales, a los fines de la invención los compuestos libres I o sus sales mencionadas más adelante y más abajo respectivamente incluyen, de ser apropiado, las correspondientes sales o los compuestos libres I. Lo mismo se aplica análogamente a tautómeros de los compuestos I y sus sales. En general, en cada caso se prefiere la forma libre.

Los grupos alquilo que aparecen en las definiciones de los sustituyentes pueden ser de cadena lineal o ramificada y son, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, ter-butilo, pentilo y hexilo y sus isómeros ramificados. Los radicales alcoxi, alquenilo y alquinilo se derivan de los radicales alquilo mencionados. Los grupos alquenilo y alquinilo pueden ser mono- o poliinsaturados.

Halógeno es, en general, flúor, cloro, bromo o yodo. Esto también se aplica, de modo correspondiente, a halógeno en combinación con otros significados, tales como haloalquilo o halofenilo.

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

Los grupos haloalquenilo apropiados son grupos alquenilo que están mono- o polisustituidos con halógeno, donde halógeno es flúor, cloro, bromo y yodo y en particular flúor

y cloro, por ejemplo, 2,2-difluoro-1-metilvinilo, 3-fluoropropenilo, 3-cloropropenilo, 3-bromopropenilo, 2,3,3-trifluoropropenilo, 2,3,3-tricloropropenilo y 4,4,4-trifluorobut-2-en-1-ilo. Entre los grupos alquenilo C_3-C_{20} que están mono-, di- o trisustituidos con halógeno, se da preferencia a los que tienen una longitud de cadena de 3 a 5 átomos de carbono.

Los grupos haloalquinilo apropiados, por ejemplo, grupos alquinilo que están mono- o polisustituidos con halógeno, donde el halógeno es bromo, yodo y en particular flúor y cloro, por ejemplo, 3-fluoropropinilo, 3-cloropropinilo, 3-bromopropinilo, 3,3,3-trifluoropropinilo y 4,4,4-trifluorobut-2-in-1-ilo. Entre los grupos alquinilo que están mono- o polisustituidos con halógeno, se da preferencia a los que tienen una longitud de cadena de 3 a 5 átomos de carbono.

Los grupos alcoxi tienen preferentemente una longitud de cadena preferida de 1 a 6 átomos de carbono. Alcoxi es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, i-propoxi, n-butoxi, isobutoxi, sec-butoxi y ter-butoxi y también los radicales isoméricos pentiloxi y hexiloxi; con preferencia metoxi y etoxi.

Alcoxicarbonilo es, por ejemplo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, n-butoxicarbonilo, isobutoxicarbonilo, sec-butoxicarbonilo o ter-butoxicarbonilo; con preferencia, metoxicarbonilo o etoxicarbonilo. Los grupos haloalcoxi tienen, con preferencia, una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Haloalcoxi es, por ejemplo, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 1,1,2,2-tetrafluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 2,2-difluoroetoxi y 2,2,2-tricloroetoxi; con preferencia, difluorometoxi, 2-cloroetoxi y trifluorometoxi. Los grupos alquiltio tienen, con preferencia, una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono. Alquiltio es, por ejemplo, metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, sec-butiltio o ter-butiltio, con preferencia, metiltio y etiltio. Alquilsulfinilo es, por ejemplo, metilsulfinilo, etilsulfinilo, propilsulfinilo, isopropilsulfinilo, n-butilsulfinilo, isobutilsulfinilo, sec-butilsulfinilo, ter-butilsulfinilo; con preferencia, metilsulfinilo y etilsulfinilo.

Alquilsulfonilo es, por ejemplo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, propilsulfonilo, isopropilsulfonilo, n-butilsulfonilo, isobutilsulfonilo, sec-butilsulfonilo o ter-butilsulfonilo; con preferencia, metilsulfonilo o etilsulfonilo.

Alquilamino es, por ejemplo, metilamino, etilamino, n-propilamino, isopropilamino o las butilaminas isoméricas. Dialquilamino es, por ejemplo, dimetilamino, metiletilamino, dietilamino,

n-propilmetilamino, dibutilamino y diisopropilamino. Se da preferencia a los grupos alquilamino que tienen una longitud de cadena de 1 a 4 átomos de carbono.

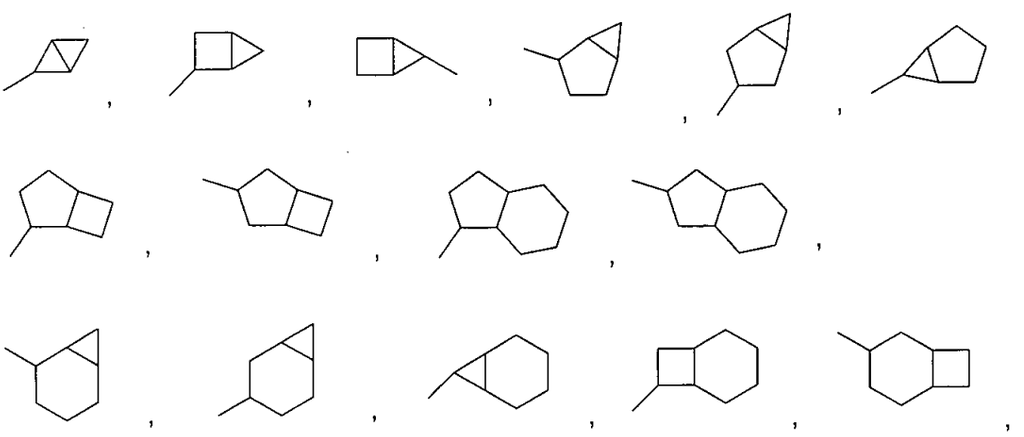
Los grupos alcoxialquilo tienen, con preferencia, una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono.

Alcoxialquilo es, por ejemplo, metoximetilo, metoxietilo, etoximetilo, etoxietilo, n-propoximetilo, n-propoxietilo, isopropoximetilo o isopropoxietilo.

Los grupos alquiltioalquilo tienen, con preferencia, de 1 a 8 átomos de carbono. Alquiltioalquilo es, por ejemplo, metiltiometilo, metiltioetilo, etiltiometilo, etiltioetilo, n-propiltiometilo, n-propiltioetilo, isopropiltiometilo, isopropiltioetilo, butiltiometilo, butiltioetilo o butiltiobutilo.

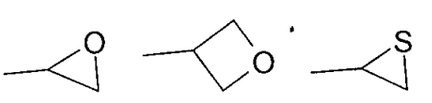
Los grupos cicloalquilo tienen, con preferencia, de 3 a 6 átomos de carbono del anillo, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. El fenilo, también como parte de un sustituyente como fenoxi, bencilo, benciloxi, benzoílo, feniltio, fenilalquilo, fenoxialquilo, puede estar sustituido. En este caso, los sustituyentes pueden estar en posición orto, meta y/o para. Las posiciones preferidas de sustituyentes son las posiciones orto y para respecto del punto de unión del anillo.

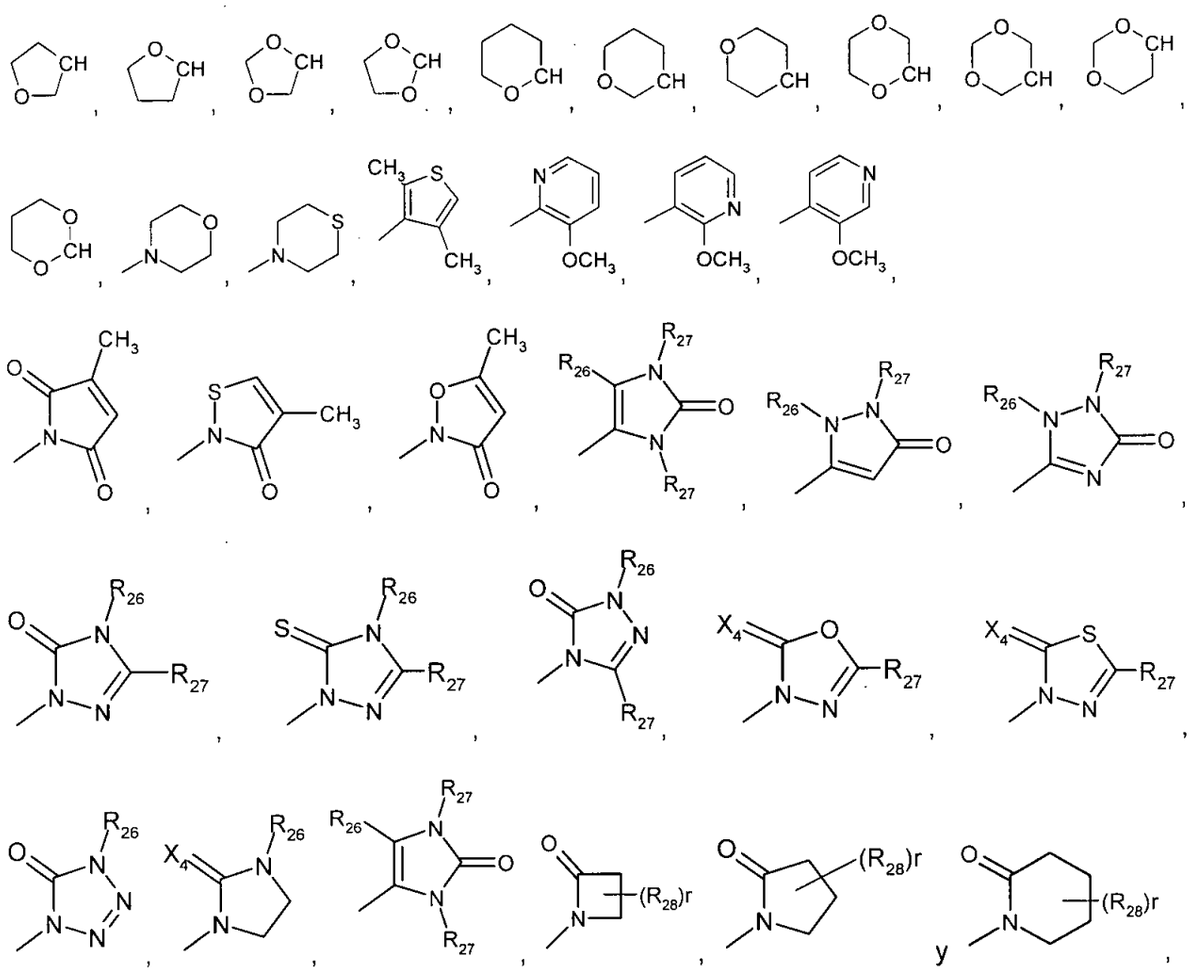
De acuerdo con la presente invención, un sistema de anillos monocíclicos o bicíclicos fusionados de 3 a 10 miembros que puede ser aromático, parcialmente saturado o completamente saturado está seleccionado, según la cantidad de miembros del anillo, por ejemplo, del grupo formado por



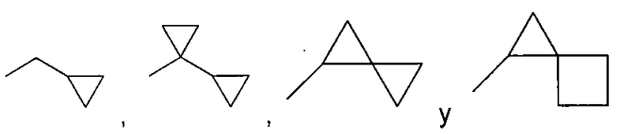
ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, donde dichos grupos cicloalquilo, a su vez, pueden estar, con preferencia, no sustituidos o sustituidos con alquilo C_1-C_6 o halógeno, o es

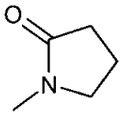
naftilo o los siguientes grupos heterocíclicos: pirrolilo; piridilo; pirazolilo; pirimidilo; pirazinilo; imidazolilo; tiadiazolilo; quinazolinilo; furilo; oxadiazolilo; indolizinilo; piranilo; isobenzofuranilo; tienilo; naftiridinilo; (1-metil-1H-pirazol-3-il)-; (1-etil-1H-pirazol-3-il)-; (1-propil-1H-pirazol-3-il)-; (1H-pirazol-3-il)-; (1,5-dimetil-1H-pirazol-3-il)-; (4-cloro-1-metil-1H-pirazol-3-il)-; (1H-pirazol-1-il)-; (3-metil-1H-pirazol-1-il)-; (3,5-dimetil-1H-pirazol-1-il)-; (3-isoxazolil)-; (5-metil-3-isoxazolil)-; (3-metil-5-isoxazolil)-; (5-isoxazolil)-; (1H-pirrol-2-il)-; (1-metil-1H-pirrol-2-il)-; (1H-pirrol-1-il)-; (1-metil-1H-pirrol-3-il)-; (2-furanil)-; (5-metil-2-furanil)-; (3-furanil)-; (5-metil-2-tienil)-; (2-tienil)-; (3-tienil)-; (1-metil-1H-imidazol-2-il)-; (1H-imidazol-2-il)-; (1-metil-1H- imidazol-4-il)-; (1- metil-1H-imidazol-5-il)-; (4-metil-2-oxazolil)-; (5-metil-2-oxazolil)-; (2-oxazolil)-; (2-metil-5-oxazolil)-; (2-metil-4-oxazolil)-; (4-metil-2-tiazolil)-; (5-metil-2-tiazolil)-; (2-tiazolil)-; (2-metil-5-tiazolil)-; (2-metil-4-tiazolil)-; (3-metil-4-isotiazolil)-; (3-metil-5-isotiazolil)-; (5-metil-3-isotiazolil)-; (1-metil-1H-1,2,3-triazol-4-il)-; (2-metil-2H-1,2,3-triazol-4-il)-; (4-metil-2H-1,2,3-triazol-2-il)-; (1-metil-1H-1,2,4-triazol-3-il)-; (1,5-dimetil-1H-1,2,4-triazol-3-il)-; (3-metil-1H-1,2,4-triazol-1-il)-; (5-metil-1H-1,2,4-triazol-1-il)-; (4,5-dimetil-4H-1,2,4-triazol-3-il)-; (4-metil-4H-1,2,4-triazol-3-il)-; (4H-1,2,4-triazol-4-il)-; (5-metil-1,2,3-oxadiazol-4-il)-; (1,2,3-oxadiazol-4-il)-; (3-metil-1,2,4-oxadiazol-5-il)-; (5-metil-1,2,4-oxadiazol-3-il)-; (4-metil-3-furazanil)-; (3-furazanil)-; (5-metil-1,2,4-oxadiazol-2-il)-; (5-metil-1,2,3-tiadiazol-4-il)-; (1,2,3-tiadiazol-4-il)-; (3-metil-1,2,4-tiadiazol-5-il)-; (5-metil-1,2,4-tiadiazol-3-il)-; (4-metil-1,2,5-tiadiazol-3-il)-; (5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)-; (1-metil-1H-tetrazol-5-il)-; (1H-tetrazol-5-il)-; (5-metil-1H-tetrazol-1-il)-; (2-metil-2H-tetrazol-5-il)-; (2-etil-2H-tetrazol-5-il)-; (5-metil-2H-tetrazol-2-il)-; (2H-tetrazol-2-il)-; (2-piridil)-; (6-metil-2-piridil)-; (4-piridil)-; (3-piridil)-; (6-metil-3-piridazinil)-; (5-metil-3-piridazinil)-; (3-piridazinil)-; (4,6-dimetil-2-pirimidinil)-; (4-metil-2-pirimidinil)-; (2-pirimidinil)-; (2-metil-4-pirimidinil)-; (2-cloro-4-pirimidinil)-; (2,6-dimetil-4-pirimidinil)-; (4-pirimidinil)-; (2-metil-5-pirimidinil)-; (6-metil-2-pirazinil)-; (2-pirazinil)-; (4,6-dimetil-1,3,5-triazin-2-il)-; (4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-; (1,3,5-triazin-2-il)-; (4-metil-1,3,5-triazin-2-il)-; (3-metil-1,2,4-triazin-5-il)-; (3-metil-1,2,4-triazin-6-il)-;





donde cada R_{26} es metilo, cada R_{27} y cada R_{28} son, de modo independiente, hidrógeno, alquilo C_1-C_3, alcoxi C_1-C_3, alquil C_1-C_3-tio o trifluorometilo, X_4 es oxígeno o azufre y r es 1, 2, 3 ó 4.

Ejemplos de un sistema de anillos monocíclicos o bicíclicos fusionados de 3 a 10 miembros que está unido de forma espiro al grupo cicloalquilo C_3-C_6 del sustituyente R_{20} son  ;

Cuando no se indica una valencia libre en esas definiciones, por ejemplo, como en  , el sitio de unión está ubicado en el átomo de carbono rotulado "CH" o en un caso como, por ejemplo,  en el sitio de unión indicado en la izquierda abajo.

Con preferencia, Z_1 y/o Z_2 es oxígeno.

Con preferencia, R_4 es hidrógeno.

Se prefieren otros compuestos de la fórmula I, donde R_2 y/o R_3 es hidrógeno.

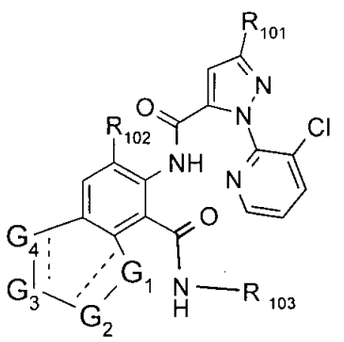
R_{20} es, con preferencia, hidrógeno, metilo, etilo, i-propilo, ter.-butilo, CH_2-C_3H_5, $C(CH_2CH_2)$-C_3H_5, $C(CH_3)_2CH_2SCH_3$, $C(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$, $C(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$,CH_2CN, $CH(CH_3)CH_3SCH_3$, $CH(CH_3)CH_3S(O)CH_3$ o $CH(CH_3)CH_3S(O)_2CH_3$, 3-metil-tietan-3-ilo, 1-oxo-3-metil-tietan-3-ilo o 1,1-dioxo-3-metil-tietan-3-ilo, en particular hidrógeno, metilo, etilo, i-propilo, ter.-butilo, CH_2-C_3H_5, $C(CH_2CH_2)$-C_3H_5, $C(CH_3)_2CH_2SCH_3$, $C(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$, $C(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$,CH_2CN, $CH(CH_3)CH_3SCH_3$, $CH(CH_3)CH_3S(O)CH_3$ o $CH(CH_3)CH_3S(O)_2CH_3$.

Se debe enfatizar también a los compuestos de la fórmula I, donde D es un grupo D_1, donde R_5 es 2-piridilo que se puede sustituir con halógeno, con preferencia, que está monosustituido con cloro en la posición 3 del anillo piridina y R_4 es halógeno, con preferencia, cloro o bromo, haloalquilo C_1-C_6, haloalcoxi C_1-C_4, con máxima preferencia, OCF_2H o 2,2,2-trifluoroetoxi, con preferencia, haloalquilo C_1-C_6, con máxima preferencia, trifluorometilo.

Se deben mencionar en especial los compuestos de la fórmula I, donde

cada uno de R_{1a}, R_{1b}, R_{5a}, R_{5b}, R_{5c} y R_{5d} que pueden ser iguales o diferentes, representa hidrógeno, halógeno, ciano, hidroxi, CHO, alquilo C_1-C_6, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_6, alcoxi C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4-alcoxi C_1-C_4-alquilo C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-sulfonil-alquilo C_1-C_4, alquil C_1-C_4-sulfoximino-alquilo C_1-C_4, dialquil C_2-C_4-amino o alcoxi C_1-C_4-imino-alquilo C_1-C_4.

Un grupo destacado de compuestos de la fórmula I está representado por la fórmula Ib



(Ib)

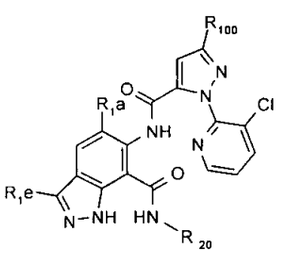
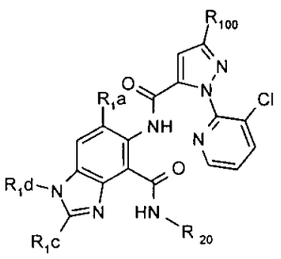
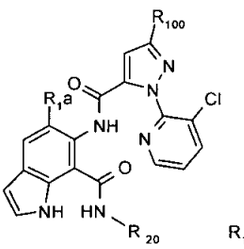
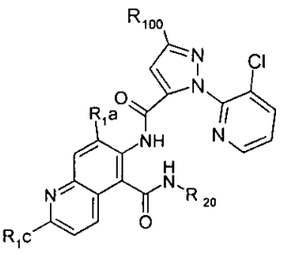
dondeG$_1$, G$_2$, G$_3$ y G$_4$ tiene el significado dado para la fórmula I anterior;

R_{101} es halógeno, haloalquilo, haloalcoxi, alcoxi, en especial difluorometilo, trifluorometilo, cloro, bromo, OCF_2H,O-CH_2-CF_3 u OCH_3, en particular halógeno, haloalquilo, haloalcoxi, en especial trifluorometilo, cloro, bromo, OCF_2H u O-CH_2-CF_3;

R_{102} es halógeno, alquilo C_1-C_6, alquinilo C_2-C_6, ciano, en especial metilo, etinilo, cloro o bromo; en particular halógeno, alquilo C_1-C_6, en especial metilo, cloro o bromo; y

R_{103} es metilo, etilo, i-propilo, ter.-butilo, CH_2-C_3H_5, $C(CH_2CH_2)$-C_3H_5, $C(CH_3)_2CH_2SCH_3$, $C(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$ o $C(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$, CH_2CN, $CH(CH_3)CH_3SCH_3$, $CH(CH_3)CH_3S(O)CH_3$ o $CH(CH_3)CH_3S(O)_2CH_3$, 3-metil-tietan-3-ilo, 1-oxo-3-metil-tietan-3-ilo o 1,1-dioxo-3-metil-tietan-3-ilo; en particular metilo, etilo, i-propilo, ter.-butilo, CH_2-C_3H_5, $C(CH_2CH_2)$-C_3H_5, $C(CH_3)_2CH_2SCH_3$, $C(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$ o $C(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$, CH_2CN, $CH(CH_3)CH_3SCH_3$, $CH(CH_3)CH_3S(O)CH_3$ o $CH(CH_3)CH_3S(O)_2CH_3$.

Los compuestos de la fórmula I de especial preferencia están representados por las siguientes fórmulas:

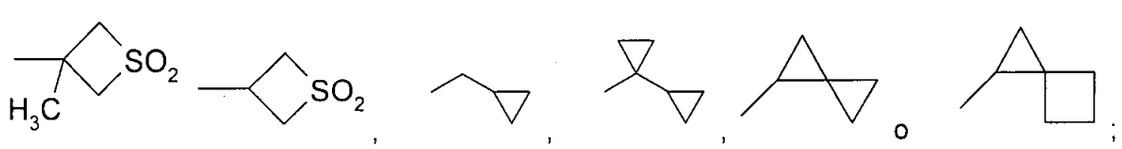





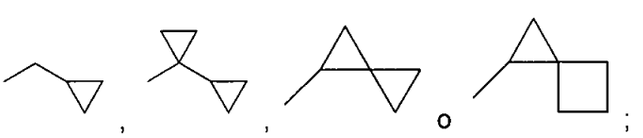
(Ic) Indazoles (Id) Benzoimidazoles (Ie) Indoles y (If) Quinolinas, en particular la fórmula (Ic);

donde

R_{1a} es con preferencia hidrógeno, alquilo C_1-C_4, alquinilo C_2-C_4, halógeno o ciano;

R_{20} es con preferencia, hidrógeno, alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-tio-alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-sulfonil-alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-sulfinil-alquilo C_1-C_6, tietan-3-ilo, tietan-3-ilo sustituido con alquilo C_1-C_4, con preferencia, 3-metil-tietan-3-ilo,



; en particular hidrógeno, alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-tio-alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-sulfonil-alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-sulfinil-alquilo C_1-C_6,  ;

R_{100} es con preferencia halógeno, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6, alcoxi C_1-C_6 o haloalcoxi C_1-C_6; en particular halógeno, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6 o haloalcoxi C_1-C_6;

R_{1c} es hidrógeno, CH_3, CH_2CH_3, OCH_3, SCH_3, Cl, O, NH_2, Br, $NHCH_3$ o $N(CH_3)_2$;

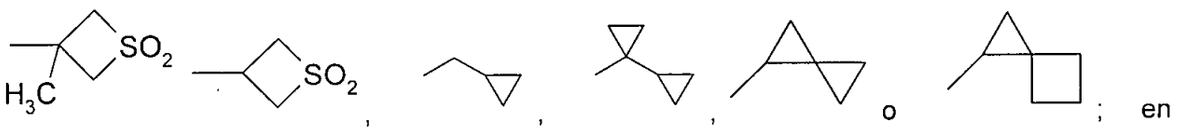
R_{1d} es hidrógeno o CH_3; en particular CH_3; y

R_{1e} es hidrógeno, halógeno o CH_3; con preferencia, hidrógeno. Otras formas de realización preferidas de la presente invención son las formas de realización E1 a E99, que se definen como compuestos de la fórmula I que están representados por una fórmula seleccionada del grupo formado por las fórmulas T1 a T99 como se describe más abajo,

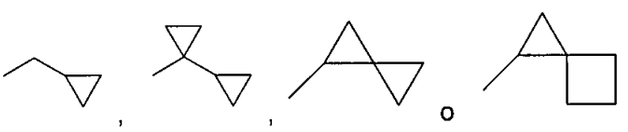
donde en las fórmulas T1 a T99

R_{1a} es, con preferencia, hidrógeno, alquilo C_1-C_4, alquinilo C_2-C_4, halógeno o ciano; en particular cloro o metilo;

R_{20} es, con preferencia, hidrógeno, alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-tio-alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-sulfonil-alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-sulfinil-alquilo C_1-C_6, tietan-3-ilo, tietan-3-ilo sustituido con alquilo C_1-C_4, con preferencia, 3-metil-tietan-3-ilo,



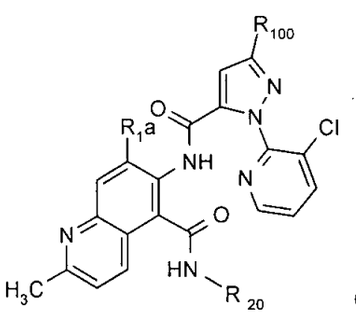
; en particular hidrógeno, alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-tio-alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-sulfonil-alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-sulfinil-alquilo C_1-C_6,



, en especial isopropilo; y

R_{100} es, con preferencia, halógeno, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6, alcoxi C_1-C_6 o haloalcoxi C_1-C_6; en particular halógeno, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6 o haloalcoxi C_1-C_6; en particular trifluorometilo, difluorometilo, metoxi, bromo, cloro o 1,1,1-trifluoroetoxi.

Por ejemplo, la forma de realización E1 está representada por los compuestos de la fórmula T1

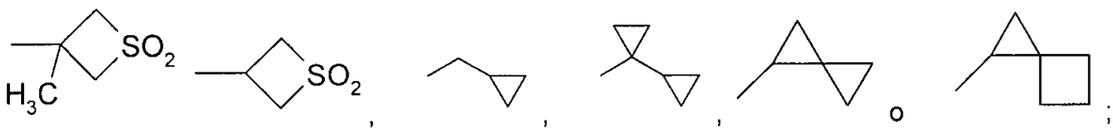


(T1),

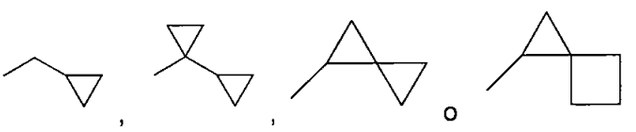
donde

R_{1a} es, con preferencia, hidrógeno, alquilo C_1-C_4, alquinilo C_2-C_4, halógeno o ciano; en particular cloro o metilo;

R_{20} es, con preferencia, hidrógeno, alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-tio-alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-sulfonil-alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-sulfinil-alquilo C_1-C_6, tietan-3-ilo, tietan-3-ilo sustituido con alquilo C_1-C_4, con preferencia, 3-metil-tietan-3-ilo,



particular hidrógeno, alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-tio-alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-sulfonil-alquilo C_1-C_6, alquil C_1-C_6-sulfinil-alquilo C_1-C_6,



especial isopropilo; y

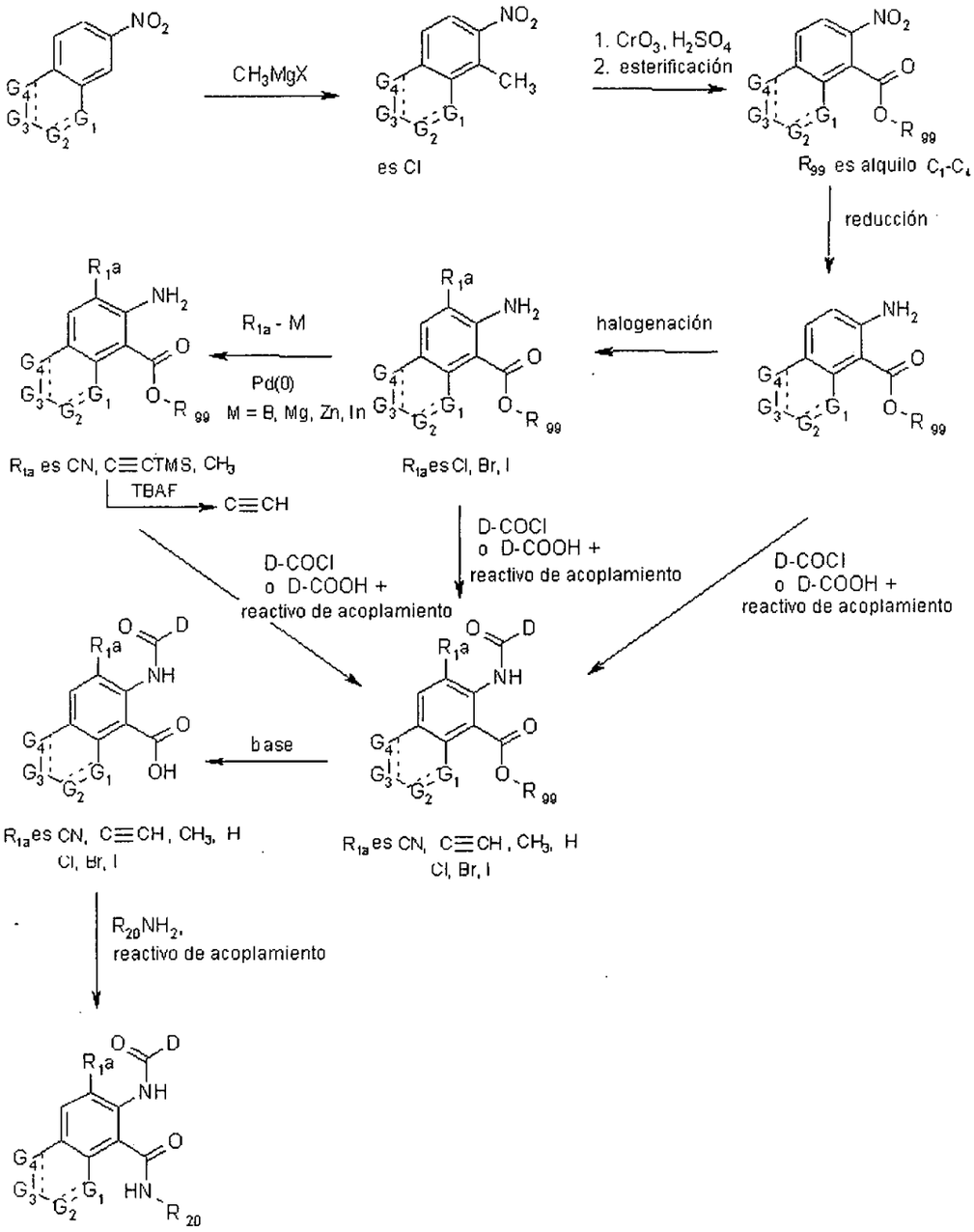
R_{100} es, con preferencia, halógeno, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6, alcoxi C_1-C_6 o haloalcoxi C_1-C_6; en particular halógeno, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6 o haloalcoxi C_1-C_6; en particular trifluorometilo, difluorometilo, metoxi, bromo, cloro o 1,1,1-trifluoroetoxi.

Las formas de realización E2 a E99 se definen de forma correspondiente.

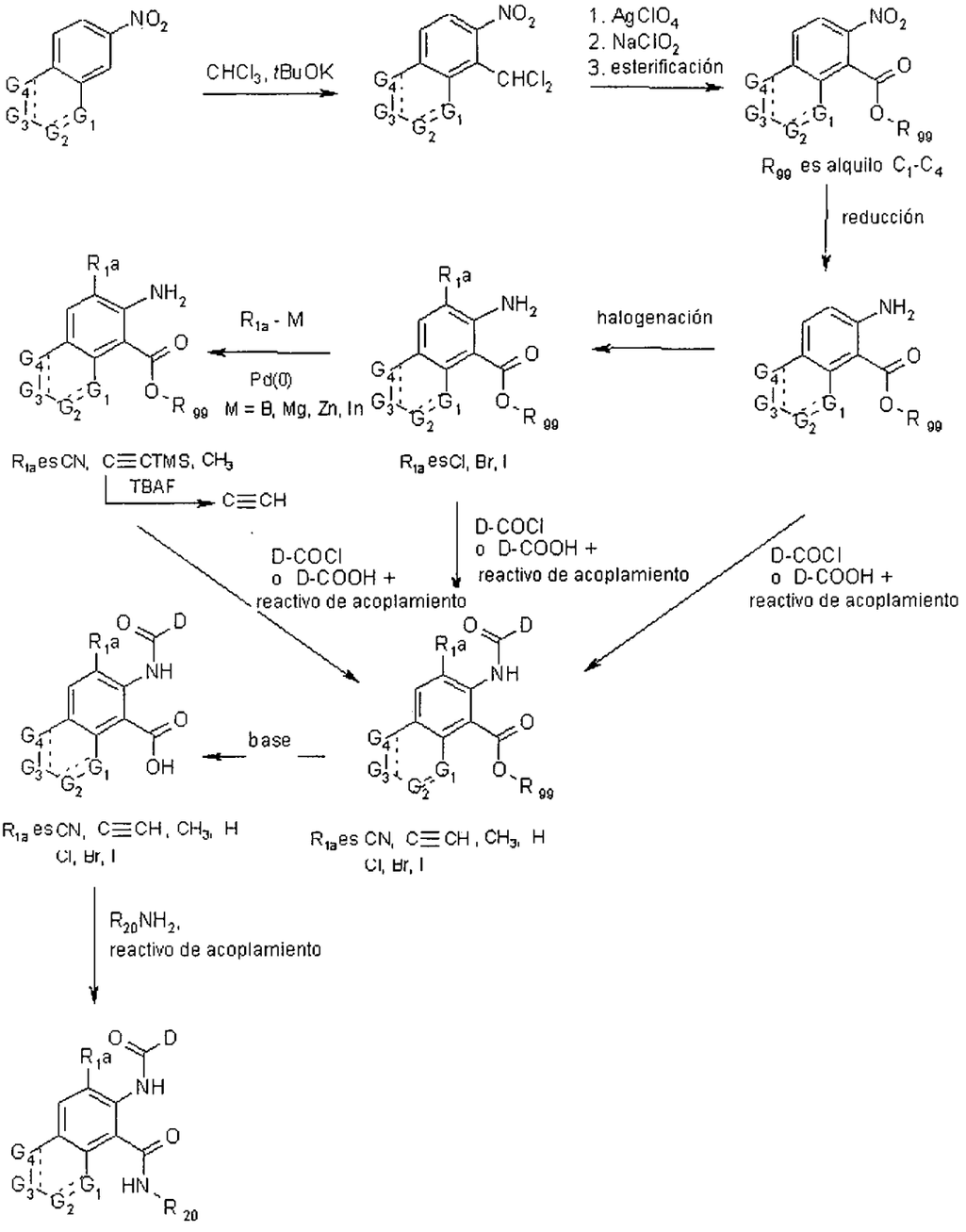
El proceso de acuerdo con la invención para preparar los compuestos de la fórmula I se lleva a cabo de forma análoga a procedimientos conocidos, por ejemplo, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos US 2003/0229050 y WO 2005/085234.

La preparación general de los compuestos de la fórmula I se ilustra en los siguientes esquemas de reacción:

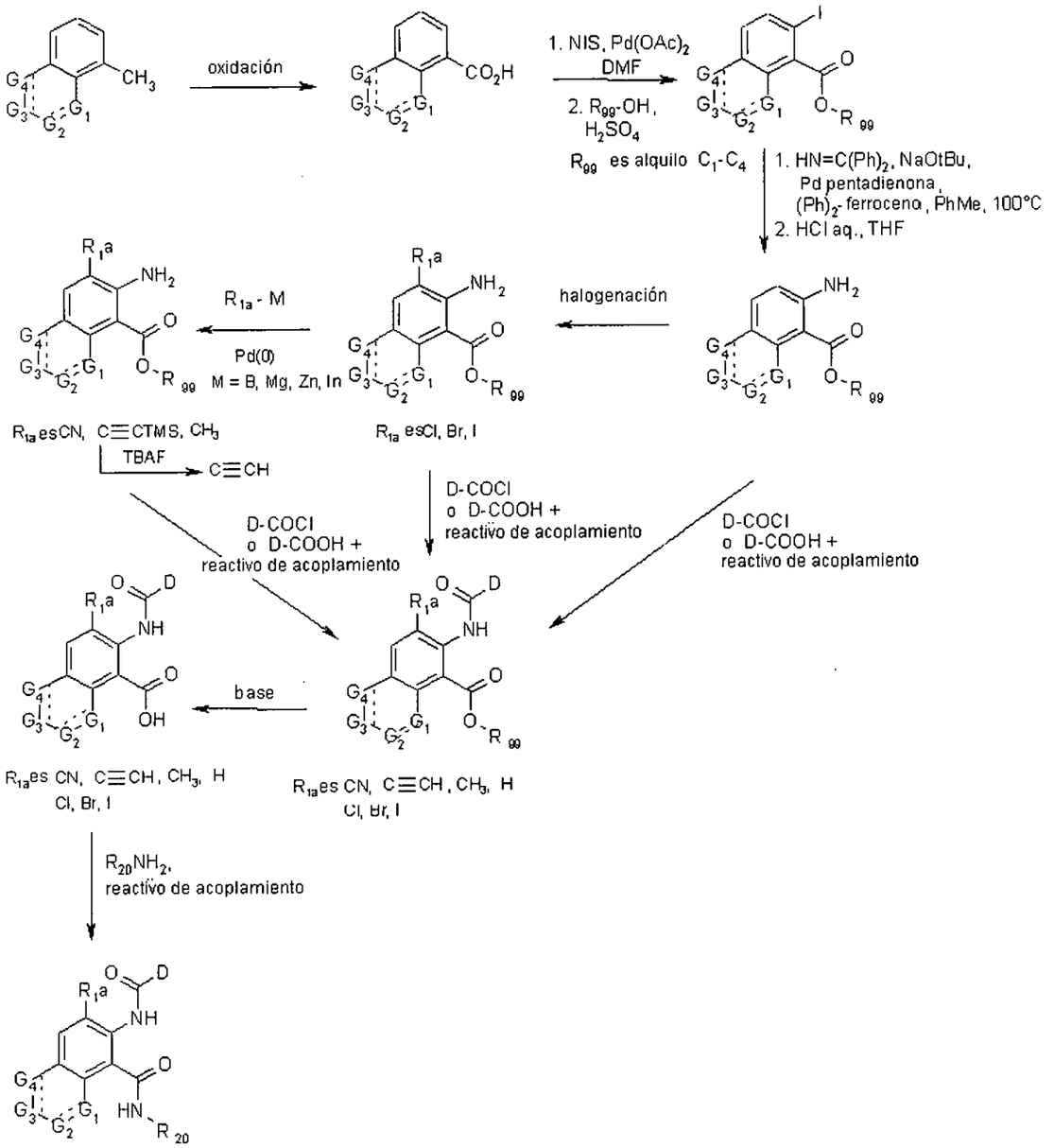
Esquema de reacción 1: Preparación de los compuestos de la fórmula I:



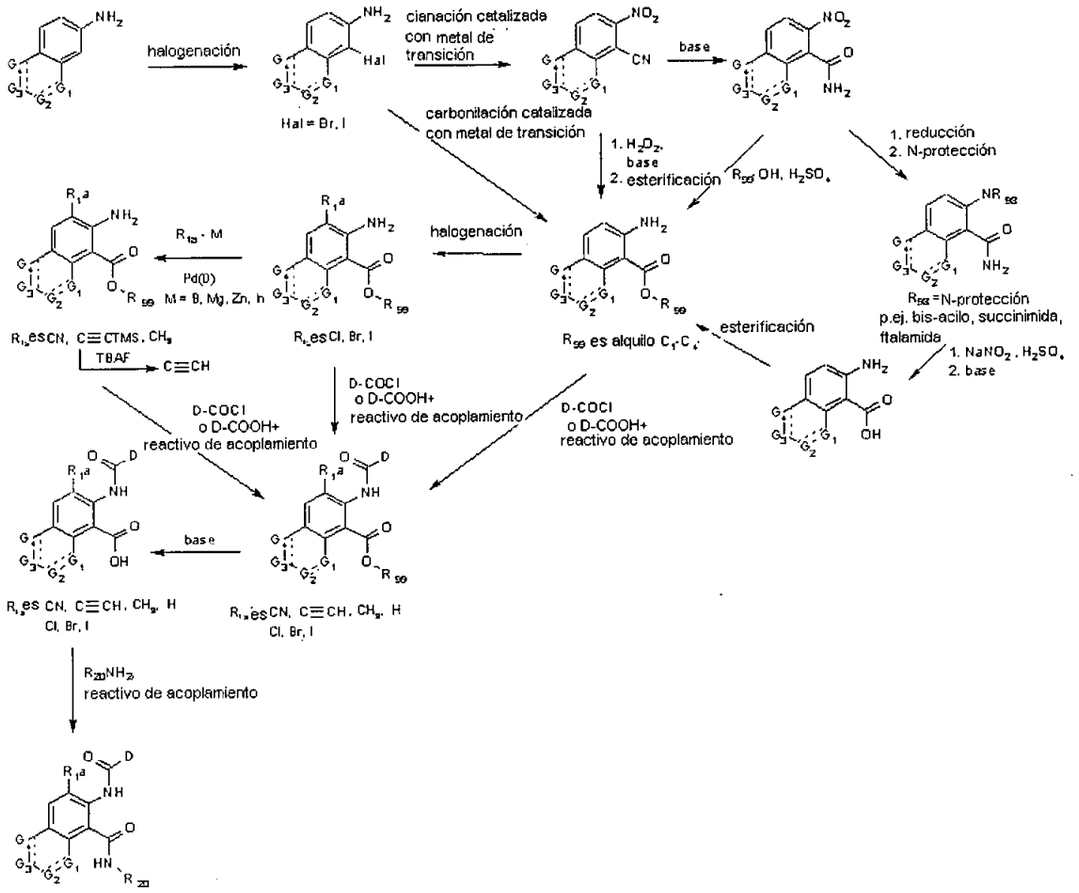
Esquema de reacción 2: Preparación de los compuestos de la fórmula I:



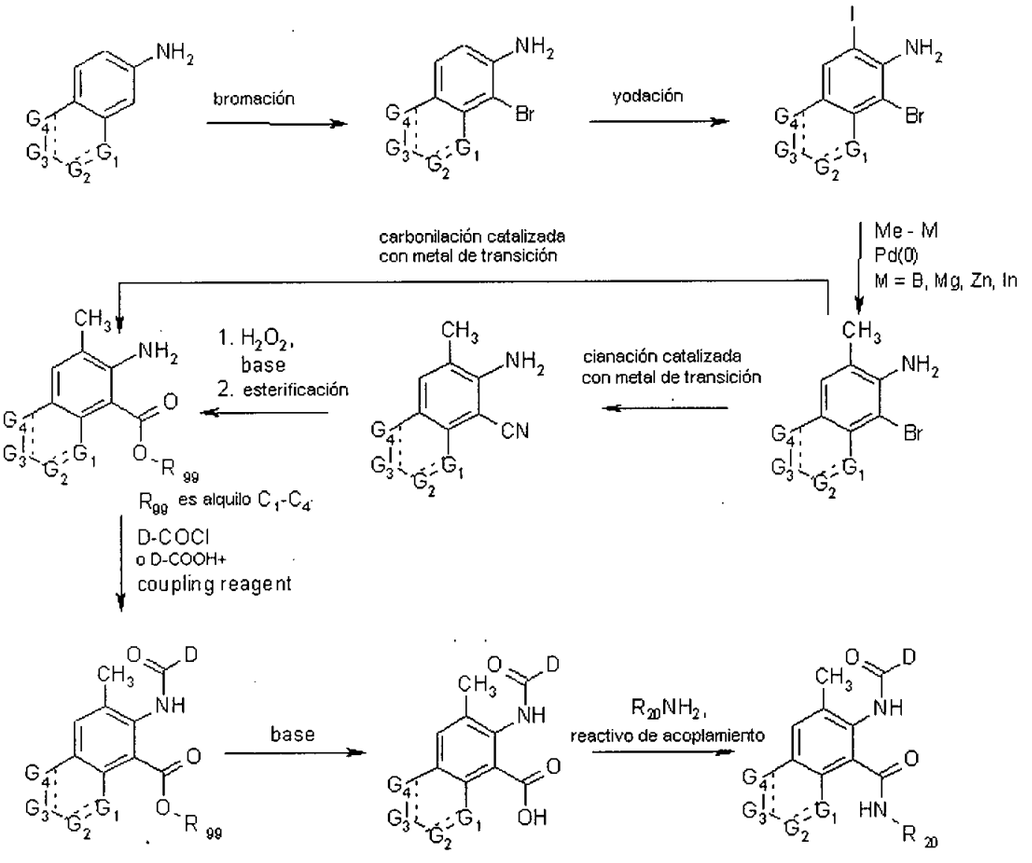
Esquema de reacción 3: Preparación de los compuestos de la fórmula I:



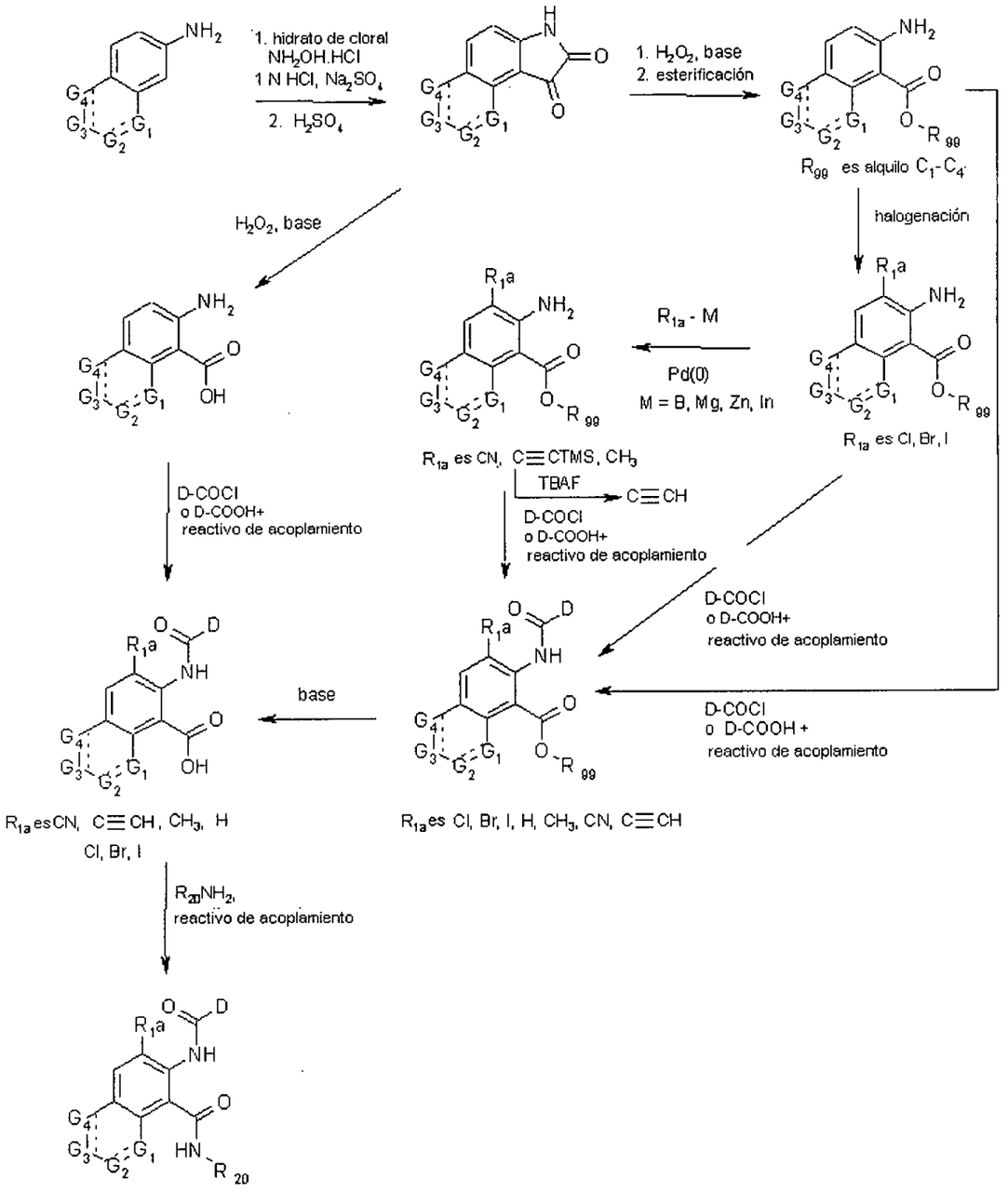
Esquema de reacción 4: Preparación de los compuestos de la fórmula I:



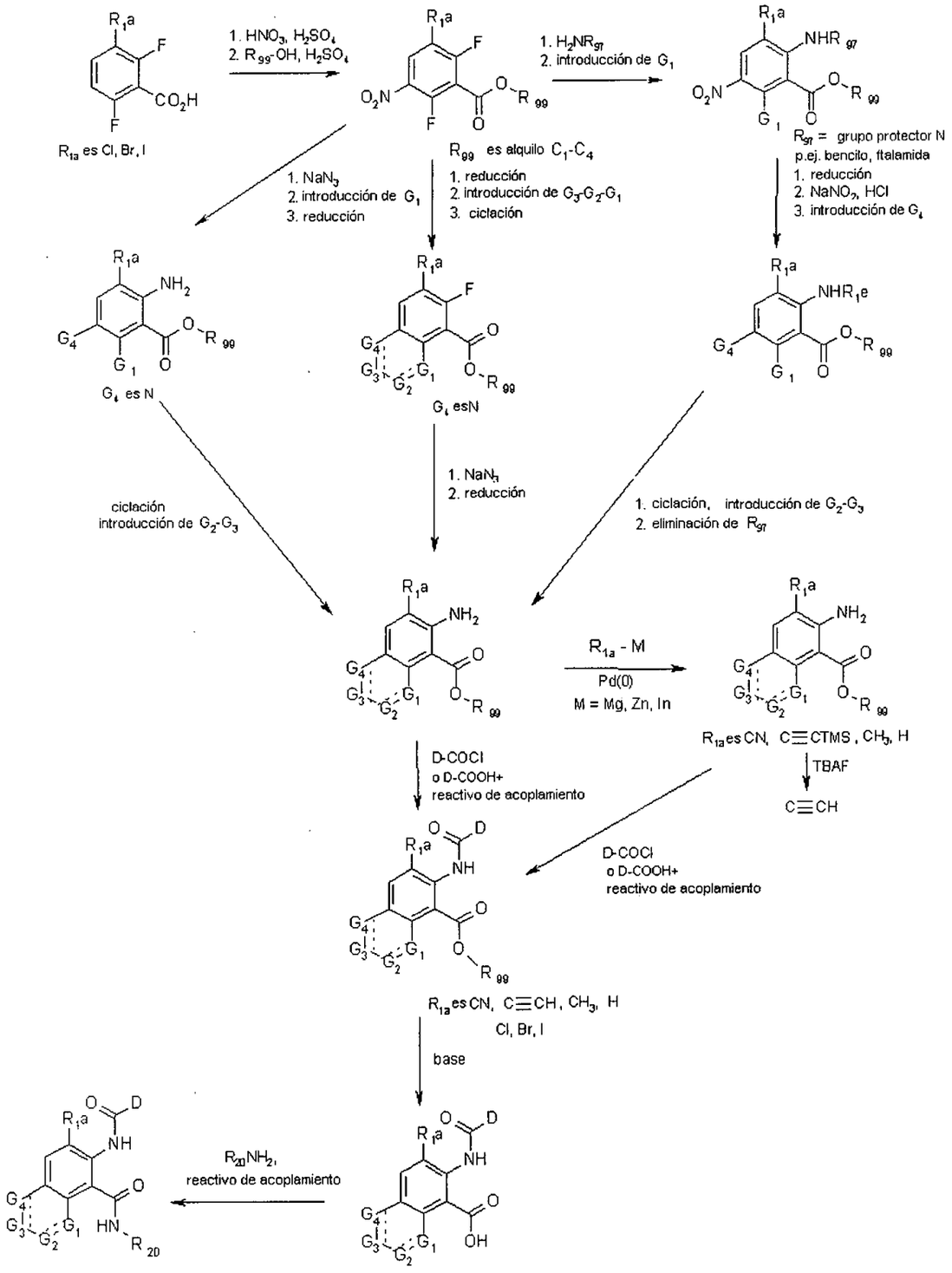
Esquema de reacción 5: Preparación de los compuestos de la fórmula I:



Esquema de reacción 6: Preparación de los compuestos de la fórmula I (for indazoles):



Esquema de reacción 7: Preparación de los compuestos de la fórmula I:



Esquema de reacción 7: Preparación de los compuestos de la fórmula I (<u>for indoles):</u>

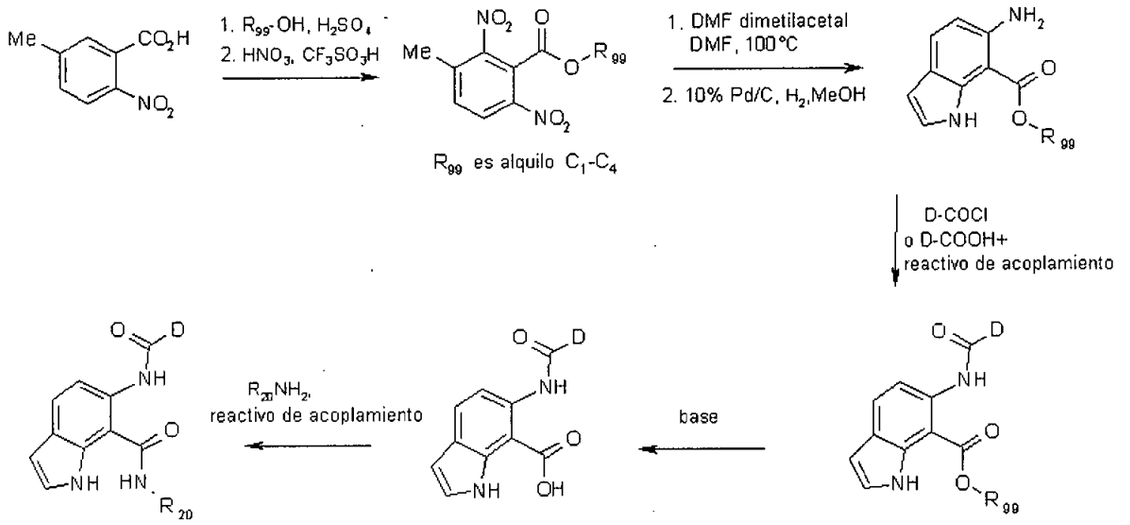
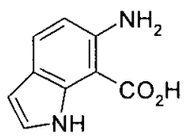
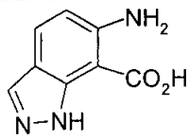
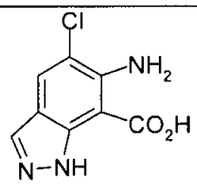
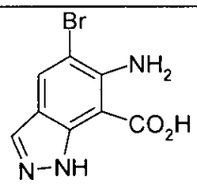
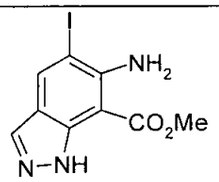
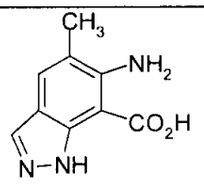
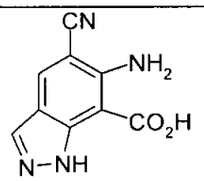
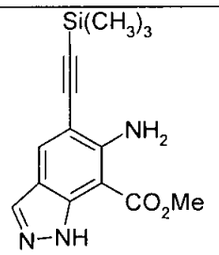
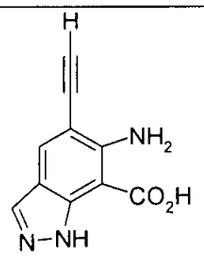
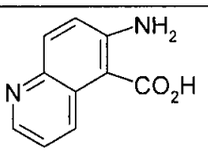
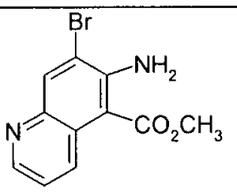
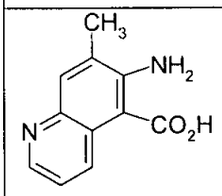
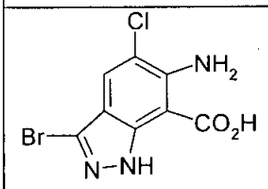
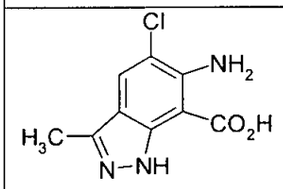
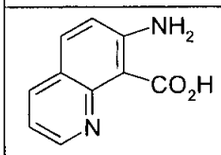
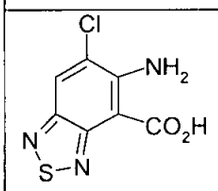
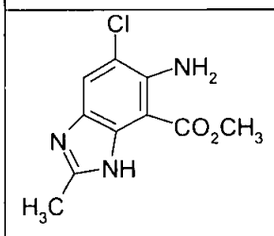
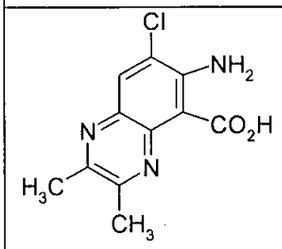
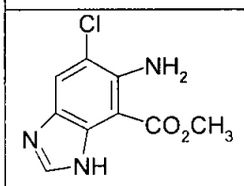


Tabla B: Intermediarios:

Ácidos antranílicos y derivados de éster metílico	MS/RMN
	^{1}H-RMN (MeOD_4, 400 MHz): 7,51 (m, 1H), 7,05 (d, 1H), 6,55 (d, 1H), 6,33 (m, 1H) ppm
	178/179 $(M+H)^+$
	212/214 $(M+H)^+$
	256/258 $(M+H)^+$

Ácidos antranílicos y derivados de éster metílico	MS/RMN
	318/319 $(M+H)^+$
	192/193 $(M+H)^+$
	203/204 $(M+H)^+$
	288/289 $(M+H)^+$
	202/203 $(M+H)^+$
	189/190 $(M+H)^+$
	280/282 $(M+H)^+$

Ácidos antranílicos y derivados de éster metílico	MS/RMN
	203/204 $(M+H)^+$
	290/292 $(M+H)^+$
	226/228 $(M+H)^+$
	189/190 $(M+H)^+$
	228/230 $(M-H)^-$
	^{1}H-RMN ($CDCl_3$, 400 MHz): 8,36 (s 1H), 7,60 (s, 1H), 4,02 (s, 3H), 3,99 (s, 3H) ppm
	274/276 $(M+Na)^+$

Ácidos antranílicos y derivados de éster metílico	MS/RMN
	226/228 $(M+H)^+$

Los compuestos de inicio e intermediarios de los esquemas de la reacción son conocidos o se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos por un experto en el arte.

Los reactivos se pueden hacer reaccionar en presencia de una base. Los ejemplos de bases adecuadas son hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, hidruros de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, amidas metales de alcalinos o metales alcalinotérreos, alcóxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, acetatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, dialquilamidas de metales alcalinos o metales alcalinotérreos o alquilsililamidas de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, alquilaminas, alquilendiaminas, cicloalquilaminas libres o N alquiladas saturadas o insaturadas, heterociclos básicos, hidróxidos de amonio y aminas carbocíclicas. Los ejemplos que se pueden mencionar son hidróxido de sodio, hidruro de sodio, amida de sodio, metóxido de sodio, acetato de sodio, carbonato de sodio, ter-butóxido de potasio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, hidruro de potasio, diisopropilamida de litio, bis(trimetilsilil)amida de potasio, hidruro de calcio, 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 reactivos se pueden hacer reaccionar entre sí como tales, es decir sin agregado de un solvente o diluyente. En la mayoría de los casos, sin embargo, es ventajoso agregar un solvente inerte o diluyente o una de sus mezclas. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de una base, también pueden actuar como solventes o diluyentes las bases empleadas en exceso, tales como trietilamina, piridina, N-metilmorfolina o N,N-dietilanilina.

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

Un compuesto I se puede convertir de manera conocida *per se* en otro compuesto I por reemplazo de uno o más sustituyentes del compuesto inicial I de la manera acostumbrada por otro sustituyente de acuerdo con la invención.

Según la elección de las condiciones de reacción y los materiales de inicio adecuados en cada caso, es posible, por ejemplo, en una reacción de un paso solo para reemplazar un sustituyente por otro sustituyente de acuerdo con la invención, o una pluralidad de sustituyentes puede ser reemplazado por otros sustituyentes de acuerdo con la invención en el mismo paso de reacción.

Las sales de los compuestos I se pueden preparar de manera conocida *per se*. En consecuencia, por ejemplo, se obtienen sales por adición de ácido de compuestos I por tratamiento con un ácido adecuado o un adecuado reactivo de intercambio iónico y las sales con bases se obtienen por tratamiento con una base adecuada o con un adecuado reactivo de intercambio iónico.

Las sales de los compuestos I se pueden convertir en la forma usual en los compuestos libres I, sales por adición de ácido, por ejemplo, por tratamiento con un adecuado compuesto básico o con un adecuado reactivo de intercambio iónico y sales con bases, por ejemplo, por tratamiento con un ácido adecuado o con un adecuado reactivo de intercambio iónico.

Las sales de los compuestos I se pueden convertir en la forma conocida *per se* en otras sales de los compuestos I, sales por adición de ácido, por ejemplo, en otras sales por adición de ácido, por ejemplo por tratamiento de una sal de ácido inorgánico tal como clorhidrato con una adecuada sal de metal tal como sodio, bario o sal de plata, de un ácido, por ejemplo con acetato de plata, en un solvente adecuado en el cual una sal inorgánica que se forma, por ejemplo cloruro de plata, es insoluble y en consecuencia se precipita de la mezcla de reacción.

Según el procedimiento o las condiciones de reacción, los compuestos I, que tienen propiedades formadoras de sales se pueden obtener en forma libre o en la forma de sales.

Los compuestos I y, cuando corresponde, sus tautómeros, en cada caso en forma libre o en forma de sal, pueden estar presentes en la forma de uno de los isómeros posibles o como una mezcla de ellos, 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, según la cantidad, la configuración absoluta y relativa de los átomos de carbono asimétricos que aparecen en la molécula y/o dependen de la configuración de dobles enlaces no aromáticos que aparecen en la molécula; la invención se refiere a los isómeros puros y también a todas las mezclas de isómeros posibles y se debe comprender en cada caso en este sentido con anterioridad y en adelante, aun cuando los detalles estereoquímicos no se mencionan específicamente en cada caso.

Las mezclas de diastereómeros o mezclas de racematos de los compuestos I, en forma libre o en forma de sal, que se pueden obtener según los materiales de inicio y procedimientos elegidos se pueden separar de la forma conocida en los diastereómeros o racematos en base a las diferencias fisicoquímicas de los componentes, por ejemplo por cristalización fraccionada, destilación y/o cromatografía.

Las mezclas de enantiómeros, tales como racematos, que se pueden obtener de manera similar se pueden resolver en las antípodas ópticas por métodos conocidos, por ejemplo por recristalización a partir de un solvente óptimamente activo, por cromatografía en adsorbentes quirales, por ejemplo cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) en acetilcelulosa, con la ayuda de microorganismos adecuados, por escisión con enzimas específicas inmovilizadas, a través de la formación de compuestos de inclusión, por ejemplo mediante éteres de corona quirales, donde solo se acompleja un enantiómero, o por conversión en sales diastereoméricas, por ejemplo al hacer reaccionar un racemato de producto final básico con un ácido ópticamente activo, tal como un ácido carboxílico, por ejemplo ácidos canfórico, tartárico o málico, o ácido sulfónico, por ejemplo ácido canforsulfónico, y separar la mezcla de diastereómero que se puede obtener de esta manera, por ejemplo por cristalización basada en sus diferentes solubilidades, para dar los diastereómeros, de donde el enantiómero deseado se puede liberar por acción de agentes adecuados, por ejemplo agentes básicos.

Se pueden obtener diastereómeros o enantiómeros puros de acuerdo con la invención no solo para separar adecuadas mezclas de isómeros, sino también por métodos generalmente conocidos de síntesis diastereoselectiva o enantioselectiva, por ejemplo al llevar a cabo el proceso de acuerdo con la invención con materiales de inicio de una estereoquímica adecuada.

Es ventajoso aislar y sintetizar en cada caso el isómero biológicamente efectivo, por ejemplo enantiómero o diastereómero, o mezcla de isómero, por ejemplo mezcla de enantiómero o mezcla de diastereómero, si cada uno de los componentes tiene diferente actividad biológica.

Los compuestos I y, cuando corresponde, sus tautómeros, en cada caso en forma libre o en forma de sal, si corresponde también se pueden obtener en la forma de hidratos y/o incluyen otros solventes, por ejemplo los usados para la cristalización de compuestos presentes en forma sólida.

Los compuestos I de acuerdo con la invención son ingredientes activos valiosos en forma preventiva y/o curativa en el campo del control de plagas, incluso con bajas tasas de aplicación, que 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 o algunas etapas de desarrollo de plagas animales normalmente sensibles, pero también resistentes, tales como insectos o representantes del orden de los ácaros. La actividad insecticida o acaricida de los ingredientes activos de acuerdo con la invención se pueden manifestar directamente, es decir en la destrucción de las plagas, que tiene lugar inmediatamente o solo después de transcurrido cierto tiempo, por ejemplo durante ecdisis, o indirectamente, por ejemplo con una tasa reducida de oviposición y/o incubación, con una buena actividad corresponde una tasa de destrucción (mortalidad) de al menos 50 a 60%.

Son ejemplos de las antes mencionadas plagas animales:

del orden *Acarina*, por ejemplo,

Acarus siro, Aceria sheldoni, Aculus sclechtendali, Amblyomma spp., *Argas* spp., *Boofilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia praetiosa, Calipitrimerus* spp., *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae, Eotetranychus carpini, Eriophyes* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Olygonychus pratensis, Ornitodoros* spp., *Panonychus* spp., *Fillocoptruta oleivora, Poliphagotarsonemus*

latus, Psoroptes spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp. y *Tetranychus* spp.;

del orden *Anoplura*, por ejemplo,

Haematopinus spp., *Linognatus* spp., *Pediculus* spp., *Pemfigus* spp. y *Filloxera* spp.;

del orden *Coleoptera*, por ejemplo,

Agriotes spp., *Antonomus* spp., *Atomaria linearis, Chaetocnema tibialis, Cosmopolites* spp., *Curculio* spp., *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., *Epilachna* spp., *Eremnus* spp., *Leptinotarsa decemLineata, Lissorhoptrus* spp., *Melolontha* spp., *Orycaefilus* spp., *Otiorhynchus* spp., *Phlyctinus* spp., *Popillia* spp., *Psilliodes* spp., *Rhizopertha* spp., *Scarabeidae, Sitofilus* spp., *Sitotroga* spp., *Tenebrio* spp., *Tribolium* spp. y *Trogoderma* spp.;

del orden *Diptera,* por ejemplo,

Aedes spp., *Antherigona soccata, Bibio hortulanus, Calliphora erytrocephala, Ceratitis* spp., *Chrysomyia* spp., *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus* spp., *Drosofila melanogaster, Fannia* spp., *Gastrofilus* spp., *Glossina* spp., *Hypoderma* spp., *Hyppobosca* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Melanagromyza* spp., *Musca* spp., *Oestrus* spp., *Orseolia* spp., *Oscinella* frit, *Pegomyia hyosciami, Phorbia* spp., *Rhagoletis pomonella, Sciara* spp., *Stomoxis* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp. y *Tipula* spp.;

del orden *Heteroptera,* por ejemplo,

Cimex spp., *Distantiella theobroma, Dysdercus* spp., *Euchistus* spp., *Eurygaster* spp., *Leptocorisa* spp., *Nezara* spp., *Piesma* spp., *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis, Scotinophara* spp. y *Triatoma* spp.;

del orden *Homoptera*, por ejemplo,

Aleurotrixus floccosus, Aleyrodes brassicae, Aonidiella spp., *Afididae, Aphis* spp., *Aspidiotus* spp., *Bemisia tabaci, Ceroplaster* spp., *Chrysomphalus aonidium, Chrysomphalus dictyospermi, Coccus hesperidum, Empoasca* spp., *Eriosoma larigerum, Erytroneura* spp., *Gascardia* spp., *Laodelphax* spp., *Lecanium corni, Lepidosaphes* spp., *Macrosiphus* spp., *Myzus* spp., *Nephotettix* spp., *Nilaparvata* spp., *Parlatoria* spp., *Pemfigus* spp., *Planococcus* spp., *Pseudaulacaspis* spp., *Pseudococcus* spp., *Psilla* spp., *Pulvinaria aetiopica, Quadraspidiotus* spp., *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoideus* spp., *SchizAphis* spp., *Sitobion* spp., *Trialeurodes vaporariorum, Trioza erytreae y Unaspis citri*;

del orden *Hymenoptera*, por ejemplo,

Acromyrmex, Atta spp., *Cephus* spp., *Diprion* spp., *Diprionidae, Gilpinia politoma, Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis, Neodiprion* spp., *Solenopsis* spp. y *Vespa* spp.;

del orden *Isoptera*, por ejemplo,

Reticulitermes spp.;

del orden *Lepidoptera*, por ejemplo,

Acleris spp., *Adoxophyes* spp., *Aegeria* spp., *Agrotis* spp., *Alabama argillaceae, Amilois* spp., *Anticarsia gemmatalis, Archips* spp., *Argyrotaenia* spp., *Autographa* spp., *Busseola fusca, Cadra cautella, Carposina nipponensis, Chilo* spp., *Choristoneura* spp., *Clysia ambiguella, Cnaphalocrocis* spp., *Cnephasia* spp., *Cochilis* spp., *Coleophora* spp., *Crocidolomia binotalis, Cryptophlebia leucotreta, Cidia* spp., *Diatraea* spp., *Diparopsis castanea, Earias* spp., *Ephestia* spp., *Eucosma* spp., *Eupoecilia ambiguella, Euproctis* spp., *Euxoa* spp., *Grapholita* spp., *Hedya nubiferana, Heliothis* spp., *Hellula undalis, Hyphantria cunea, Keiferia lycopersicella, Leucoptera scitella, Litocolletis* spp., *Lobesia botrana, Lymantria* spp., *Lyonetia* spp., *Malacosoma* spp., *Mamestra brassicae, Manduca sexta, Operophtera* spp., *Ostrinia nubilalis, Pammene* spp., *Pandemis* spp., *Panolis flammea, Pectinophora gossypiela, Phtorimaea operculella, Pieris rapae, Pieris* spp., *Plutella xilostella, Prays* spp., *Scirpophaga* spp., *Sesamia* spp., *Sparganothis* spp., *Spodoptera* spp., *Synanthedon* spp., *Thaumetopoea* spp., *Tortrix* spp., *Trichoplusia ni y Yponomeuta* spp.;

del orden *Mallophaga*, por ejemplo,

Damalinea spp. y *Trichodectes* spp.;

del orden *Ortoptera*, por ejemplo,

Blatta spp., *Blattella* spp., *Grillotalpa* spp., *Leucophaea maderae, Locusta* spp., *Periplaneta* spp. y *Schistocerca* spp.;

del orden *Psocoptera*, por ejemplo,

Liposcelis spp.;

del orden *Siphonaptera*, por ejemplo,

Ceratofillus spp., *Ctenocephalides* spp. y *Xenopsilla cheopis*;

del orden *Thysanoptera*, por ejemplo,

Frankliniella spp., *Hercinotrips* spp., *Scirtotrips aurantii, Taeniotrips* spp., *Trips palmi y Trips tabaci*; y

del orden *Thysanura*, por ejemplo,

Lepisma saccharina.

Los ingredientes activos de acuerdo con la invención se pueden usar para controlar, es decir contener o destruir, las plagas de los tipos antes mencionados que aparecen en particular en plantas, especialmente en plantas útiles y ornamentales en agricultura, en horticultura y en bosques, o en órganos, tales como frutas, flores, follaje, tallos, tubérculos o raíces, de tales plantas, y en algunos casos incluso órganos de plantas formados en un punto más tardío, que se mantienen protegidas contra estas plagas.

Los cultivos blanco adecuados son, en particular, cereales, tales como trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz o sorgo; remolacha, tal como remolacha azucarera o alimenticia; frutos, por ejemplo frutos pomáceos, frutas con carozo o frutas blandas, tales como manzanas, peras, ciruelas, duraznos, almendras, cerezas o bayas, por ejemplo frutillas, frambuesas o moras; cultivos de leguminosas, tales como habas, lentejas, arvejas o soja; cultivos oleaginosos, tales como semilla oleaginosa de colza, mostaza, amapola, olivos, girasoles, coco, ricino, cacao o maní; cucurbitáceas, tales como calabazas, pepinos o melones; plantas fibrosas, tales como algodón, lino, cáñamo o yute; frutos cítricos, tales como naranjas, limones, pomelos o mandarinas; vegetales, tales como espinaca, lechuga, espárragos, repollos, zanahorias, cebollas, tomates, papas o pimientos; laureáceas, tales como palta, canela o alcanfor; y también tabaco, nuez, café, berenjena, caña de azúcar, té, pimiento, uvas, lúpulo, la familia vegetal, plantas de látex y ornamentales.

Los ingredientes activos de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para controlar *Aphis craccivora, Diabrotica balteata, Heliothis virescens, Myzus persicae, Plutella xilostella* y *Spodoptera littoralis* en cultivos de algodón, aceite vegetal, maíz, arroz y soja. Los ingredientes activos de acuerdo con la invención son especialmente adecuados para controlar *Mamestra* (de preferencia en vegetales), *Cidia pomonella* (de preferencia en manzanas), *Empoasca* (de preferencia en vegetales, uvas), *Leptinotarsa* (de preferencia en papas) y *Chilo supressalis* (de preferencia en arroz).

El término "cultivo" se debe entender como incluso cultivos que se han hecho tolerantes a herbicidas tales como bromoxinilo o clases de herbicidas (tales como, por ejemplo, inhibidores de HPPD, inhibidores de ALS, por ejemplo primisulfurona, prosulfurona y trifloxisulfurona, inhibidores de EPSPS (5-enol-pirovil-shikimato-3-fosfatosintetasa), inhibidores de GS (glutamina sintetasa)) como consecuencia de métodos convencionales de cultivo o de ingeniería genética. Un ejemplo de cultivo que se ha hecho tolerante a imidazolinonas, por ejemplo imazamox, por métodos convencionales de cultivo (mutagénesis) es colza de verano Clearfield® (Canola). Los ejemplos de cultivos hechos tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas por métodos de ingeniería genética incluyen variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato disponibles en el comercio con los nombres comerciales RoundupReady® y Libertilink®.

El término "cultivo" se debe entender como incluso plantas de cultivo transformadas por el uso de técnicas de ADN recombinantes para ser capaces de sintetizar una o más toxinas de acción selectiva, tales como las conocidas, por ejemplo, a partir de bacterias productoras de toxina, especialmente los del género *Bacillus*.

Las toxinas que se pueden expresar por dichas plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, proteínas insecticidas, por ejemplo proteínas insecticidas de *Bacillus cereus* o *Bacillus popliae*; o proteínas insecticidas de *Bacillus turingiensis*, tales como δ-endotoxinas, por ejemplo CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c, o proteínas insecticidas vegetativas (VIP), por ejemplo VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A; o proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nematodos, por ejemplo *Photorhabdus* spp. o *Xenorhabdus* spp., tales como *Photorhabdus luminescens, Xenorhabdus nematofilus*; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpión, toxinas de arácnidos, toxinas de avispas y otras neurotoxinas específicas de insecto; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de *Streptomycetes*, lectinas vegetals, tales como lectinas de arveja, lectinas de cebada o lectinas de copo de nieve; aglutininas; inhibidores de proteinasa, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serinaproteasa, patatina, cistatina, inhibidores de papaína; proteínas inactivadoras de ribosomas (RIP), tales como ricino, RIP de maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas del metabolismo de esteroides, tales como 3-hidroxisteroidoxidasa,

ecdiesteroide-UDP-glucosil-transferasa, colesteroloxidasas, inhibidores de ecdisona, HMG-COA-reductasa, bloqueadores de los canales iónicos, tales como bloqueadores de canales de sodio o calcio, hormona esterasa juvenil, receptores de hormona diurético, estilbenosintetasa, bibencilsintetasa, quitinasas y glucanasas.

En el contexto de la presente invención se entienden por δ-endotoxinas, por ejemplo CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c, o proteínas insecticidas vegetativas (VIP), por ejemplo VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A, expresamente también toxinas híbridas, toxinas truncadas y toxinas modificadas. Las toxinas híbridas se producen por recombinación con una nueva combinación de diferentes dominios de dichas proteínas (ver, por ejemplo, WO 02/15701). Se conocen toxinas truncadas, por ejemplo una CryIA(b) truncada. En el caso de toxinas modificadas, se reemplazan uno o más aminoácidos de la toxina natural. En dicho reemplazo de aminoácidos, de preferencia se insertan secuencias de reconocimiento de proteasas no naturales en la toxina, tales como, por ejemplo, en el caso de CryIIIA055, se inserta una secuencia de reconocimiento de catepsina-D en una toxina CryIIIA (ver documento WO 03/018810).

Los ejemplos de dichas toxinas o plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas se describen, por ejemplo, en los documentos 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 dichas plantas transgénicas generalmente son conocidas por los expertos en el arte y se describen, por ejemplo, en las publicaciones antes mencionadas. Los ácidos desoxirribonucleicos de tipo Cryl y su preparación son conocidos, por ejemplo, de los documentos WO 95/34656, EP-A-0 367 474, EP-A-0 401 979 y WO 90/13651.

La toxina contenida en las plantas transgénicas imparte a las plantas tolerancia a insectos dañinos. Dichos insectos pueden aparecer en cualquier grupo taxonómico de insectos, pero se encuentran especialmente comúnmente en escarabajos (Coleoptera), insectos de dos alas (Diptera) y mariposas (Lepidoptera).

Las plantas transgénicas que contienen uno o más genes codificadores de una resistencia a insecticida y expresan una o más toxinas conocidas y algunos de ellos están disponibles en el comercio. Los ejemplos de dichas plantas son: YieldGard® (variedad de maíz

que expresa una toxina CryIA(b)); YieldGard Rootworm® (variedad de maíz que expresa una toxina CryIIIB(b1); YieldGard Plus® (variedad de maíz que expresa una toxina CryIA(b) y CryIIIB(b1)); Starlink® (variedad de maíz que expresa una toxina Cry9(c)); Herculex I® (variedad de maíz que expresa una toxina CryIF(a2) y la enzima fosfinotricina N-acetiltransferasa (PAT) para lograr tolerancia al herbicida glufosinato de amonio); NuCOTN 33B ® (variedad de algodón que expresa una toxina CryIA(c)); Bollgard I® (variedad de algodón que expresa una toxina CryIA(c)); Bollgard II® (variedad de algodón que expresa una toxina CryIA(c) y CryIIA(b)); VIPCOT® (variedad de algodón que expresa una toxina VIP); NewLeaf® (variedad de papa que expresa una toxina CryIIIA); NatureGard®, Agrisure® GT Advantage (rasgo tolerante a glifosato GA21), Agrisure® CB Advantage (rasgo perforador de maíz Bt11 (CB)) y Protecta®.

Otros ejemplos de dichos cultivos transgénicos son:

1. **Bt11 Maíz** 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 modificable que se ha hecho resistente al ataque por el perforador de maíz europeo (*Ostrinia nubilalis* y *Sesamia nonagrioides*) por expresión transgénica de una toxina truncada CryIA(b). Bt11 de maíz también expresa transgénicamente la enzima PAT para adquirir tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

2. **Bt176 Maíz** 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 modificable que se ha hecho resistente al ataque por el perforador de maíz europeo (*Ostrinia nubilalis y Sesamia nonagrioides*) por expresión transgénica de una toxina CryIA(b). Bt176 de maíz también expresa transgénicamente la enzima PAT para adquirir tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

3. **MIR604 Maíz** de Syngenta Seeds SAS, Chemin de l'Hobit 27, F-31 790 St. Sauveur, France, número de registro C/FR/96/05/10. Maíz que se ha hecho resistente a insectos por expresión transgénica de una toxina modificada CryIIIA. Esta toxina es Cry3A055 modificado por inserción de una secuencia de reconocimiento de proteasa catepsina-D. La preparación de dichas plantas de maíz transgénicas se describe en WO 03/018810.

4. **MON 863 Maíz** 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 Coleoptera.

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

6. **1507 Maize** from Pioneer Overseas Corporation, Avenue Tedesco, 7 B-1160 Bruselas, Bélgica, número de registro C/NL/00/10. Maíz genéticamente modificado por la expresión de la proteína Cry1F para lograr una resistencia a determinados insectos lepidópteros y de la proteína PAT para lograr una tolerancia al herbicida glufosinato de amonio.

7. **NK603 × MON 810 Maize** de Monsanto Europe S.A. 270-272 Avenue de Tervuren, B-1150 Bruselas, Bélgica, número de registro C/GB/02/M3/03. Consiste en variedades de maíz híbrido cultivado convencionalmente por cruzamiento de variedades genéticamente modificadas NK603 y MON 810. NK603 × MON 810 El maíz expresa transgénicamente la proteína CP4 EPSPS, obtenida de *Agrobacterium sp.* cepa CP4, que imparte tolerancia al herbicida Roundup® (contiene glifosato), y también una toxina CryIA(b) obtenida de *Bacillus turingiensis* subsp. *kurstaki* que generan tolerancia a ciertos Lepidoptera, incluso el perforados de maíz europeo.

Los cultivos transgénicos de plantas resistentes a insectos también se describen en BATS (Zentrum für Biosicherheit und Nachhaltigkeit, Zentrum BATS, Clarastrasse 13, 4058 Basel, Suiza) Report 2003, (http://bats.ch).

El término "cultivo" se debe entender como incluso plantas de cultivo que se han transformado por el uso de técnicas de ADN recombinantes capaces de sintetizar sustancias antipatogénicas con una acción selectiva tal como, por ejemplo, las denominadas "proteínas relacionadas con patogenia" (PRP, ver por ejemplo el documento EP-A-0 392 225). Los ejemplos de dichas sustancias antipatogénicas y plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas sustancias antipatogénicas son conocidas, por ejemplo, de los documentos EP-A-0 392 225, WO 95/33818 y EP-A-0 353 191. Los métodos para producir dichas plantas transgénicas son generalmente conocidas por los expertos en el arte y se describen, por ejemplo, en las publicaciones antes mencionadas.

Las sustancias antipatogénicas que se pueden expresar por dichas plantas transgénicas incluyen, por ejemplo, bloqueadores de canales iónicos, tales como bloqueadores de canales de sodio y calcio, por ejemplo las toxinas virales KP1, KP4 o KP6; estilbenosintetasas; bibencilsintetasas; quitinasas; glucanasas; las denominadas "proteínas relacionadas con patogenia" (PRP; ver por ejemplo EP-A-0 392 225); sustancias antipatogénicas producidas por microorganismos, por ejemplo antibióticos péptidos o antibióticos heterocíclicos (ver por ejemplo WO 95/33818) o proteínas o factores polipeptídicos que intervienen en la defensa de patógenos vegetales (denominados "genes de resistencia de enfermedades vegetales", tal como se describe en el documento WO 03/000906).

Otras áreas de uso de las composiciones de acuerdo con la invención son la protección de mercaderías almacenadas y sitios de depósito y la protección de materias primas, tales como madera, textiles, cubiertas de piso o edificios, y también en el sector de higiene, especialmente la protección de humanos, animales domésticos y ganado productivo contra plagas del tipo mencionado.

En el sector higiene, las composiciones de acuerdo con la invención son activos contra ectoparásitos tales como ácaros duros, ácaros blandos, garrapatas de mango, garrapatas de cultivo, moscas (picadoras y chupadoras), larvas de moscas parásitas, piojos, piojos de pelo, piojos de aves y pulgas.

Los ejemplos de dichos parásitos son:

del orden Anoplurida: *Haematopinus* spp., *Linognatus* 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 los 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., *Atilotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Filipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hidrotaea* spp., *Stomoxis* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterofilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp. y *Melophagus* spp..

del orden Siphonapterida, por ejemplo *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsilla* spp., *Ceratofillus* spp..

del orden Heteropterida, por ejemplo *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongilus* 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., *Ornitodorus* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boofilus* 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., *Cheiletiella* spp., *Ornitocheiletia* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Listrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Citodites* spp. y *Laminosioptes* spp..

Las composiciones de acuerdo con la invención también son adecuadas para proteger contra infestaciones de insectos materiales tales como madera, textiles, plásticos, adhesivos, pegamentos, pinturas, papel y cartón, cuero, cubiertas de piso y edificios.

Las composiciones de acuerdo con la invención se pueden usar, por ejemplo, contra las siguientes plagas: escarabajos tales como *Hilotrupes bajulus, Clorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinuspecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxilon aequale, Minthesrugicollis, Xileborus* spec.,*Tryptodendron* spec., *Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxilon* spec. y *Dinoderus minutus*, y también himenópteros tales como *Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus* y *Urocerus augur*, y termitas tales como *Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis* y *Coptotermes formosanus*, y lepisma tales como *Lepisma saccharina*.

En consecuencia, la invención también se refiere a composiciones pesticidas tales como concentrados emulsificables, concentrados de suspensión, soluciones directamente rociables o diluibles, pastas dispersables, emulsiones diluidas, polvos solubles, polvos dispersables, polvos humectables, polvillos, gránulos o encapsulaciones en sustancias poliméricas, que comprenden, al menos uno de los ingredientes activos de acuerdo con la invención y que se deben seleccionar para ajustarse a los objetos previstos y las circunstancias prevalentes.

En dichas composiciones, se emplea el ingrediente activo en forma pura, un ingrediente activo en forma sólida por ejemplo en un tamaño de partícula específico, o, de preferencia, junto con, al menos uno de los auxiliares usados convencionalmente en el arte de la formulación, tales como extensores, por ejemplo solventes o portadores sólidos, o tales como compuestos tensioactivos (agentes tensioactivos).

Los ejemplos de solventes adecuados son: hidrocarburos aromáticos no hidrogenados o parcialmente hidrogenados, de preferencia las fracciones C_8 a C_{12} de alquilbencenos, tales como mezclas de xileno, naftalenos alquilados o tetrahidronaftaleno, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como parafinas o ciclohexano, alcoholes tales como etanol, propanol o butanol, glicoles y sus éteres y ésteres tales como propilenglicol, éter de dipropilenglicol, etilenglicol o monometiléter de etilenglicol o monometiléter de etilenglicol, cetonas, tales como ciclohexanona, isoforona o diacetonalcohol, solventes polares fuertes, tales como N-metilpirrolid-2-ona, dimetilsulfóxido o N,N-dimetilformamida, agua, aceites vegetales no epoxidizados o epoxidizados, tales como aceite de colza no epoxidizados o epoxidizados, ricino, coco o soja, y aceites de silicona.

Los portadores sólidos usados por ejemplo para polvillos y polvos dispersables son en general, minerales naturales molidos tales como calcita, talco, caolín, montmorilonita o atapulgita. Para mejorar las propiedades físicas, también es posible agregar sílices altamente dispersables o polímeros absortivos altamente disperso. Los portadores adsortivos particulados adecuados para gránulos son de tipo poroso, tales como piedra pómez, polvo de ladrillo, sepiolita o bentonita, y son materiales portadores no absortivos adecuados calcita o arena. Además, se puede usar una gran cantidad de materiales granulados de naturaleza inorgánica u orgánica, en particular dolomita o residuos vegetales mezclados.

Los adecuados compuestos tensioactivos son, según el tipo de ingrediente activo formulado, agentes tensioactivos no iónicos, catiónicos y/o aniónicos o mezclas de agentes tensioactivos con buenas propiedades emulsificantes, dispersantes y humectantes. Los agentes tensioactivos mencionados más adelante sólo se deben considerar como ejemplos; gran cantidad de otros agentes tensioactivos de uso convencional en el arte de la formulación y adecuados de acuerdo con la invención se describe en la bibliografía correspondiente.

Agentes tensioactivos no iónicos adecuados son, especialmente poliglicoléter derivado de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, de ácidos grasos saturados o no saturados o de alquilfenoles que pueden contener aproximadamente 3 a aproximadamente 30 grupos glicoléter y aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono en el radical hidrocarbonato (ciclo)alifático o aproximadamente 6 a aproximadamente 18 átomos de carbono en el residuo alquilo de los alquilfenoles. También son adecuados los aductos hidrosolubles de óxido de polietileno con polipropilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol o alquilpolipropilenglicol con 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono en la cadena alquilo y aproximadamente 20 a aproximadamente 250 grupos éter de etilenglicol y aproximadamente 10 a aproximadamente 100 éter de propilenglicol. Normalmente, los antes mencionados compuestos contienen 1 a aproximadamente 5 unidades de etilenglicol por unidad de propilenglicol. Los ejemplos que se pueden mencionar son nonilfenoxipolietoxietanol, poliglicoléter de aceite, aductos de polipropilenglicol/óxido de polietileno, tributilfenoxipolietoxietanol, polietilenglicol u octilfenoxipolietoxietanol. También son adecuados los ésteres de ácidos grasos de polioxietilensorbitano, tales como trioleato de polioxietilensorbitano.

Los agentes tensioactivos catiónicos son, especialmente, sales de amonio cuaternario que generalmente tienen al menos un radical alquilo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos C como sustituyentes y como otros sustituyentes (no halogenados o halogenados) radicales alquilo inferiores o hidroxialquilo o bencil. Las sales de preferencia están en la forma de haluros, metilsulfatos o etilsulfatos. Los ejemplos son cloruro de estearíltrimetilamonio y bromuro de bencilbis(2-cloroetil)etilamonio.

Los ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos adecuados son jabones hidrosolubles o compuestos tensioactivos hidrosolubles sintéticos. Los ejemplos de jabones adecuados son las sales alcalinas, alcalinotérrea o amonio (no sustituidas o sustituidas) de amonio de ácidos

grasos con aproximadamente 10 a aproximadamente 22 átomos de C, tales como las sales de sodio o potasio de ácido oleico o esteárico, o de cualquier mezcla natural de ácidos grasos que se obtienen por ejemplo de aceite de coco o de pulpa de madera; también se deben mencionar los metiltauratos de ácido graso. Sin embargo, se usan con mayor frecuencia agentes tensioactivos sintéticos, en particular sulfonatos ácidos, sulfatos ácidos, derivados sulfonados de bencimidazol o alquilarilsulfonatos. Como norma, los sulfonatos ácidos y sulfatos ácidos se encuentran como sales alcalinas, alcalinotérreos o de amonio(sustituido o no sustituido) y generalmente tienen un radical alquilo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C, por alquilo también se debe entender que incluye el residuo alquilo de los radicales acilo; los ejemplos que se pueden mencionar son las sales de sodio o calcio de ácido lignosulfónico, del éster dodecilsulfúrico o de una mezcla de sulfato de alcohol graso preparado de ácidos grasos naturales. Este grupo también incluye las sales de los ésteres sulfúricos y ácidos sulfónicos de aductos de alcohol graso/óxido de etileno. Los derivados bencimidazol sulfonados de preferencia contienen 2 grupos sulfonilo y un radical ácido graso de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de C. Los ejemplos de alquilarilsulfonatos son sales de sodio, calcio o trietanolamonio de ácido decilbencensulfónico, de ácido dibutilnaftalensulfónico o de un condensado de ácido naftalensulfónico/formaldehído. Además, también son posibles adecuados fosfatos, tales como sales del éster fosfórico de un aducto de óxido de p-nonilfenol/(4-14)etileno, o fosfolípidos.

Como norma, las composiciones comprenden 0,1 a 99%, especialmente 0,1 a 95%, de ingrediente activo y 1 a 99,9%, especialmente 5 a 99,9%, de al menos un coadyuvante sólido o líquido, donde como norma es posible que el 0 a 25%, especialmente 0,1 a 20%, de la composición sea agente tensioactivo (% en cada caso significa por ciento en peso). Mientras que se tiende a preferir las composiciones concentradas para mercaderías comerciales, el consumidor final como norma usa composiciones diluidas que tienen concentraciones sustancialmente inferiores del ingrediente activo. Las composiciones preferidas se componen en particular como sigue (% = por ciento en peso):

<u>Concentrados emulsificables:</u>

ingrediente activo:	1 a 95%, de preferencia 5 a 20%
agentes tensioactivos:	1 a 30%, de preferencia 10 a 20 %

solvente: 5 a 98%, de preferencia 70 a 85%

Polvillos:

ingrediente activo: 0,1 a 10%, de preferencia 0,1 a 1%

portador sólido: 99,9 a 90%, de preferencia 99,9 a 99%

Concentrados en suspensión:

ingrediente activo: 5 a 75%, de preferencia 10 a 50%

agua: 94 a 24%, de preferencia 88 a 30%

agentes tensioactivos: 1 a 40%, de preferencia 2 a 30%

Polvos humectables:

ingrediente activo: 0,5 a 90%, de preferencia 1 a 80%

agentes tensioactivos: 0,5 a 20%, de preferencia 1 a 15%

portador sólido: 5 a 99%, de preferencia 15 a 98%

Granulados:

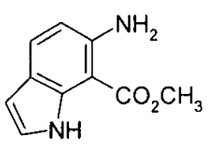
ingrediente activo: 0,5 a 30%, de preferencia 3 a 15%

portador sólido: 99,5 a 70%, de preferencia 97 a 85%

Ejemplos de preparación:

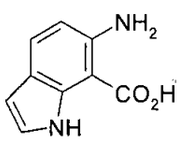
Ejemplo 1: Preparación de isopropilamida de 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indol-7-carboxílico:

a) Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-1H-indol-7-carboxílico



Este compuesto se prepara tal como se describe en *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 1155; LC/MS: 191/192 $(M+H)^+$.

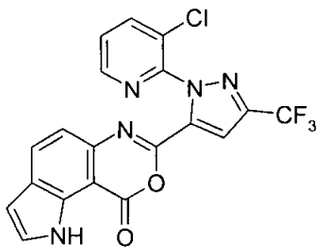
b) Preparación de ácido 6-amino-1H-indol-7-carboxílico



A una solución de 85,2 mg (0,45 mmol) de éster metílico del ácido 6-amino-1H-indol-7-carboxílico en 4 ml de dioxano y 1 ml de metanol, se añaden 0,45 ml (0,9 mmol) de una

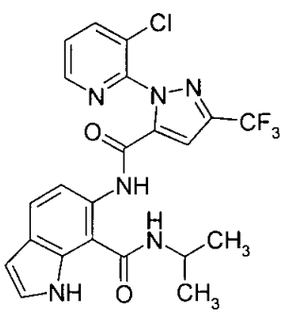
solución acuosa de NaOH 2 N. La mezcla se agita durante la noche a 60 °C. Se realiza una nueva adición de 0,22 ml (0,45 mmol) de una solución acuosa de NaOH 2 N y la mezcla se vuelve a agitar durante 6 h a 60 °C y luego se enfría hasta temperatura ambiente. Tras evaporar todos los solventes, se obtiene un residuo crudo de color amarillento y se usa directamente en la siguiente etapa; ^{1}H-RMN ($MeOD_4$, 400 MHz): 7,51 (m, 1H), 7,05 (d, 1H), 6,55 (d, 1H), 6,33 (m, 1H) ppm.

c) Preparación de 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-1H-8-oxa-1,6-diaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona



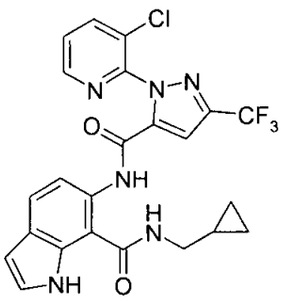
A una suspensión de 79 mg (0,45 mmol) de ácido 6-amino-1H-indol-7-carboxílico en 7 ml de acetonitrilo, se añaden 130 mg (0,45 mmol) de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-triluorometil-2H-pirazol-3-carboxílico seguido de 0,16 ml (2,06 mmol) de piridina. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Luego, la suspensión se enfría hasta 0 °C y se añaden gota a gota 0,12 ml (1,57 mmol) de cloruro de metansulfonilo. La mezcla se agita a 0 °C durante 30 minutos y 2 horas a temperatura ambiente. Tras evaporar el solvente, el residuo se tritura con una mínima cantidad de agua fría. El precipitado que se forma se filtra y se lava con agua fría. El residuo se purifica luego por cromatografía en columna de gel de sílice con hexanos y acetato de etilo como eluyentes y se obtienen 47,1 mg (0,11 mmol, 25%) de un sólido amarillento; LC/MS: 432/434 $(M+H)^+$.

d) Preparación de isopropilamida de 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indol-7-carboxílico



A una solución de 110 mg (0,25 mmol) de 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-1H-8-oxa-1,6-diaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona cruda en 2,5 ml de tetrahidrofurano anhidro, bajo argón, se añaden 0,07 ml (0,77 mmol) de isopropilamina. La reacción se agita durante 5 horas a temperatura ambiente y luego se neutraliza con una solución saturada acuosa de cloruro de amonio. El producto se extrae dos veces con acetato de etilo y las fases orgánicas combinadas se secan sobre Na_2SO_4, se filtran y el solvente se evapora. Después de purificar por cromatografía flash en gel de sílice con hexanos y acetato de etilo como eluyentes y una cromatografía preparativa en capa delgada, se obtienen 18,5 mg (0,04 mmol, 16%) de un sólido blanco; LC/MS: 513/515 $(M+Na)^+$, p. f.: 240-242 °C.

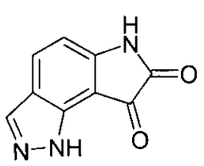
Ejemplo 2: Preparación de ciclopropilamida de 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indol-7-carboxílico:



Ver la etapa d del ejemplo 1 con 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-1H-8-oxa-1,6-diaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida y ciclopropanmetilamina. Después de 3 horas de reacción, elaboración y purificación por cromatografía en columna, se obtiene un polvo blanco (75%); LC/MS: 525/527 $(M+Na)^+$, p. f.: 239-241 °C.

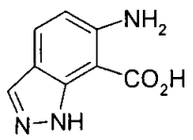
Ejemplo 3: Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:

a) Preparación de 1,6-dihidro-pirrolo[2,3-g]indazol-7,8-diona



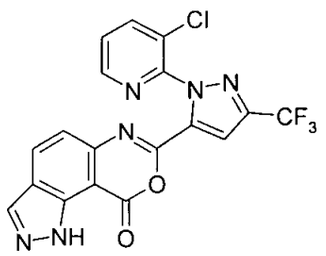
Este compuesto se prepara tal como se describe en *Tet. Lett.*, **1980**, *21*, 3029; LC/MS: 188/189 $(M+H)^+$.

b) Preparación de ácido 6-amino-1H-indazol-7-carboxílico



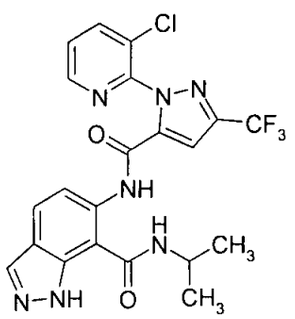
Este compuesto se prepara tal como se describe en *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 4193 usando 1,6-dihidro-pirrolo[2,3-g]indazol-7,8-diona como material de partida; LC/MS: 178/179 $(M+H)^+$.

c) Preparación de 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona



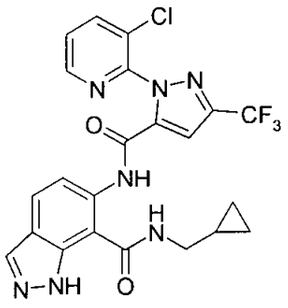
Ver la etapa c del ejemplo 1 con ácido 6-amino-1H-indazol-7-carboxílico como material de partida. Después de la reacción durante la noche, elaboración y purificación por cromatografía en columna en gel de sílice con hexanos y acetato de etilo como eluyentes, se obtiene un sólido amarillento (63%); LC/MS: 433/435 $(M+H)^+$.

d) Preparación de isopropilamida de ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico



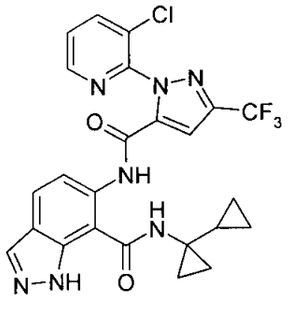
Ver la etapa d del ejemplo 1 con 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida. Después de la reacción durante la noche y purificación por cromatografía en columna en gel de sílice con hexanos y acetato de etilo como eluyentes, se obtiene un sólido ligeramente beige (72%); LC/MS: 492/494 $(M+H)^+$, p. f.: 203-205 °C.

Ejemplo 4: Preparación de ciclopropilmetil-amida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:



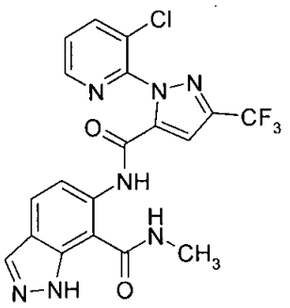
Ver el ejemplo 2 con 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida. Después de la reacción durante la noche y purificación por cromatografía en columna en gel de sílice con hexanos y acetato de etilo como eluyentes, se obtiene un sólido ligeramente beige (77%); LC/MS: 504/506 $(M+H)^+$, p. f.: 240-242 °C.

Ejemplo 5: Preparación de biciclopropil-1-ilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico



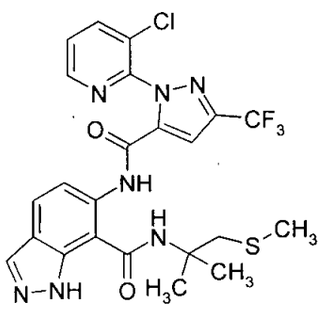
Ver la etapa d en el ejemplo 1 con 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida. La reacción se lleva a cabo con 1,5 equivalentes de clorhidrato de biciclopropil-1-ilamina y trietilamina. Después de la reacción durante la noche a temperatura ambiente, se añaden 0,3 equivalentes de la amina y la base y la reacción se agita durante la noche a 50 °C. Después de purificar por cromatografía en columna en gel de sílice con hexanos y acetato de etilo como eluyentes, se obtiene un sólido amarillento (70%); LC/MS: 530/532 $(M+H)^+$, p. f.: 224-227 °C.

Ejemplo 6: Preparación de metilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:



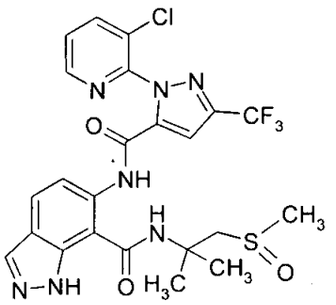
Este compuesto se prepara tal como se describe en la etapa d en el ejemplo 1 con 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida y 2 equivalentes de metilamina (40% en agua). Después de la reacción durante la noche a temperatura ambiente, la mezcla se evapora y se somete a purificación por cromatografía en columna con hexanos y acetato de etilo como eluyentes. Se obtiene un sólido ligeramente beige (96%); LC/MS: 464/466 $(M+H)^+$, p. f.: 190-192 °C.

Ejemplo 7: Preparación de (1,1-dimetil-2-metilsulfanil-etil)-amida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:



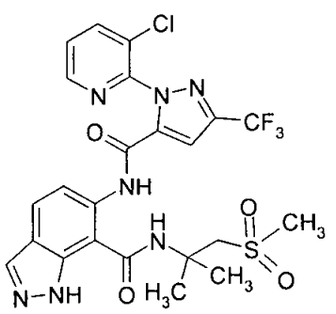
A una mezcla de 200 mg (0,46 mmol) de 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona en 4 ml de tetrahidrofurano anhidro se añaden 110 mg (0,92 mmol) de 1,1-dimetil-2-metilsulfanil-etilamina. La mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente, luego durante 3 días a 50 °C. Luego, se vuelven a agregar 55 mg (0,46 mmol) de la amina y la mezcla se agita durante la noche a 65 °C. Después de purificar por cromatografía en columna en gel de sílice con hexanos y acetato de etilo, se obtiene un sólido ligeramente beige (169 mg, 0,31 mmol, 66%) después de evaporar; LC/MS: 552/554 $(M+H)^+$, p. f.: 100-105 °C.

Ejemplo 8: Preparación de (2-metansulfinil-1,1-dimetil-etil)-amida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico



A una mezcla de 144 mg (0,26 mmol) de (1,1-dimetil-2-metilsulfanil-etil)-amida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico, preparada en el ejemplo 7 en 2,88 ml de cloruro de metileno a 0 °C se añaden gota a gota 64 mg (0,26 mmol) de ácido m-cloroperbenzoico disuelto en 0,5 ml de cloruro de metileno. La mezcla se agita y se deja calentar hasta temperatura ambiente en el lapso de 1 hora. La reacción se neutraliza con la adición de una solución saturada acuosa de carbonato de sodio. El producto se extrae con acetato de etilo (3 veces) y los extractos orgánicos combinados se secan sobre Na_2SO_4, se filtran y se evaporan. Después de una cromatografía flash con hexanos y acetato de etilo como eluyentes, se obtienen 111 mg (0,17 mmol, 75%) de un sólido blanco; LC/MS: 568/570 $(M+H)^+$.

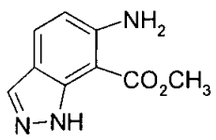
Ejemplo 9: Preparación de (2-metansulfonil-1,1-dimetil-etil)-amida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:



Ver el ejemplo 8 para la preparación de este compuesto usando (1,1-dimetil-2-metilsulfanil-etil)-amida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico, preparada como en el ejemplo 7, como material de partida y 2 equivalentes de ácido m-cloroperbenzoico. Al cabo de 30 minutos de agitación a temperatura ambiente bajo nitrógeno, la reacción se neutraliza como se describió previamente. Después de la cromatografía flash en gel de sílice con hexanos y acetato de etilo como eluyentes, se obtiene un sólido amarillento (67%); LC/MS: 584/586 $(M+H)^+$.

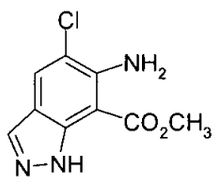
Ejemplo 10: Preparación de isopropilamida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:

a) Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-1H-indazol-7-carboxílico



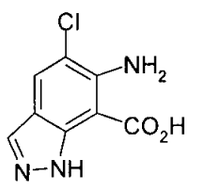
Este compuesto se prepara tal como se describe en *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, 882 usando 6-dihidro-pirrolo[2,3-g]indazol-7,8-diona, preparada en la etapa a del ejemplo 3, como material de partida; LC/MS: 192/193 $(M+H)^+$.

b) Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-5-cloro-1H-indazol-7-carboxílico



A una mezcla de 1,66 g (8,71 mmol) de éster metílico del ácido 6-amino-1H-indazol-7-carboxílico en 17 ml de *N*,*N*-dimetilformamida, se añaden 1,21 g (8,71 mmol) de *N*-clorosuccinimida. La mezcla se agita durante 4 horas a 50 °C y luego el solvente se evapora. El residuo se precipita en acetato de etilo y después de filtrar y lavar con acetato de etilo, se obtienen 927 mg de un sólido blanco puro. El filtrado se evapora y se somete a una cromatografía flash que da 723 mg adicionales del compuesto. En total, se obtienen 1,65 g (84%) de un producto en forma de un sólido blanco; LC/MS: 226/228 $(M+H)^+$.

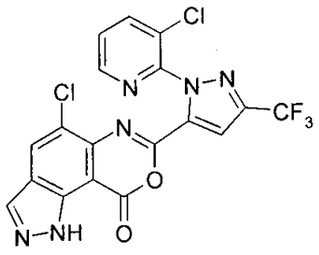
c) Preparación de ácido 6-amino-5-cloro-1H-indazol-7-carboxílico



Ver la etapa b del ejemplo 1 para la preparación de este compuesto usando éster metílico del ácido 6-amino-5-cloro-1H-indazol-7-carboxílico como material de partida. La reacción se agita 6 horas a 50 °C. Luego, después de evaporar, el residuo se disuelve en una cantidad mínima de agua y el pH de la mezcla se ajusta a 2 con una solución acuosa de HCl 1 N. El

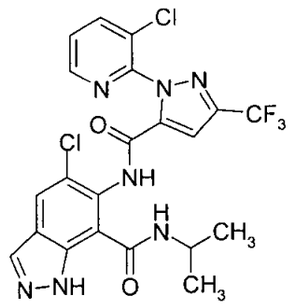
precipitado blanco que se forma se filtra y se lava con una cantidad mínima de agua. Se obtiene un sólido blanco (96%); LC/MS: 212/214 $(M+H)^+$.

d) Preparación de 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona



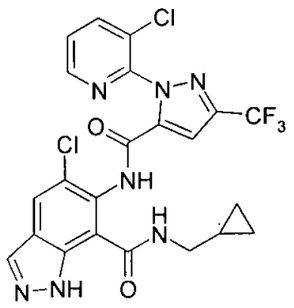
Ver la etapa c del ejemplo 1 con ácido 6-amino-5-cloro-1H-indazol-7-carboxílico como material de partida. Después de la reacción durante la noche a temperatura ambiente, la elaboración y la purificación por cromatografía en columna en gel de sílice con hexanos y acetato de etilo como eluyentes da como resultado el producto (39%) en forma de un sólido amarillento; LC/MS: 467/469 $(M+H)^+$.

e) Preparación de isopropilamida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico



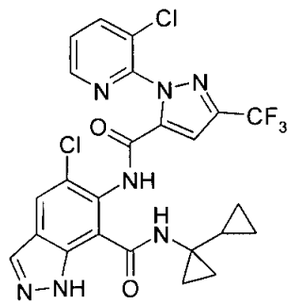
Ver la etapa d del ejemplo 1 con 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida. Después de la reacción durante la noche y flash purificación por cromatografía en columna se obtiene un sólido ligeramente beige (44%); LC/MS: 526/528 $(M+H)^+$, p. f.: 245-247 °C.

Ejemplo 11: Preparación de ciclopropilmetil-amida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:



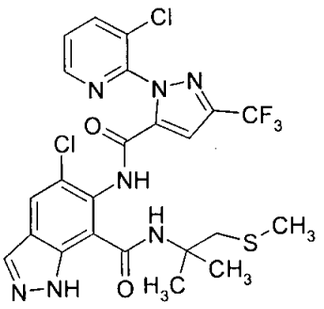
Ver el ejemplo 2 con 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida con 2 equivalentes de ciclopropanmetilamina y 1,5 equivalentes de trietilamina. La reacción se agita durante la noche a temperatura ambiente y después de cromatografía flash, se obtiene un sólido blanco (43%); LC/MS: 538/540 $(M+H)^+$, p. f. : > 250 °C.

Ejemplo 12: Preparación de biciclopropil-1-ilamida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:



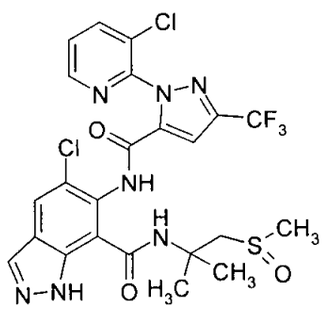
Este compuesto se prepara tal como se describe en la etapa d del ejemplo 1 con 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida. La reacción se lleva a cabo con 2 equivalentes de clorhidrato de biciclopropil-1-ilamina y trietilamina. Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente, se añaden 0,3 equivalentes de amina y base y la mezcla se vuelve a agitar durante la noche a 50 °C. Después de la elaboración y la cromatografía flash, se obtiene un sólido blanco (62%); LC/MS: 564/566 $(M+H)^+$, p. f.: > 250 °C.

Ejemplo 13: Preparación de (1,1-dimetil-2-metilsulfanil-etil)-amida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:



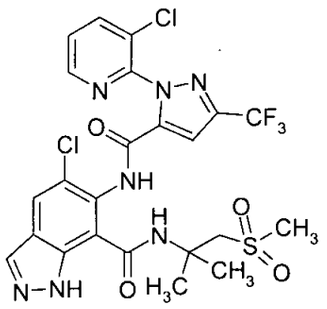
El compuesto se prepara como en el ejemplo 7 con 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona, preparada en la etapa d en el ejemplo 10, como material de partida y 2,5 equivalentes de 1,1-dimetil-2-metilsulfanil-etilamina. La reacción se agita durante 2 días a 65 °C y luego se añade 1 equivalente más de amina. La reacción se agita durante otros 2 días a 65 °C. Después de la elaboración y la purificación por cromatografía flash, se obtiene un sólido amarillento (56%); LC/MS: 586/588 $(M+H)^+$, p. f.: 100-105 °C.

Ejemplo 14: Preparación de (2-metansulfinil-1,1-dimetil-etil)-amida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:



Ver el ejemplo 8 para la preparación de este compuesto a partir de (1,1-dimetil-2-metilsulfanil-etil)-amida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico, preparado en el ejemplo 13. Después de 1 hora de reacción, la elaboración como se describió con anterioridad y la purificación por cromatografía en columna, se obtiene un sólido amarillento (80%); LC/MS: 602/604 $(M+H)^+$, 624/626 $(M+Na)^+$.

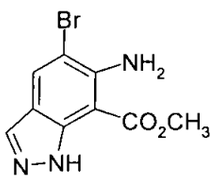
Ejemplo 15: Preparación de (2-metansulfonil-1,1-dimetil-etil)-amida del ácido 5-cloro6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:



Este compuesto se prepara tal como se describe en el ejemplo 9 con (1,1-dimetil-2-metilsulfanil-etil)-amida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico como material de partida, preparado en el ejemplo 13, con 2 equivalentes de ácido m-cloroperbenzoico. Al cabo de 30 minutos de agitación a temperatura ambiente bajo nitrógeno, la reacción se neutraliza como se describió previamente. Después de la cromatografía flash en gel de sílice con hexanos y acetato de etilo como eluyentes, se obtiene un sólido amarillento (57%); LC/MS: 640/642 $(M+Na)^+$, p. f.: 173-176 °C.

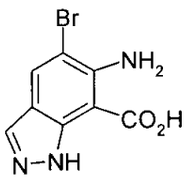
Ejemplo 16: Preparación de isopropilamida de 5-bromo-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:

a) Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-5-bromo-1H-indazol-7-carboxílico



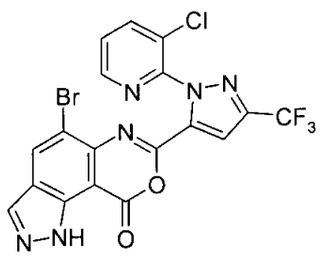
A una mezcla de 3,4 g (17,78 mmol) de éster metílico del ácido 6-amino-1H-indazol-7-carboxílico, preparado como en la etapa a en el ejemplo 10, en 34 ml de *N*,*N*-dimetilformamida se añaden 3,16 g (17,78 mmol) de *N*-bromosuccinimida. La reacción se agita a temperatura ambiente 4 horas. Tras concentrar al vacío, el residuo se tritura en acetato de etilo y después de filtrar, se obtienen 3,38 g de un sólido amarronado. El filtrado se evapora y se somete a purificación por cromatografía en columna en gel de sílice con hexanos y acetato de etilo como eluyentes para obtener 563 mg de un sólido blanco. En total, se obtienen 3,95 g (82%) de un producto; LC/MS: 270/272 $(M+H)^+$.

b) Preparación de ácido 6-amino-5-bromo-1H-indazol-7-carboxílico



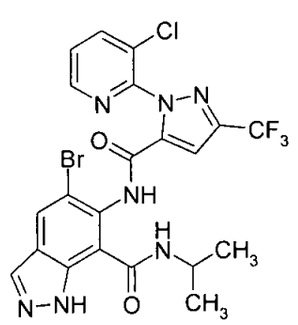
Ver la etapa b del ejemplo 1 para la preparación de este compuesto con éster metílico del ácido 6-amino-5-bromo-1H-indazol-7-carboxílico como material de partida. Después de la reacción durante la noche a 50 °C, el solvente se evapora y el producto se precipita con una solución acuosa de HCl 1 N. El sólido obtenido se filtra y se lava con una cantidad mínima de agua. El sólido blanco crudo obtenido se usa directamente en la siguiente etapa; LC-MS: 256/258 $(M+H)^+$.

c) Preparación de 5-bromo-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona



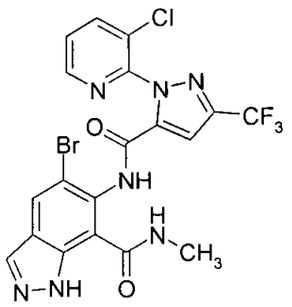
Ver la etapa c en el ejemplo 1 para la preparación de este compuesto con ácido 6-amino-5-bromo-1H-indazol-7-carboxílico como material de partida. La reacción se agita durante 30 minutos a 0 °C y luego durante la noche a temperatura ambiente. Tras concentrar al vacío, el residuo se precipita con una cantidad mínima de agua y se filtra. La purificación por cromatografía en columna en gel de sílice con hexanos y acetato de etilo como eluyentes da como resultado el producto (51%) en forma de un sólido amarillo; LC/MS: 511/513 $(M+H)^+$.

d) Preparación de isopropilamida del ácido 5-bromo-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico



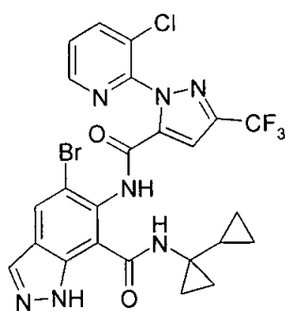
Este compuesto se prepara tal como se describe en la etapa d en el ejemplo 1 con 5-bromo-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida. La reacción se lleva a cabo con 3 equivalentes de isopropilamina y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante la noche. Después de purificar por cromatografía en columna, se obtiene un sólido blanco (57%); LC/MS: 570/572 $(M+H)^+$, p. f.: 189-190 °C.

Ejemplo 17: Preparación de metilamida del ácido 5-bromo-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:



Este compuesto se prepara tal como se describe en la etapa d en el ejemplo 1 con 5-bromo-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida y 3 equivalentes de una solución acuosa de metilamina (40%). Después de la reacción durante la noche a temperatura ambiente y la purificación por cromatografía en columna de gel de sílice con hexanos y acetato de etilo como eluyentes, se obtiene un sólido blanco (59%); LC/MS: 564/566 $(M+Na)^+$, p. f.: > 255 °C.

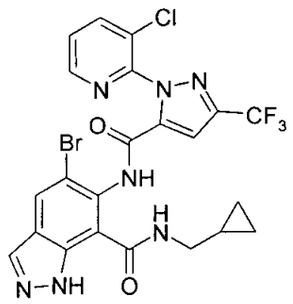
Ejemplo 18: Preparación de biciclopropil-1-ilamida del ácido 5-bromo-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:



Este compuesto se prepara tal como se describe en la etapa d del ejemplo 1 con 5-bromo-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida, 3 equivalentes de clorhidrato de

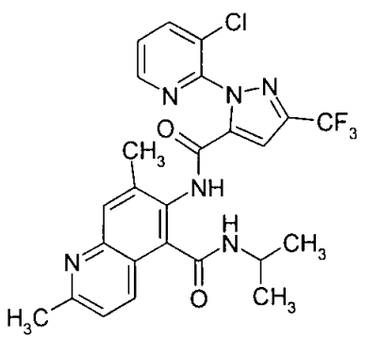
biciclopropil-1-ilamina y 3 equivalentes de trietilamina. Después de la reacción durante la noche a temperatura ambiente, la mezcla se calienta a 50 °C y se vuelve a agitar durante la noche, luego se añaden 2 equivalentes de amina y trietilamina y la reacción se agita a 50 °C durante 24 horas. Después de la purificación por cromatografía flash, se obtiene un sólido amarillento (53%); LC/MS: 608/610 $(M+H)^+$, p. f.: 212-214 °C.

Ejemplo 19: Preparación de ciclopropilmetil-amida del ácido 5-bromo-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:



Ver el ejemplo 2 para la preparación de este compuesto con 5-bromo-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida y 3 equivalentes de ciclopropanmetilamina. Después de la reacción durante la noche a temperatura ambiente y cromatografía flash con hexanos y acetato de etilo como eluyentes, se obtiene un sólido amarillento (72%); LC/MS: 582/584 $(M+H)^+$, p. f.:144-150 °C.

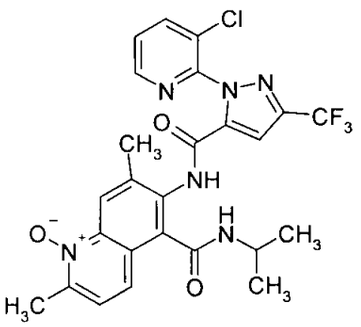
Ejemplo 20: Preparación de isopropilamida de ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-2,7-dimetil-quinolin-5-carboxílico:



1,70 g (3,53 mMol) de N-(4-amino-2-metil-6-(((1-metiletil)amino)carbonil)fenil)-1-(3-cloro-2-piridinil)-3-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-5-carboxamida (conocida del documento WO 03/016284) y 41 mg (0,18 mmol) de cloruro de benciltrietilamonio en 35 ml de HCl concentrado y 35 ml de

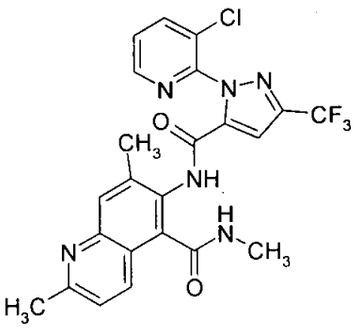
tolueno se agitan vigorosamente a 60 °C. Luego, se añaden 0,58 ml (7 mmol) de crotonaldehído y la mezcla de reacción se agita a reflujo durante 1 hora. La mezcla luego se enfría hasta temperatura ambiente, se diluye con 10 ml de acetato de etilo/tetrahidrofurano (1:1, v/v) y se neutraliza con una solución acuosa de amoníaco concentrado. La fase orgánica se extrae y se lava una vez con salmuera, luego se seca sobre Na_2SO_4, se filtra y se evapora. Después de purificar por cromatografía en columna en gel de sílice con diclorometano/tetrahidrofurano (3:1) como eluyentes, se recristaliza el compuesto en tetrahidrofurano/hexano para obtener un sólido incoloro; LC/MS: 531/533 $(M+H)^+$, p. f.: > 240 °C.

Ejemplo 21: Preparación de isopropilamida de ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-2,7-dimetil-quinolin-1-oxi-5-carboxílico:



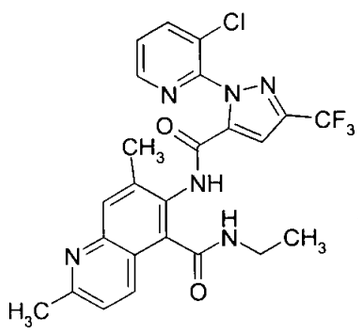
A 530 mg (1,0 mmol) de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-2,7-dimetil-quinolin-5-carboxílico preparada en el ejemplo 20 en 25 ml de dicloroetano, se añaden 380 mg (4,0 mMol) de compuesto de adición de peróxido de urea e hidrógeno y 0,31 ml de ácido trifluoroacético. La mezcla se agita a 40 °C durante 72 horas. Tras evaporar el solvente, se añade acetato de etilo y la mezcla se lava con salmuera, se seca y el solvente se evapora. La filtración del residuo sobre gel de sílice (eluyente: tetrahidrofurano/hexano = 2:1) da un sólido incoloro, que se recristaliza en diclorometano/hexano; LC/MS: 547/549 $(M+H)^+$, p. f.:>230 °C.

Ejemplo 22: Preparación de metilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-2,7-dimetil-quinolin-5-carboxílico:



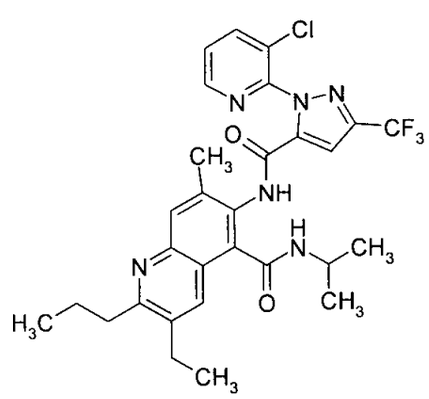
Ver el ejemplo 20 para la preparación de este compuesto a partir de N-(4-amino-2-metil-6-(((1-metil)amino)carbonil)fenil)-1-(3-cloro-2-piridinil)-3-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-5-carboxamida. Después de la cromatografía en gel de sílice (eluyente: tetrahidrofurano/hexano = 1:1), se obtiene un sólido incoloro; p. f.: >134 °C.

Ejemplo 23: Preparación de etilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-2,7-dimetil-quinolin-5-carboxílico:



Ver el ejemplo 20 para la preparación de este compuesto a partir de N-(4-amino-2-metil-6-(((1-etil)amino)carbonil)fenil)-1-(3-cloro-2-piridinil)-3-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-5-carboxamida. Después de la cromatografía en gel de sílice (eluyente: THF/hexano = 1:1), se obtiene un sólido incoloro; LC/MS: 517/519 $(M+H)^+$, p. f.: >230 °C.

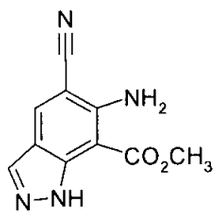
Ejemplo 24: Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-3-etil-7-metil-2-propil-quinolin-5-carboxílico:



Se agitan 0,48 g (1,0 mMol) de N-(4-amino-2-metil-6-(((1-metiletil)amino)carbonil)fenil)-1-(3-cloro-2-piridinil)-3-(trifluorometil)-1*H*-pirazol-5-carboxamida (conocida del documento WO 03/016284), 0,27 ml (3,0 mMol) de butiraldehído y 31 mg (0,05 mMol) de trifluorometansulfonato de iterbio (III) en 20 ml de dimetilsulfóxido a 100 °C durante 24 horas. Tras enfriar, la mezcla se diluye con acetato de etilo, se lava con salmuera, se seca y el solvente se evapora. La cromatografía del residuo en gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano = 1:1) da un sólido incoloro, que se recristaliza en diclorometano/hexano; LC/MS: 587/589 $(M+H)^+$, p. f. 213-220 °C.

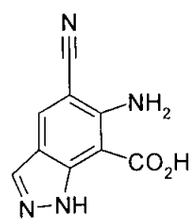
Ejemplo 25: Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-ciano-1H-indazol-7-carboxílico:

a) Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-5-ciano-1H-indazol-7-carboxílico



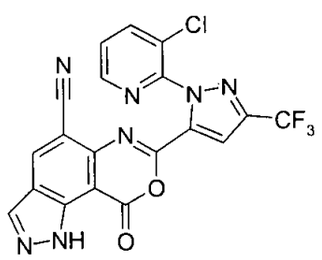
A una solución de 500 mg (1,85 mmol) de éster metílico del ácido 6-amino-5-bromo-1H-indazol-7-carboxílico, preparado como en la etapa a en el ejemplo 16, en 10 ml de *N,N*-dimetilformamida bajo una atmósfera de argón se añaden 135 mg (1,15 mmol) de cianuro de cinc y 206 mg (0,185 mmol) de tetrakis(trifenilfosfina)paladio. La mezcla de reacción se agita en un horno a microondas a 180 °C durante 5 minutos. Luego, se añaden una mezcla 1:1 v/v de acetato de etilo y éter ter-butilmetílico y salmuera a la reacción y las fases se separan. La capa acuosa se extrae con éter ter-butilmetílico. Los extractos orgánicos se lavan dos veces con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. El residuo se purifica por cromatografía flash (SiO_2, hexano/acetato de etilo 2 : 1 a 1 : 1, gradiente) para obtener 380 mg de producto (94%) en forma de un sólido amarillento; LC/MS: 217/218 $(M+H)^+$.

b) Preparación de ácido 6-amino-5-ciano-1H-indazol-7-carboxílico



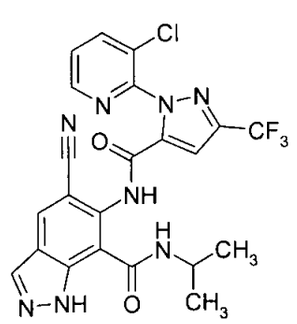
Ver la etapa b del ejemplo 1 para la preparación de este compuesto con éster metílico del ácido 6-amino-5-ciano-1H-indazol-7-carboxílico como material de partida. Al cabo de 5 horas de reacción a temperatura ambiente, los solventes se evaporan y se añade agua al residuo. El producto se precipita a pH 3 por adición de HCl acuoso 1 N, se filtra, se lava con una cantidad mínima de agua y se seca por destilación azeotrópica con tolueno. El sólido amarillento (90%) obtenido se usa directamente en la siguiente etapa; LC/MS: 203 $(M+H)^+$.

c) Preparación de 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-9-oxo-1,9-dihidro-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-5-carbonitrilo



Ver la etapa c en el ejemplo 1 para la preparación de este compuesto con ácido 6-amino-5-ciano-1H-indazol-7-carboxílico como material de partida. La mezcla de reacción se agita a 50 °C durante 16 horas y luego se concentra al vacío. El residuo sólido se tritura con una cantidad mínima de agua y se filtra. El sólido amarillo aislado se seca y se usa en la siguiente etapa; LC/MS: 458/460 $(M+H)^+$.

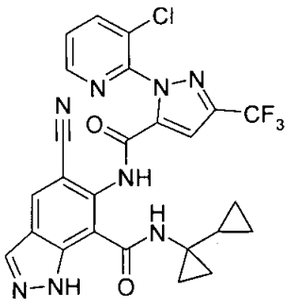
d) Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-ciano-1H-indazol-7-carboxílico



A una mezcla de 600 mg del 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-9-oxo-1,9-dihidro-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-5-carbonitrilo anterior en 5 ml de acetonitrilo/agua (4 : 1, v/v) se añaden 1,1 ml (12,9 mmol) de isopropilamina. La mezcla de reacción se agita durante 4 horas a temperatura ambiente y luego se concentra al vacío.

Después de la purificación por cromatografía flash (SiO_2, hexanos/acetato de etilo 4 : 1), se obtienen 250 mg (38%) de un sólido blanco; LC/MS: 518/520 $(M+H)^+$.

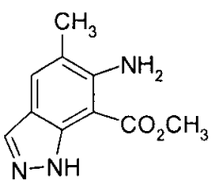
Ejemplo 26: Preparación de biciclopropil-1-ilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-ciano-1H-indazol-7-carboxílico:



A una solución de 500 mg del 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-9-oxo-1,9-dihidro-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-5-carbonitrilo anteriore en 8 ml de *N,N*-dimetilformamida se añaden 218 mg (1,63 mmol) de clorhidrato de biciclopropil-1-ilamina y 303 µl (2,18 mmol) de trietilamina. La reacción se agita a 60 °C durante 24 horas y luego se concentra al vacío. El residuo se extrae con agua y acetato de etilo. Las fases se separan y la capa acuosa se lava con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se lavan varias veces con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, hexanos/acetato de etilo 3 : 9) da como resultado 76 mg (12% en dos etapas) del producto en forma de un sólido blanco; LC/MS: 555/557 $(M+H)^+$.

Ejemplo 27: Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico:

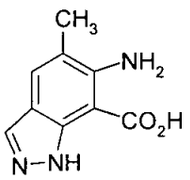
a) Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico



A una solución de 500 mg (1,85 mmol) de éster metílico del ácido 6-amino-5-bromo-1H-indazol-7-carboxílico, preparado como en la etapa a en el ejemplo 16, en 10 ml de dioxano bajo una atmósfera de argón, se añaden 767 mg (5,55 mmol) de K_2CO_3, 106 mg (0,09 mmol) de tetrakis(trifenilfosfina)paladio y 232 mg (1,85 mmol) de trimetilboroxina. La mezcla de reacción se agita en un horno a microondas a 180 °C durante 5 minutos. Después de filtrar sobre Celite

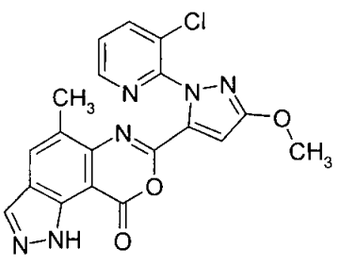
y concentrar al vacío, el residuo se purifica secuencialmente por cromatografía flash (SiO_2, hexanos/acetato de etilo 6 : 4) y cromatografía en fase inversa para obtener 163 mg de producto (43% en dos etapas) en forma de un sólido amarillento pálido; LC/MS: 206/207 $(M+H)^+$.

b) Preparación de ácido 6-amino-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico



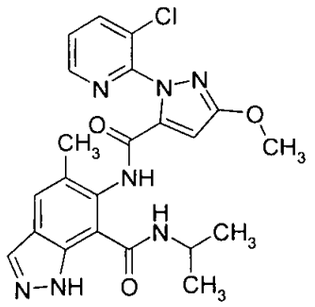
Ver la etapa b del ejemplo 1 para la preparación de este compuesto con éster metílico del ácido 6-amino-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico como material de partida. Después de un tiempo de reacción de 24 h a temperatura ambiente, los solventes se evaporan y se añade agua al residuo. El producto se precipita a pH 3 por adición de HCl acuoso 1 N, se filtra, se lava con una cantidad mínima de agua y se seca por destilación azeotrópica con tolueno. El sólido amarillento (91%) obtenido se usa directamente en la siguiente etapa; LC/MS: 5192/193 $(M+H)^+$.

c) Preparación de 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-il]-5-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona



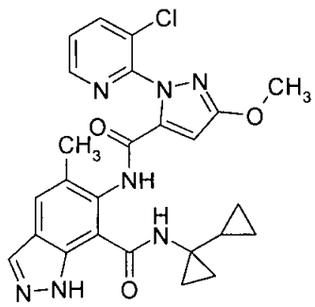
Ver la etapa c en el ejemplo 1 para la preparación de este compuesto con ácido 6-amino-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico como material de partida. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 16 horas y luego se concentra al vacío. El residuo sólido se tritura con una cantidad mínima de agua y se filtra. El sólido amarillento aislado se seca y se usa en la siguiente etapa; LC/MS: 409/411 $(M+H)^+$.

d) Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico



A una mezcla de 500 mg de la 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-il]-5-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona anterior en 10 ml de una mezcla 4 : 1 (v/v) de acetonitrilo/agua se añade 1,0 ml (12,2 mmol) de isopropilamina. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora a temperatura ambiente y durante 2,5 horas a 60 °C y luego se concentra al vacío. El residuo se extrae con salmuera y éter ter-butilmetílico. Las fases se separan y la capa acuosa se lava con éter ter-butilmetílico. Las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, hexanos/acetato de etilo 3 : 7) da como resultado 118 mg (19% en dos etapas) del producto en forma de un sólido blanco; LC/MS: 468/470 $(M+H)^+$, p. f.: 148-151 °C.

Ejemplo 28: Preparación de biciclopropil-1-ilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico:

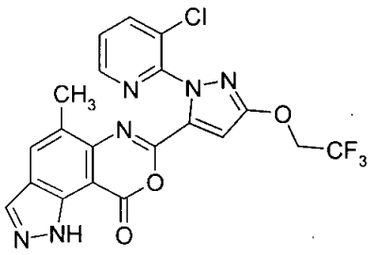


A una solución de 500 mg de la 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-il]-5-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona anterior en 8 ml de *N,N*-dimetilformamida se añaden 244 mg (1,83 mmol) de clorhidrato de biciclopropil-1-ilamina y 340 µl (2,44 mmol) de trietilamina. La reacción se agita a 70 °C durante 16 horas y luego se concentra al vacío. El residuo se extrae con agua y acetato de etilo. Las fases se separan y la capa acuosa se lava con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se lavan varias veces con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. La purificación del residuo por cromatografía

flash (SiO_2, hexanos/acetato de etilo 3 : 7) da como resultado 90 mg (15% en dos etapas) de producto en forma de un sólido amarillento pálido; LC/MS: 506/508 $(M+H)^+$, p. f.: 150-154 °C.

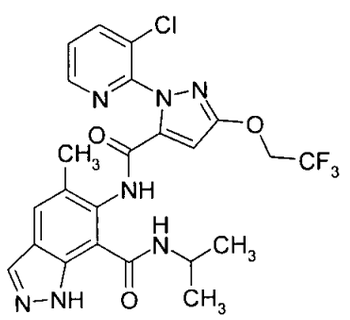
Ejemplo 29: Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-(2,2,2-trifluoro-etoxi)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico:

a) Preparación de 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-(2,2,2-trifluoro-etoxi)-2H-pirazol-3-il]-5-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona



A una suspensión de 500 mg (2,61 mmol) de ácido 6-amino-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico en 20 ml de tetrahidrofurano anhidro se añaden 790 mg (2,61 mmol) de 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-(2,2,2-trifluoro-etoxi)-2H-pirazol-3-carboxílico seguido de 945 µl (11,7 mmol) de piridina. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Luego, la suspensión se enfría hasta 0 °C y se añaden gota a gota 708 µl (9,1 mmol) de cloruro de metansulfonilo. La mezcla se agita a 50 °C durante 16 horas. Luego, el solvente se evapora y el residuo se tritura con una mínima cantidad de agua fría. El precipitado que se forma se filtra y se lava con agua fría. El producto amarillento pálido obtenido (1,0 g) se usa en la siguiente etapa: LC/MS: 477/479 $(M+H)^+$.

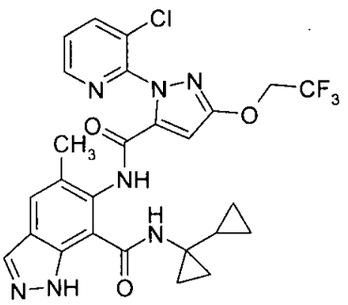
b) Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-(2,2,2-trifluoro-etoxi)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico



A una suspensión de 500 mg de la 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-(2,2,2-trifluoro-etoxi)-2H-pirazol-3-il]-5-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona anterior en 10 ml de acetonitrilo/agua (4 : 1, v/v) se añaden 885 µl (10,4 mmol) de isopropilamina. La mezcla de

reacción se agita durante 16 horas a temperatura ambiente y luego se concentra al vacío. El residuo se extrae con salmuera y acetato de etilo. Las fases se separan y la capa acuosa se lava con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, hexano/acetato de etilo 4 : 6) da como resultado 60 mg (10% en dos etapas) del producto en forma de un sólido blanco; LC/MS: 536/538 $(M+H)^+$, p. f.: 247-250 °C.

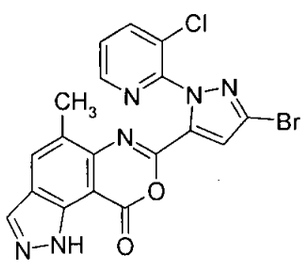
Ejemplo 30: bicicloprópil-1-ilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-(2,2,2-trifluoro-etoxi)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico:



Ver el ejemplo 28 para la preparación de este compuesto con 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-(2,2,2-trifluoro-etoxi)-2H-pirazol-3-il]-5-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida. La reacción se agita a 60 °C durante 24 horas y luego se concentra al vacío. El residuo se extrae con agua y acetato de etilo. Las fases se separan y la capa acuosa se lava con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se lavan varias veces con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, hexano/acetato de etilo 3 : 7) da como resultado 75 mg (10% en dos etapas) del producto en forma de un sólido blanco; LC/MS: 574/576 $(M+H)^+$, p. f.: 240-242 °C.

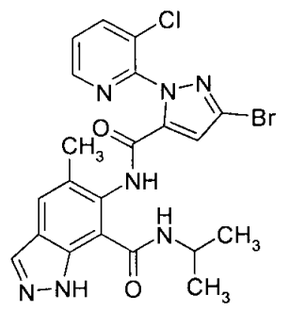
Ejemplo 31: Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico:

a) Preparación de 7-[5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-il]-5-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona



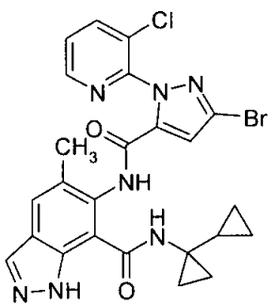
A una suspensión de 700 mg (3,66 mmol) de ácido 6-amino-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico en 26 ml de acetonitrilo anhidro se añaden 1,11 g (3,66 mmol) de ácido 5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carboxílico seguido de 1,3 ml (16,2 mmol) de piridina. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Luego, la suspensión se enfría hasta 0 °C y se añade gota a gota 1,0 ml (12,9 mmol) de cloruro de metansulfonilo. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 16 horas. Luego, el solvente se evapora y el residuo se tritura con una mínima cantidad de agua fría. El precipitado que se forma se filtra, se lava con agua fría y se seca. El producto amarillento pálido obtenido (1,6 g) se usa en la siguiente etapa; LC/MS: 459/461 $(M+H)^+$.

b) Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico



A una suspensión de 600 mg de la 7-[5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-il]-5-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona anterior en 10 ml de acetonitrilo/agua (4 : 1, v/v) se añaden 1,11 ml (13,1 mmol) de isopropilamina. La mezcla de reacción se agita durante 9 horas a temperatura ambiente y luego se concentra al vacío. El residuo se extrae con salmuera y acetato de etilo. Las fases se separan y la capa acuosa se lava con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, hexano/acetato de etilo 1 : 2) da como resultado 110 mg (16% en dos etapas) del producto en forma de un sólido blanco; LC/MS: 518/520 $(M+H)^+$, p. f.: 163-166 °C.

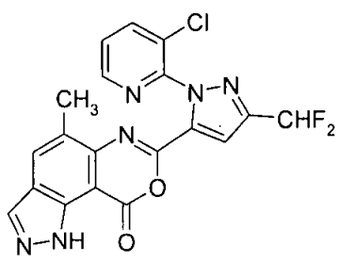
Ejemplo 32: Preparación de biciclopropil-1-ilamida del ácido 6-{[5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico:



Ver el ejemplo 28 para la preparación de este compuesto con 7-[5-bromo-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-il]-5-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona como material de partida. La reacción se agita a 50 °C durante 27 horas y luego se concentra al vacío. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, hexano/acetato de etilo 1 : 2) y la cristalización en hexanos dan como resultado 20 mg (5% en dos etapas) del producto en forma de un sólido blanco; LC/MS: 556/558 $(M+H)^+$, p. f.: 170-173 °C.

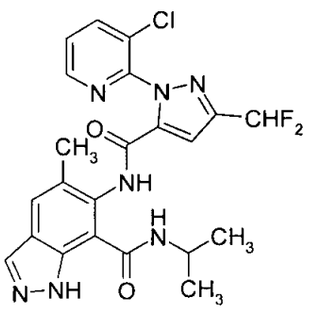
Ejemplo 33: Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-difluorometil-2H-pirazol-3-carbonil] -amino}-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico:

a) Preparación de 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-difluorometil-2H-pirazol-3-il]-5-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona



A una suspensión de 540 mg (2,82 mmol) de 6-amino-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico en 20 ml de acetonitrilo anhidro se añaden 771 mg (2,82 mmol) de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-difluorometil-2H-pirazol-3-carboxílico seguido de 1,02 ml (12,7 mmol) de piridina. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Luego, la suspensión se enfría hasta 0 °C y se agregan gota a gota 766 µl (9,9 mmol) de cloruro de metansulfonilo. La mezcla se agita a 50 °C durante 16 horas. Luego, el solvente se evapora y el residuo se tritura con una mínima cantidad de agua fría. El precipitado que se forma se filtra, se lava con agua fría y se seca. El producto amarillento pálido obtenido se usa en la siguiente etapa; LC/MS: 429/431 $(M+H)^+$.

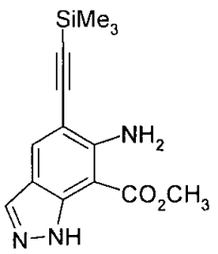
b) Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-difluorometil-2H-pirazol-3-carbonil] -amino}-5-metil-1H-indazol-7-carboxílico



A una suspensión de 600 mg de la 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-difluorometil-2H-pirazol-3-il]-5-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona anterior en 10 ml de acetonitrilo/agua (4 : 1, v/v), se añaden 1,2 ml (14,0 mmol) de isopropilamina. La mezcla de reacción se agita durante 6 horas a temperatura ambiente y luego se concentra al vacío. El residuo se extrae con salmuera y acetato de etilo. Las fases se separan y la capa acuosa se lava con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. La trituración del residuo en acetato de etilo da como resultado 106 mg (15% en dos etapas) del producto en forma de un sólido amarillento pálido; LC/MS: 488/490 $(M+H)^+$; p. f.: 250-253 °C.

Ejemplo 34: Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-etinil-1H-indazol-7-carboxílico:

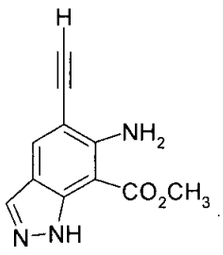
a) Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-5-trimetilsilaniletinil-1H-indazol-7-carboxílico



A una solución de 1,5 g (5,6 mmol) de éster metílico del ácido 6-amino-5-bromo-1H-indazol-7-carboxílico, preparado como en la etapa a en el ejemplo 16, en 3 ml de *N,N*-dimetilformamida bajo una atmósfera de argón se añaden 785 µl (5,6 mmol) de trimetilsililacetileno, 8,65 ml de dietilamina (83,2 mmol), 194 mg (0,28 mmol) de diclorobis(trifenilfosfina)paladio II y 53 mg (0,28 mmol) de yoduro de cobre. La mezcla de reacción se agita en un horno a microondas a 150 °C durante 5 minutos, se filtra sobre Celite (lavado con acetato de etilo) y se concentra al vacío. El residuo se purifica por cromatografía

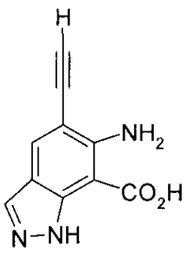
flash (SiO_2, hexano/acetato de etilo 2 : 1) para obtener 970 mg del producto (61%) en forma de un sólido amarillento; LC/MS: 288/289 $(M+H)^+$.

b) Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-5-etinil-1H-indazol-7-carboxílico



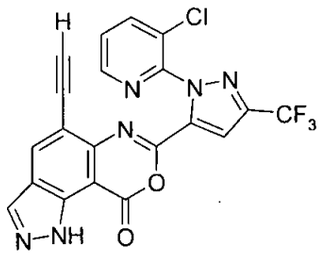
A una solución de 500 mg (1,74 mmol) de éster metílico del ácido 6-amino-5-trimetilsilaniletinil-1H-indazol-7-carboxílico en 17 ml de tetrahidrofurano anhidro bajo una atmósfera de argón se añaden 2,6 ml (2,6 mmol) de una solución 1 M de fluoruro de tetrabutilamonio en tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 2 horas. Se añaden agua y éter ter-butilmetílico y las dos fases se separan. La capa acuosa se extrae con éter ter-butilmetílico. Los extractos orgánicos combinados se lavan con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. El residuo se suspende en hexanos. La filtración da como resultado 210 mg (56 %) del producto en forma de un sólido amarillento; LC/MS: 216/217 $(M+H)^+$.

c) Preparación de ácido 6-amino-5-etinil-1H-indazol-7-carboxílico



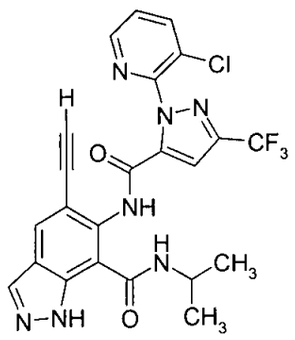
A una solución de 200 mg (0,93 mmol) de éster metílico del ácido 6-amino-5-etinil-1H-indazol-7-carboxílico en 4,2 ml de dioxano y 0,2 ml de metanol se añaden 2,3 ml (2,3 mmol) de una solución acuosa 1 N de NaOH. La mezcla se agita durante 5 horas a 50 °C. Los solventes se evaporan y se añade agua al residuo. El producto se precipita a pH 4 por adición de HCl acuoso 1 N, se filtra, se lava con una cantidad mínima de agua y se seca por destilación azeotrópica con tolueno. El sólido amarillento obtenido se usa directamente en la siguiente etapa; LC/MS: 202/203 $(M+H)^+$.

d) Preparación de 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-5-etinil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona



A una suspensión de 200 mg (0,99 mmol) de 6-amino-5-etinil-1H-indazol-7-carboxílico en 7 ml de acetonitrilo anhidro se añaden 290 mg (0,99 mmol) de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-triluorometil-2H-pirazol-3-carboxílico seguido de 360 µl (4,5 mmol) de piridina. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Luego, la suspensión se enfría hasta 0 °C y se agregan gota a gota 270 µl (3,5 mmol) de cloruro de metansulfonilo. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 16 horas. Luego, el solvente se evapora y el residuo se tritura con una mínima cantidad de agua fría. El precipitado que se forma se filtra y se lava con agua fría. El producto amarillento pálido obtenido (426 mg) se usa en la siguiente etapa; LC/MS: 457/459 $(M+H)^+$.

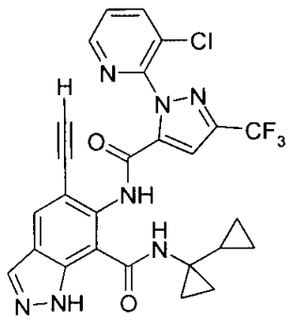
e) Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-ciano-1H-indazol-7-carboxílico



A una mezcla de 426 mg de la 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-5-etinil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona anterior en 7 ml de una mezcla 4 : 1 (v/v) de acetonitrilo/agua se añaden 0,79 ml (9,3 mmol) de isopropilamina. La mezcla de reacción se agita durante 4 horas a temperatura ambiente y luego se concentra al vacío. Después de la purificación por cromatografía flash (SiO_2, hexano/acetato de etilo 4 : 1), se

obtienen 250 mg (38%) de producto en forma de un sólido amarillo; LC/MS: 516/518 $(M+H)^+$; p. f.: 226-229 °C.

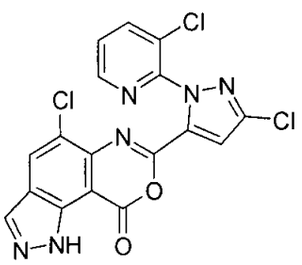
Ejemplo 35: Preparación de bicicloprop-1-ilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-5-etinil-1H-indazol-7-carboxílico:



A una solución de 530 mg de la 7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-5-etinil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona anterior en 10 ml de *N,N*-dimetilformamida, se añaden 465 mg (3,48 mmol) de clorhidrato de bicicloprop-1-ilamina y 485 µl (3,48 mmol) de trietilamina. La reacción se agita a 50 °C durante 16 horas y luego se concentra al vacío. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, hexano/acetato de etilo 3 : 7) da como resultado 200 mg (31% en dos etapas) del producto en forma de un sólido blanco; LC/MS: 554/556 $(M+H)^+$, p. f.: 246-248 °C.

Ejemplo 36: Preparación de isopropilamida del ácido 5-cloro-6-{[5-cloro-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:

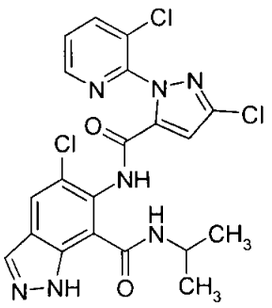
a) Preparación de 5-cloro-7-[5-cloro-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-il]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona



A una suspensión de 1,00 g (4,58 mmol) de ácido 6-amino-5-cloro-1H-indazol-7-carboxílico en 40 ml de acetonitrilo anhidro se añaden 1,18 g (4,58 mmol) de ácido 5-cloro-2-(3-cloro-piridin-2-il)- 2H-pirazol-3-carboxílico seguido de 1,7 ml (20,6 mmol) de piridina. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Luego, la suspensión se enfría hasta 0 °C

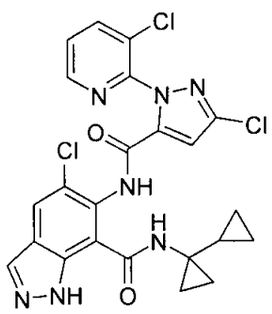
y se agregan gota a gota 1,25 ml (16,0 mmol) de cloruro de metansulfonilo. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 6 horas. Luego, el solvente se evapora y el residuo se tritura con una mínima cantidad de agua fría. El precipitado, que se forma se filtra, se lava con agua fría y se seca. La purificación por cromatografía flash (SiO_2, tolueno/cloruro de metileno/acetato de etilo 10 : 10 : 3) da como resultado 910 mg (39%) del producto en forma de un sólido amarillento; LC/MS: 433/435 $(M+H)^+$.

b) Preparación de isopropilamida del ácido 5-cloro-6-{[5-cloro-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico



A una suspensión de 210 mg (0,40 mmol) de la 5-cloro-7-[5-cloro-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-il]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona anterior en 4,2 ml de tetrahidrofurano se añaden 110 µl (1,3 mmol) de isopropilamina. La mezcla de reacción se agita durante 4 horas a temperatura ambiente y luego se concentra al vacío. La purificación del residuo por cromatografía en fase inversa da como resultado 111 mg (52%) del producto en forma de un sólido blanco; LC/MS: 514/516 $(M+Na)^+$.

Ejemplo 37: Preparación de bicicloprópil-1-ilamida del ácido 5-cloro-6-{[5-cloro-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:

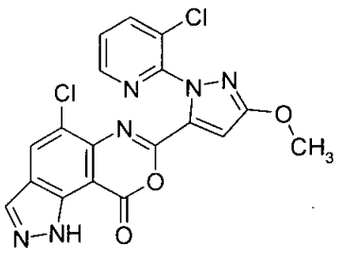


A una solución de 400 mg (0,78 mmol) de la 5-cloro-7-[5-cloro-2-(3-cloro-piridin-2-il)-2H-pirazol-3-il]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona anterior en 8 ml de *N,N*-dimetilformamida se añaden 262 mg (1,96 mmol) de clorhidrato de bicicloprópil-1-ilamina y 273

µl (1,96 mmol) de trietilamina. La reacción se agita a 50 °C durante 16 horas y luego se concentra al vacío. El residuo se extrae con agua y éter ter-butilmetílico. Las fases se separan y la capa acuosa se lava dos veces con éter ter-butilmetílico. Las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, hexanos/acetato de etilo 1 : 1 a 1 : 2, gradiente) da como resultado 380 mg (91%) del producto en forma de un sólido blanco; LC/MS: 530/532 $(M+H)^+$, p. f.: 173-175 °C.

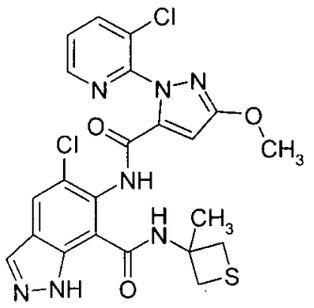
Ejemplo 38: Preparación de (3-metil-1,1-dioxo-1lambda*6*-tietan-3-il)-amida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:

a) Preparación de 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-il]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona



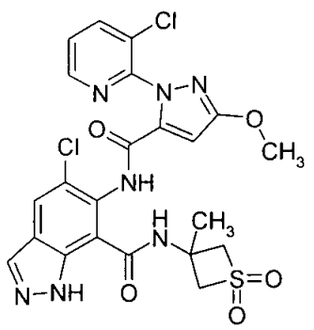
A una suspensión de 400 mg (1,89 mmol) de 6-amino-5-cloro-1H-indazol-7-carboxílico en 16 ml de tetrahidrofurano anhidro se añaden 479 mg (1,89 mmol) de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carboxílico seguido de 684 µl (8,50 mmol) de piridina. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Luego, la suspensión se enfría hasta 0 °C y se añaden gota a gota 516 µl (6,66 mmol) de cloruro de metansulfonilo. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 5 horas. Luego, el solvente se evapora y el residuo se tritura con una mínima cantidad de agua fría. El precipitado, que se forma se filtra y se lava con agua fría. El producto amarillento pálido obtenido (870 mg) se usa en la siguiente etapa; LC/MS: 530/532 $(M+H)^+$.

b) Preparación de (3-metil-tietan-3-il)-amida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico



A una solución de 500 mg (1,16 mmol) de la 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-il]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona anterior en 10 ml de *N,N*-dimetilformamida se añaden 396 mg (3,49 mmol) de 3-metil-tietan-3-ilamina. La reacción se agita a 60 °C durante 72 horas y luego se concentra al vacío. El residuo se extrae con agua y acetato de etilo. Las fases se separan y la capa acuosa se lava tres veces con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, hexanos/acetato de etilo 1 : 2) da como resultado 276 mg (44%) del producto en forma de un sólido blanco; LC/MS: 532/534 $(M+H)^+$, p. f.: 162-165 °C.

c) Preparación de (3-metil-1,1-dioxo-1lambda*6*-tietan-3-il)-amida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico

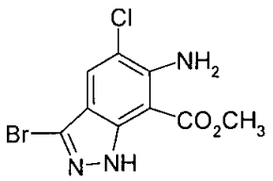


A una mezcla de 240 mg (0,41 mmol) de (3-metil-tietan-3-il)-amida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico en 16,8 ml de cloruro de metileno a temperatura ambiente se añaden gota a gota 300 mg (1,22 mmol) de ácido m-cloroperbenzoico disuelto en 2,0 ml de cloruro de metileno. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 16 horas. El solvente luego se evapora y se añaden acetato de etilo y bicarbonato de sodio saturado acuoso. Las fases se separan y la capa acuosa se lava con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2,

acetato de etilo) da como resultado 115 mg (50%) del producto en forma de un sólido blanco; LC/MS: 564/566 $(M+H)^+$; p. f.: 167-170 °C.

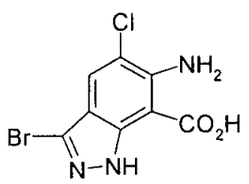
Ejemplo 39: Preparación de isopropilamida del ácido 3-bromo-5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:

a) Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-3-bromo-5-cloro-1H-indazol-7-carboxílico



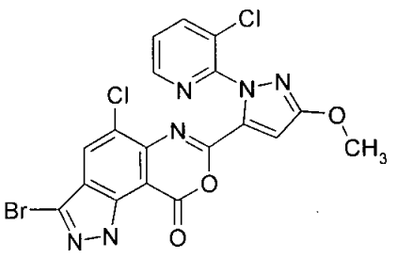
A una solución de 9 g (29,92 mmol) de éster metílico del ácido 6-amino-5-cloro-1H-indazol-7-carboxílico en 68 ml de ácido acético a 80 °C, se añaden gota a gota 2 ml (38,89 mmol) de bromo. La mezcla se agita durante la noche a 80 °C. Los solventes se evaporan y se añade agua al residuo. El producto se precipita a pH 5 por adición de NaOH acuoso 1 N, se filtra, se lava con una cantidad mínima de agua y se seca a alto vacío. Se obtiene 1 g (3,28 mmol, 11%) de producto puro; LC/MS: 305/306 $(M+H)^+$.

b) Preparación de ácido 6-amino-3-bromo-5-cloro-1H-indazol-7-carboxílico



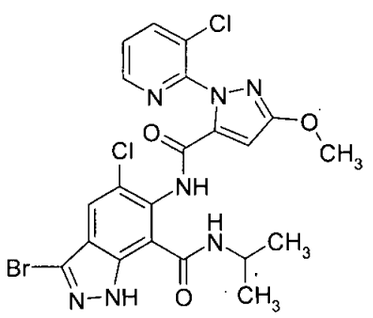
Ver la etapa b del ejemplo 1 para la preparación de este compuesto con éster metílico del ácido 6-amino-3-bromo-5-cloro-1H-indazol-7-carboxílico como material de partida. Después de un tiempo de reacción de 24 h a temperatura ambiente, los solventes se evaporan y se añade agua al residuo. El producto se precipita a pH 4 por adición de HCl concentrado, se filtra, se lava con una cantidad mínima de agua y se seca en una bomba de alto vacío. El sólido crudo (832 mg) obtenido se usa directamente en la siguiente etapa; LC/MS: 291/292 $(M+H)^+$.

c) Preparación de 3-bromo-5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-il]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona



A una suspensión de 400 mg (1,38 mmol) de ácido 6-amino-3-bromo-5-cloro-1H-indazol-7-carboxílico en 16 ml de tetrahidrofurano anhidro a 10 °C, se añaden 349 mg (1,38 mmol) de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carboxílico seguido de 499 µl (6,20 mmol) de piridina. Luego, la suspensión se enfría hasta 0 °C y se agregan gota a gota 376 µl (4,82 mmol) de cloruro de metansulfonilo. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante la noche. La reacción no está completa y, por ello, se añaden 166 µl (2,07 mmol) de piridina seguido de 349 mg (1,38 mmol) de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carboxílico. La reacción se vuelve a agitar a temperatura ambiente durante 5 horas. Luego, el solvente se evapora y el residuo se tritura con una mínima cantidad de agua fría. El precipitado que se forma se filtra y se lava con agua fría. El producto amarillento pálido obtenido se purifica por cromatografía flash (SiO_2, heptano/acetato de etilo 1 : 1) da como resultado 200 mg (0,47 mmol, 34%) del producto en forma de un sólido; LC/MS: 509/511 $(M+H)^+$.

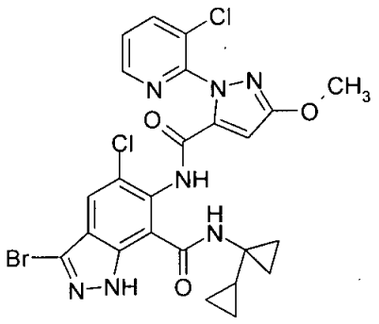
d) Preparación de isopropilamida del ácido 3-bromo-5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico



A una suspensión de 120 mg (0,24 mmol) de la 3-bromo-5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-il]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona anterior en 2,4 ml de una mezcla de acetonitrilo:H_2O 4:2 (v/v) se añaden 60 µl (0,71 mmol) de isopropilamina. La mezcla de reacción se agita durante 6 horas a temperatura ambiente. Luego se añade salmuera a la mezcla y el producto se extrae con acetato de etilo (3 veces). Las fases orgánicas reagrupadas se secan sobre Na_2SO_4, se filtran y se evaporan. La purificación del

residuo por cromatografía flash (SiO_2, heptano/acetato de etilo 1 : 2) da como resultado 56 mg (42%) de un sólido blanco; LC/MS: 568/570 $(M+H)^+$, p. f.: 217-218 °C.

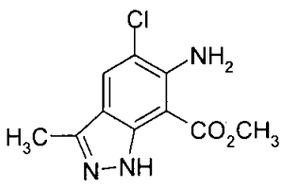
Ejemplo 40: Preparación de biciclopropil-1-ilamida del ácido 3-bromo-5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-1H-indazol-7-carboxílico:



A una solución de 120 mg (0,24 mmol) de la anterior 3-bromo-5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-metoxi-2H-pirazol-3-il]-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona en 2,4 ml de *N,N*-dimetilformamida se añaden 95 mg (0,71 mmol) de clorhidrato de biciclopropil-1-ilamina y 99 µl (0,71 mmol) de trietilamina. La reacción se agita a 50 °C durante 24 horas y luego se concentra al vacío. El residuo se extrae con acetona y después de filtrar, el filtrado se evapora. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, hexanos/acetato de etilo 1 : 1) da como resultado 80 mg (56%) de un sólido; LC/MS: 606/608 $(M+H)^+$, p. f.: 190-194 °C.

Ejemplo 41: Preparación de isopropilamida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-3-metil-1H-indazol-7-carboxílico:

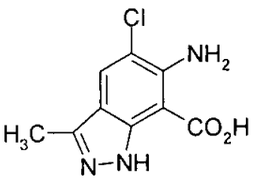
a) Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-5-cloro-3-metil-1H-indazol-7-carboxílico



A una solución de 899 mg (5,91 mmol) de 9-metoxi-9-bora-biciclo[3,3,1]nonano en 5 ml de tetrahidrofurano anhidro se añaden gota a gota 3,71 ml (5,91 mmol) de una solución 1 N de metil-litio en éter dietílico. Al cabo de algunos minutos de agitación, se agrega una mezcla de éster metílico del ácido 6-amino-3-bromo-5-cloro-1H-indazol-7-carboxílico, preparada como en la etapa a en el ejemplo 39 y 104 mg (0,15 mmol) de dicloruro de bis(trifenilfosfina) paladio (II) en 10 ml de tetrahidrofurano anhidro. La mezcla de reacción se agita en un horno a microondas

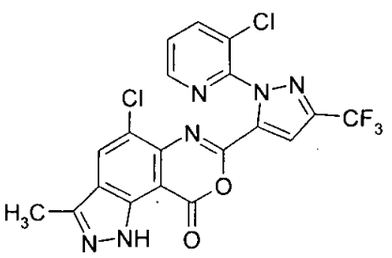
a 150 °C durante 15 minutos. Después de filtrar sobre Celite y concentrar al vacío, el residuo se purifica por cromatografía flash (SiO_2, hexanos/acetato de etilo 1 : 1) para obtener 470 mg de producto (66%) en forma de un sólido amarillento pálido; LC/MS: 240/242 $(M+H)^+$.

b) Preparación de ácido 6-amino-5-cloro-3-metil-1H-indazol-7-carboxílico



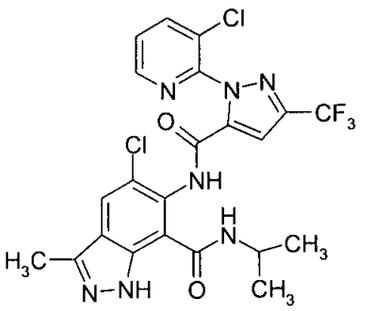
Ver la etapa b del ejemplo 1 para la preparación de este compuesto con éster metílico del ácido 6-amino-5-cloro-3-metil-1H-indazol-7-carboxílico como material de partida. Al cabo de un tiempo de reacción de 24 h a temperatura ambiente, los solventes se evaporan y se añade agua al residuo. El producto se precipita a pH 4 por adición de HCl concentrado, se filtra, se lava con una cantidad mínima de agua y se seca en una bomba de alto vacío. El sólido crudo (92%) obtenido se usa directamente en la siguiente etapa; LC/MS: 226/228 $(M+H)^+$.

c) Preparación de 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-3-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona



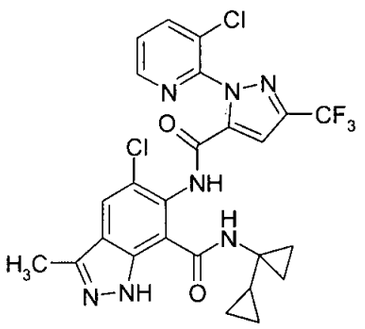
A una suspensión de 540 mg (2,39 mmol) de ácido 6-amino-5-cloro-3-metil-1H-indazol-7-carboxílico en 22 ml de tetrahidrofurano anhidro a 10 °C, se añaden 698 mg (2,39 mmol) de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carboxílico seguido de 963 µl (11,97 mmol) de piridina. Luego, la suspensión se enfría hasta 0 °C y se agregan 748 µl (9,57 mmol) de cloruro de metansulfonilo gota a gota. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 48 horas. Luego, el solvente se evapora y el residuo se extrae con acetona. Tras filtrar, el filtrado se evapora al vacío. El residuo obtenido se purifica por cromatografía flash (SiO_2, heptano/acetato de etilo 1 : 2) y da como resultado 810 mg (1,68 mmol, 70%) del producto en forma de un sólido; LC/MS: 481/483 $(M+H)^+$.

d) Preparación de isopropilamida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-3-metil-1H-indazol-7-carboxílico



A una suspensión de 148 mg (0,20 mmol) de la anterior 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-3-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona en 5,92 ml de una mezcla de acetonitrilo: H_2O 4:1 (v/v) se añaden 51 µl (0,60 mmol) de isopropilamina. La mezcla de reacción se agita durante 6 horas a temperatura ambiente. Luego se añade salmuera a la mezcla y el producto se extrae con acetato de etilo (3 veces). Las fases orgánicas reagrupadas se secan sobre Na_2SO_4, se filtran y se evaporan. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, heptano/acetato de etilo 1 : 1) da como resultado 30 mg (28%) de un sólido blanco; LC/MS: 540/542 $(M+H)^+$, p. f.: 235-236 °C.

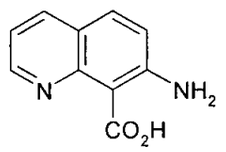
Ejemplo 42: Preparación de biciclopropil-1-ilamida del ácido 5-cloro-6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-3-metil-1H-indazol-7-carboxílico:



A una solución de 150 mg (0,25 mmol) de la anterior 5-cloro-7-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-3-metil-1H-8-oxa-1,2,6-triaza-ciclopenta[a]naftalen-9-ona en 3 ml de *N,N*-dimetilformamida se añaden 100 mg (0,75 mmol) de clorhidrato de biciclopropil-1-ilamina y 104 µl (0,75 mmol) de trietilamina. La reacción se agita a 50 °C durante 24 horas y luego se concentra al vacío. El residuo se extrae con acetona y después de filtrar, el filtrado se evapora. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, hexanos/acetato de etilo 3 : 2) da como resultado 70 mg (48%) de un sólido; LC/MS: 578/580 $(M+H)^+$, p. f.: 228-229 °C.

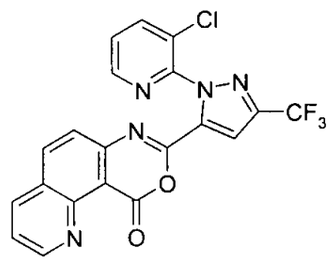
Ejemplo 43: Preparación de isopropilamida del ácido 6-cloro-7-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-quinolin-8-carboxílico:

a) Preparación de ácido 7-amino-quinolin-8-carboxílico



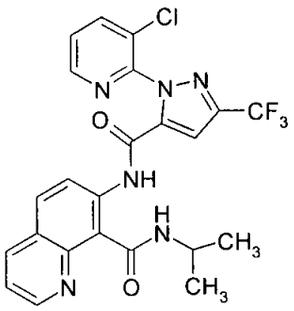
Este compuesto se prepara tal como se describe en *Chem. Pharm. Bull.* **1985**, 33, 4, 1360 y *J. Med. Chem.*, **2002**, 45, 3692; LC/MS: 189/190 $(M+H)^+$. El material de partida 7-nitro-quinolina se prepara como en los documentos US5283336 (1994) y WO03068749.

b) Preparación de 2-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-3-oxa-1,5-diaza-fenantren-4-ona



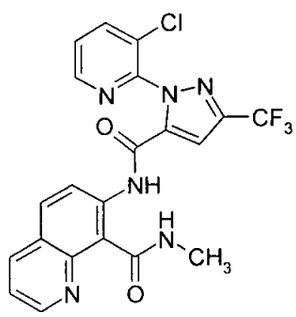
A una suspensión de 500 mg (2,66 mmol) de ácido 7-amino-quinolin-8-carboxílico en 20 ml de tetrahidrofurano anhidro a 10 °C, se añaden 775 mg (2,66 mmol) de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carboxílico seguido de 1,07 ml (13,28 mmol) de piridina. Luego, la suspensión se enfría hasta 0 °C y se añaden gota a gota 830 µl (10,63 mmol) de cloruro de metansulfonilo. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 48 horas. Luego, el solvente se evapora y el residuo se precipita con una cantidad mínima de agua. La filtración dio 180 mg de producto después de secar en una bomba de alto vacío. El filtrado se evapora y el residuo obtenido se purifica por cromatografía flash para obtener 100 mg más de producto en forma de un sólido. El rendimiento general es del 24%; LC/MS: 444/446 $(M+H)^+$.

c) Preparación de isopropilamida del ácido 7-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-quinolin-8-carboxílico



A una suspensión de 140 mg (0,28 mmol) de la anterior 2-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-3-oxa-1,5-diaza-fenantren-4-ona en 5,60 ml de una mezcla de acetonitrilo: H_2O 4:1 (v/v) se añaden 73 µl (0,85 mmol) de isopropilamina. La mezcla de reacción se agita durante 6 horas a temperatura ambiente. Luego se añade salmuera a la mezcla y el producto se extrae con acetato de etilo (3 veces). Las fases orgánicas reagrupadas se secan sobre Na_2SO_4, se filtran y se evaporan. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, heptano y acetato de etilo as eluyentes) da como resultado 100 mg (70%) de un sólido blanco; LC/MS: 503/505 $(M+H)^+$, p. f.: 225-226 °C.

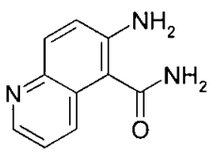
Ejemplo 44: Preparación de metilamida del ácido 7-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-quinolin-8-carboxílico:



A una suspensión de 140 mg (0,28 mmol) de la anterior 2-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-3-oxa-1,5-diaza-fenantren-4-ona en 5,60 ml de una mezcla de acetonitrilo: H_2O 4:1 (v/v) se añaden 74 µl (0,85 mmol) de metilamina (solución al 40% en agua). La mezcla de reacción se agita durante 6 horas a temperatura ambiente. Luego se añade salmuera a la mezcla y el producto se extrae con acetato de etilo (3 veces). Las fases orgánicas reagrupadas se secan sobre Na_2SO_4, se filtran y se evaporan. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, heptano y acetato de etilo as eluyentes) da como resultado 84 mg (62%) de un sólido blanco; LC/MS: 475/477 $(M+H)^+$, p. f.: 219-220 °C.

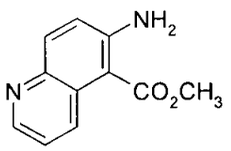
Ejemplo 45: Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-quinolin-5-carboxílico:

a) Preparación de amida del ácido 6-amino-quinolin-5-carboxílico



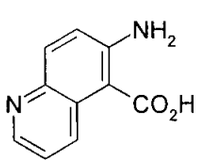
El compuesto se prepara tal como se informó en *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3645 a partir de la 6-nitroquinolina. En estas condiciones, no obtuvimos el ácido 6-amino-quinolin-5-carboxílico como se describió, pero sí la correspondiente amida; LC/MS: 188/189 $(M+H)^+$.

b) Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-quinolin-5-carboxílico



A una solución de 2 g (10,68 mmol) de la anterior amida de ácido 6-amino-quinolin-5-carboxílico en 10,76 ml de metanol absoluto se añaden 2,34 ml (42,73 mmol) de ácido sulfúrico concentrado. La reacción se agita en un microondas durante 13 minutos a 140 °C. La reacción se repite 6 veces con abertura de frasco después de cada corrida, debido a la formación de gas. La mezcla luego se enfría a 0 °C y se añade agua. El pH de la mezcla se eleva lentamente hasta 6 con la adición de una solución acuosa 6 N de NaOH. El pH se ajusta a 8 con una solución acuosa saturada de $NaHCO_3$. El producto se extrae con acetato de etilo (4 veces) y las capas orgánicas combinadas se secan sobre Na_2SO_4, se filtran y se evaporan. Después de la purificación por cromatografía flash con heptano y acetato de etilo como eluyentes, se obtienen 555 mg (26%) de un sólido amarillento; LC/MS: 203/204 $(M+H)^+$.

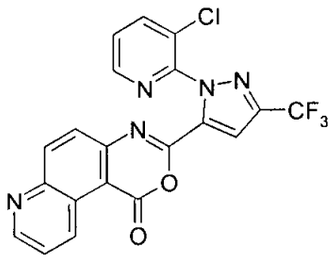
c) Preparación de ácido 6-amino-quinolin-5-carboxílico



A una solución de 540 mg (2,19 mmol) del anterior éster metílico del ácido 6-amino-quinolin-5-carboxílico en 10,8 ml de dioxano y 0,54 ml de metanol se añaden 5,48 ml (5,48 mmol) de una solución acuosa de NaOH 1 N. La reacción se agita 24 horas a temperatura

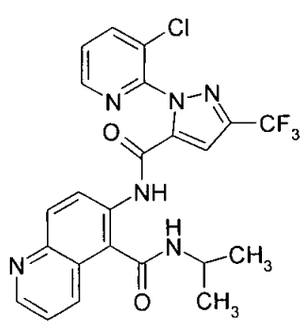
ambiente. Luego, los solventes se evaporan al vacío y el residuo se suspende en una cantidad mínima de agua y se precipita a pH 6 por adición de HCl concentrado. Después de la filtración y el lavado con una cantidad mínima de agua, el sólido obtenido se seca en una bomba de alto vacío para dar 245 mg (60%) de un sólido amarillento; LC/MS: 189/190 $(M+H)^+$.

d) Preparación de 2-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-3-oxa-1,8-diaza-fenantren-4-ona



A una suspensión de 240 mg (1,28 mmol) de ácido 6-amino-quinolin-5-carboxílico en 9,60 ml de tetrahidrofurano anhidro a 10 °C, se añaden 372 mg (1,28 mmol) de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carboxílico seguido de 513 µl (6,38 mmol) de piridina. Luego, la suspensión se enfría hasta 0 °C y se añaden gota a gota 398 µl (5,10 mmol) de cloruro de metansulfonilo. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 48 horas. Luego, el solvente se evapora y el residuo se precipita con una cantidad mínima de acetato de etilo y se lava con acetato de etilo. Después de filtrar, se añade agua al filtrado y la nueva suspensión formada se vuelve a filtrar. Tras secar en una bomba de alto vacío, se obtienen 303 mg (54%) del sólido; LC/MS: 444/446 $(M+H)^+$.

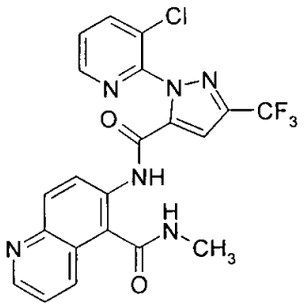
e) Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-quinolin-5-carboxílico



A una suspensión de 150 mg (0,30 mmol) de la anterior 2-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-3-oxa-1,8-diaza-fenantren-4-ona en 6 ml de una mezcla de acetonitrilo: H_2O 4:1 (v/v) se añaden 78 µl (0,91 mmol) de isopropilamina. La mezcla de

reacción se agita durante 6 horas a temperatura ambiente. Luego se añade salmuera a la mezcla y el producto se extrae con acetato de etilo (3 veces). Las fases orgánicas reagrupadas se secan sobre Na_2SO_4, se filtran y se evaporan. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, heptano/acetato de etilo 1 : 1) da como resultado 100 mg (65%) de un sólido blanco; LC/MS: 503/505 $(M+H)^+$, p. f.: 182-183 °C.

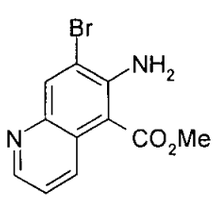
Ejemplo 46: Preparación de metilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-quinolin-5-carboxílico:



A una suspensión de 150 mg (0,30 mmol) de la anterior 2-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-il]-3-oxa-1,8-diaza-fenantren-4-ona en 6 ml de una mezcla de acetonitrilo: H_2O 4:1 (v/v) se añaden 79 µl (0,91 mmol) de metilamina (solución al 40% en agua). La mezcla de reacción se agita durante 6 horas a temperatura ambiente. Luego se añade salmuera a la mezcla y el producto se extrae con acetato de etilo (3 veces). Las fases orgánicas reagrupadas se secan sobre Na_2SO_4, se filtran y se evaporan. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, heptano/acetato de etilo 1 : 1) da como resultado 110 mg (76%) de un sólido blanco; LC/MS: 475/477 $(M+H)^+$, p. f.: 210-211 °C.

Ejemplo 47: Preparación de metilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-7-metil-quinolin-5-carboxílico:

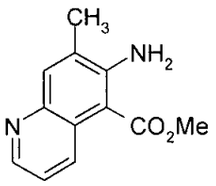
a) Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-7-bromo-quinolin-5-carboxílico



A una mezcla de 6,6 g (32,6 mmol) de éster metílico del ácido 6-amino-quinolin-5-carboxílico, preparado como en la etapa b en el ejemplo 45, en 50 ml de *N*,*N*-dimetilformamida se añaden 5,80 g (17,78 mmol) de *N*-bromosuccinimida. La reacción se agita a temperatura

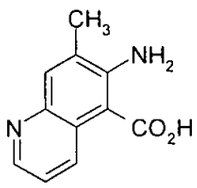
ambiente durante 4 horas. El solvente luego se evapora y el residuo se somete a purificación por cromatografía en columna en gel de sílice con acetato de etilo como eluyente para obtener 1,59 g (17%) del producto en forma de un sólido amarillo; LC/MS: 281/283 $(M+H)^+$.

b) Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-7-metil-quinolin-5-carboxílico



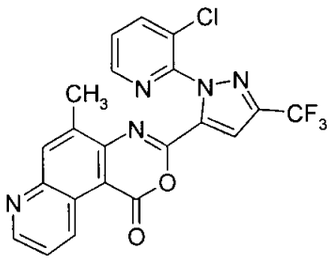
A 1,59 g (5,66 mmol) de éster metílico del ácido 6-amino-7-bromo-quinolin-5-carboxílico en 30 ml de dioxano bajo una atmósfera de argón se añaden 2,35 g (17,0 mmol) de K_2CO_3, 323 mg (0,28 mmol) de tetrakis(trifenilfosfina)paladio y 710 mg (5,66 mmol) de trimetilboroxina. La mezcla de reacción se agita en un horno a microondas a 180 °C durante 10 minutos. Después de filtrar sobre Celite y concentrar al vacío, el residuo se purifica por cromatografía flash (SiO_2, acetato de etilo) y se obtienen 550 mg de producto (45%) en forma de un sólido amarillento; LC/MS: 217/218 $(M+H)^+$.

c) Preparación de ácido 6-amino-7-metil-quinolin-5-carboxílico



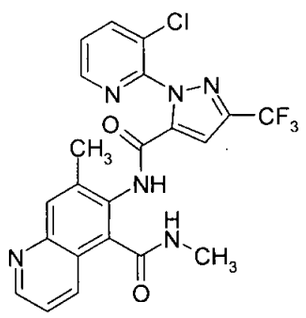
A una solución de 550 mg (2,54 mmol) de éster metílico del ácido 6-amino-7-metil-quinolin-5-carboxílico en 11 ml de dioxano y 0,5 ml de metanol, se añaden 6,4 ml (6,4 mmol) de una solución acuosa de NaOH 1 N. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 16 horas. Los solventes se evaporan y se añade agua al residuo. El producto se precipita a pH 6 por adición de HCl concentrado, se filtra, se lava con una cantidad mínima de agua y se seca en una bomba de alto vacío. El sólido crudo amarillo (282 mg) obtenido se usa directamente en la siguiente etapa; LC/MS: 203/204 $(M+H)^+$.

d) Preparación de 2-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-hidroxi-2H-pirazol-3-il]-10-metil-3-oxa-1,8-diaza-fenantren-4-ona



A una suspensión de 282 mg (1,39 mmol) de ácido 6-amino-7-metil-quinolin-5-carboxílico en 11 ml de THF anhidro se añaden 407 mg (1,39 mmol) de ácido 2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carboxílico seguido de 560 µl (7,0 mmol) de piridina. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. Luego, la suspensión se enfría hasta 0 °C y se añaden gota a gota 430 µl (5,5 mmol) de cloruro de metansulfonilo. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 48 horas. Luego, el solvente se evapora y el residuo se tritura secuencialmente y se filtra con acetato de etilo y con una mínima cantidad de agua fría. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, heptano/acetato de etilo 1 : 2) da como resultado 286 mg (45%) del producto en forma de un sólido amarillento; LC/MS: 468/460 $(M+H)^+$.

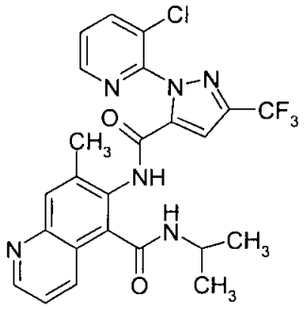
e) Preparación de metilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-7-metil-quinolin-5-carboxílico



A una suspensión de 143 mg (0,31 mmol) de la anterior 2-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-hidroxi-2H-pirazol-3-il]-10-metil-3-oxa-1,8-diaza-fenantren-4-ona en 5 ml de acetonitrilo/agua (4 : 1, v/v), se añaden 80 µl (0,9 mmol) de metilamina acuosa al 40%. La mezcla de reacción se agita durante 6 horas a temperatura ambiente y luego se concentra al vacío. El residuo se extrae con salmuera y acetato de etilo. Las fases se separan y la capa acuosa se lava dos veces con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2,

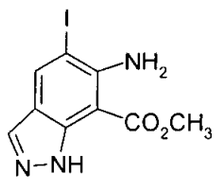
acetato de etilo) da como resultado 25 mg (16%) del producto en forma de un sólido amarillento; LC/MS: 489/491 $(M+H)^+$, p. f.: 150-152 °C (descomposición).

Ejemplo 48: Preparación de isopropilamida del ácido 6-{[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-trifluorometil-2H-pirazol-3-carbonil]-amino}-7-metil-quinolin-5-carboxílico:



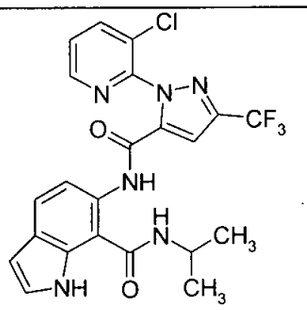
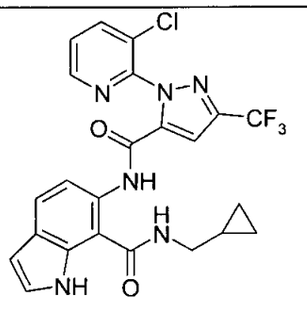
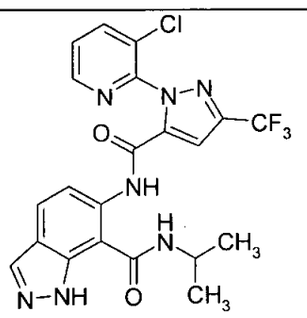
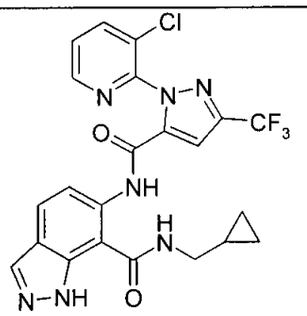
A una suspensión de 143 mg (0,31 mmol) de la anterior 2-[2-(3-cloro-piridin-2-il)-5-hidroxi-2H-pirazol-3-il]-10-metil-3-oxa-1,8-diaza-fenantren-4-ona en 5 ml de acetonitrilo/agua (4 : 1, v/v), se añaden 80 µl (0,9 mmol) de isopropialamina. La mezcla de reacción se agita durante 6 horas a temperatura ambiente y luego se concentra al vacío. El residuo se extrae con salmuera y acetato de etilo. Las fases se separan y la capa acuosa se lava dos veces con acetato de etilo. Las capas orgánicas combinadas se lavan con salmuera, se secan sobre $MgSO_4$ y se concentran al vacío. La purificación del residuo por cromatografía flash (SiO_2, acetato de etilo) da como resultado 56 mg (35%) del producto en forma de un sólido amarillento; LC/MS: 517/519 $(M+H)^+$, p. f.: 162-168 °C (descomposición).

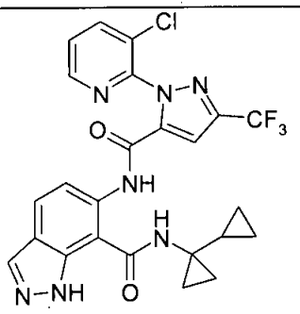
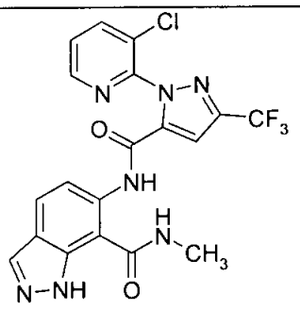
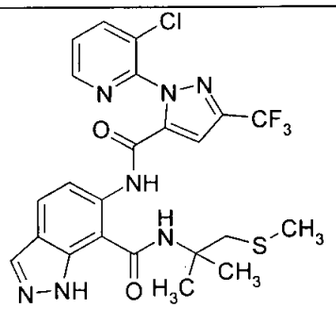
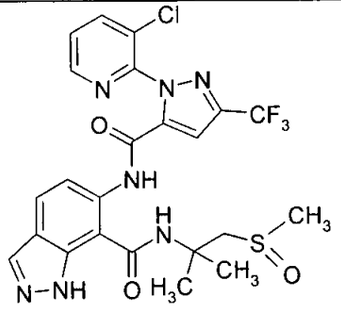
Ejemplo 49: Preparación de éster metílico del ácido 6-amino-5-yodo-1H-indazol-7-carboxílico:

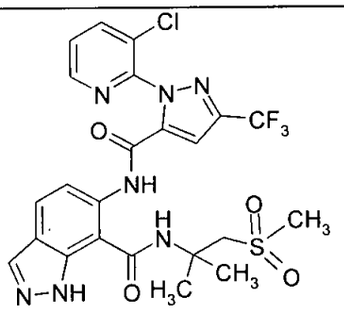
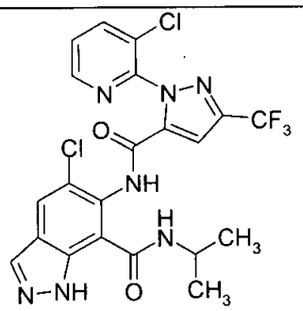
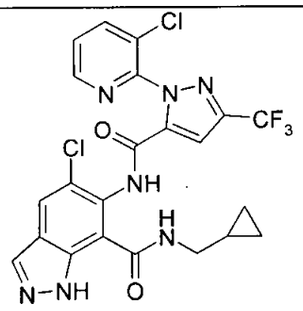
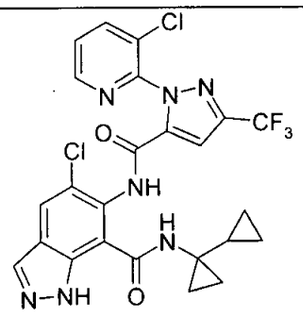


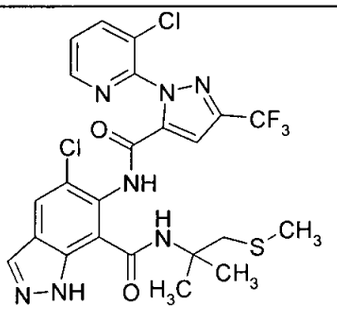
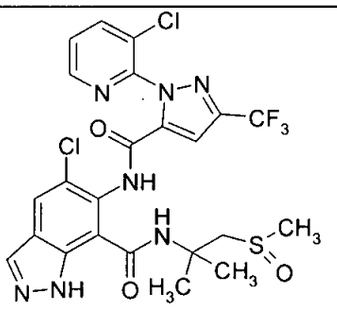
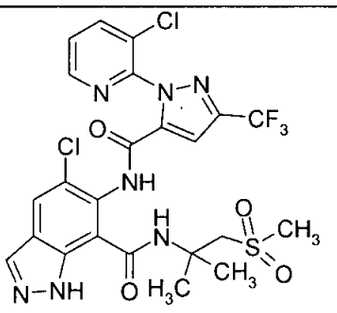
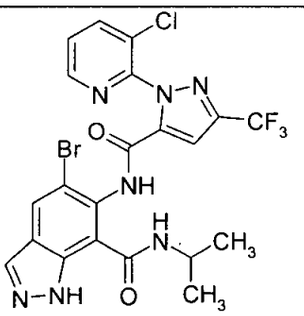
A una solución de 500 mg (2,61 mmol) de éster metílico del ácido 6-amino-1H-indazol-7-carboxílico, preparada como en la etapa a en el ejemplo 10, en 5 ml de acetonitrilo se añaden 1,29 g (5,73 mmol) de *N*-yodosuccinimida. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 1 hora y a 50 °C durante 6 horas. El solvente luego se evapora y el residuo se suspende en agua. La filtración da como resultado 750 mg (91 %) del producto en forma de un sólido de color marrón; LC/MS: 318/319 $(M+H)^+$.

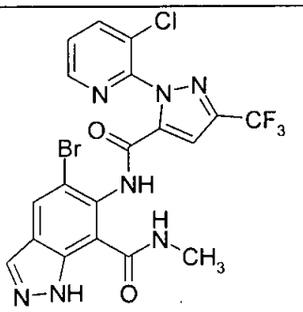
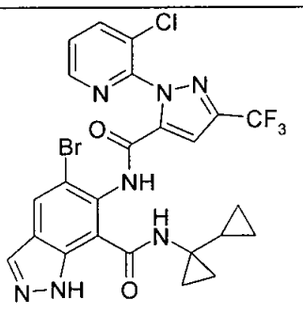
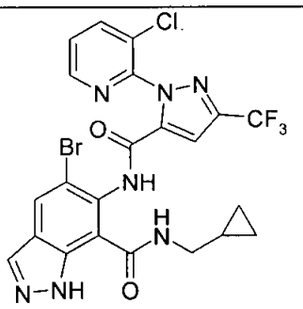
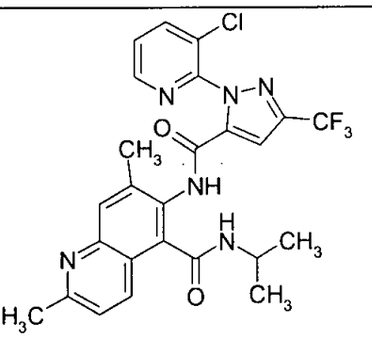
Tabla P: Datos físicos de los compuestos de la fórmula I:

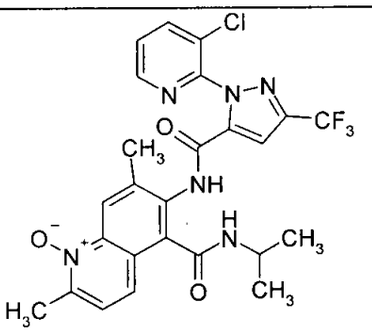
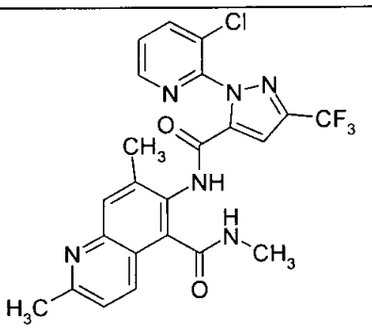
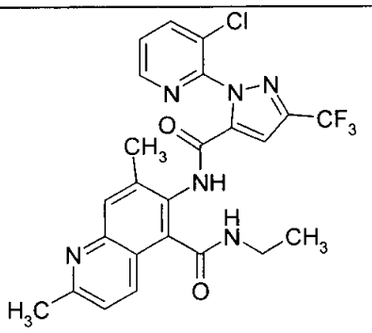
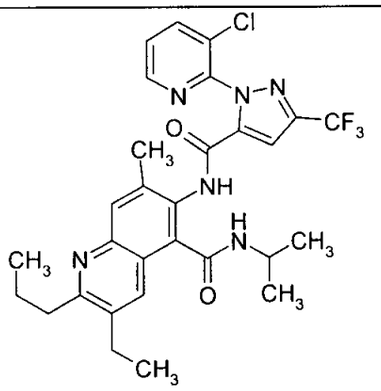
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.1	 ejemplo 1	240-242 °C	LC/MS: 513/515 $(M+Na)^+$
P.2	 ejemplo 2	239-241 °C	LC/MS: 525/527 $(M+Na)^+$
P.3	 etapa d ejemplo 3	203-205 °C	LC/MS: 492/494 $(M+H)^+$
P.4	 ejemplo 4	240-242 °C	LC/MS: 504/506 $(M+H)^+$

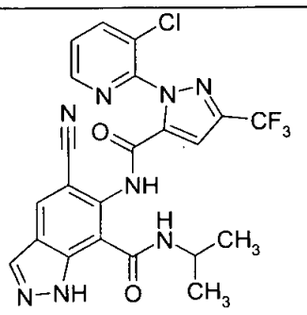
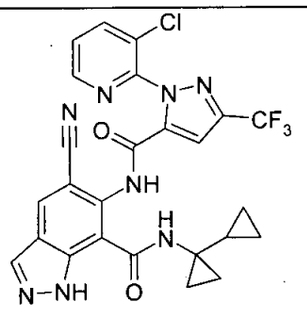
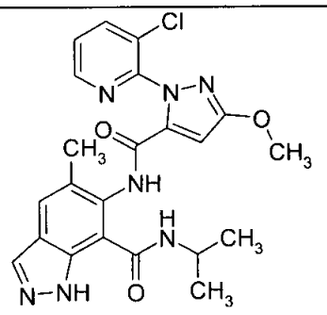
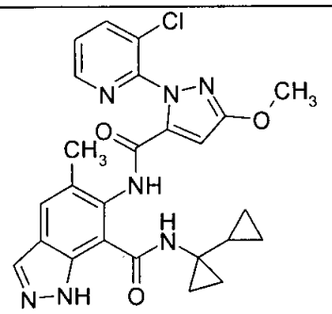
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.5	 ejemplo 5	224-227 °C	LC/MS: 530/532 $(M+H)^+$
P.6	 ejemplo 6	190-192 °C	LC/MS: 464/466 $(M+H)^+$
P.7	 ejemplo 7	100-105 °C	LC/MS: 552/554 $(M+H)^+$
P.8	 ejemplo 8	–	LC/MS: 568/570 $(M+H)^+$
P.9		–	LC/MS: 584/586 $(M+H)^+$

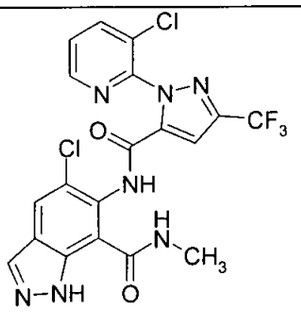
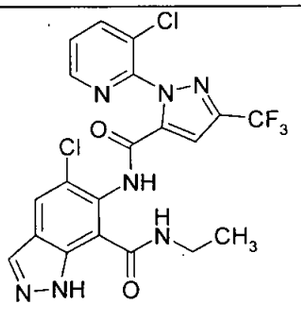
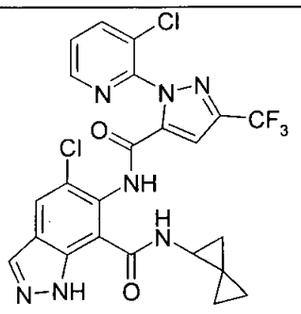
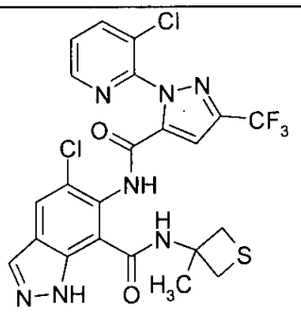
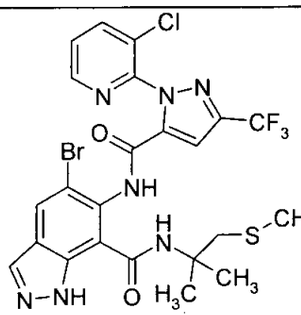
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
	 ejemplo 9		
P.10	 etapa e ejemplo 10	245-247 °C	LC/MS: 526/528 $(M+H)^+$
P.11	 ejemplo 11	>250 °C	LC/MS: 538/540 $(M+H)^+$
P.12	 ejemplo 12	>250 °C	LC/MS: 564/566 $(M+H)^+$

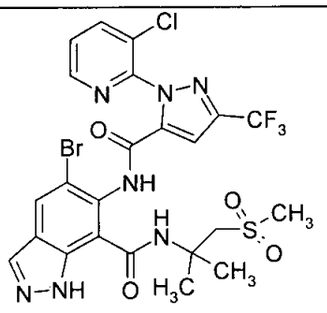
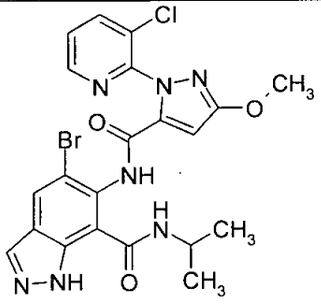
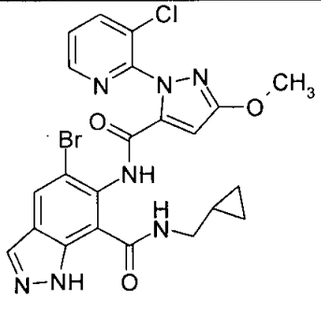
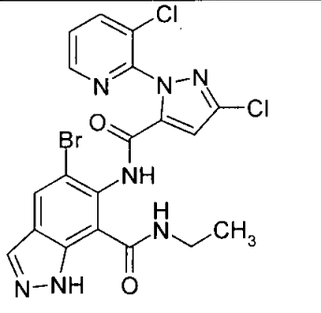
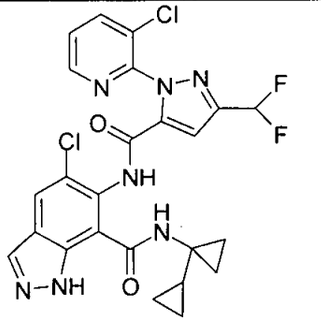
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.13	 ejemplo 13	100-105 °C	LC/MS: 586/588 $(M+H)^+$
P.14	 ejemplo 14	–	LC/MS: 602/604 $(M+H)^+$; 624/626 $(M+Na)^+$
P.15	 ejemplo 15	173-176 °C	LC/MS: 640/642 $(M+Na)^+$
P.16	 ejemplo 16	189-190 °C	LC/MS: 570/572 $(M+H)^+$

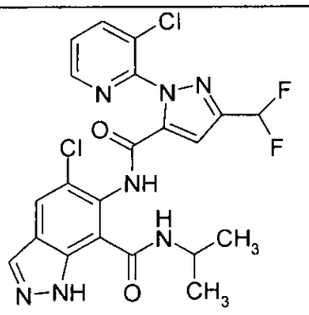
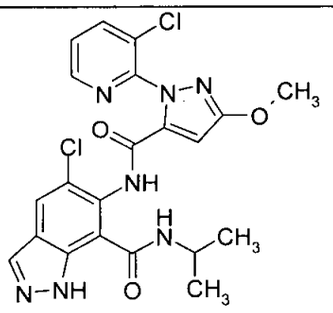
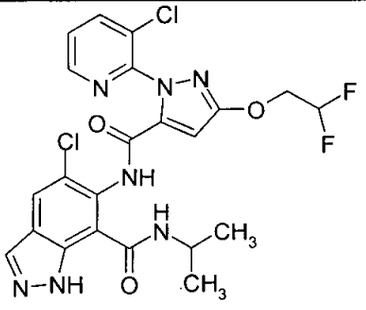
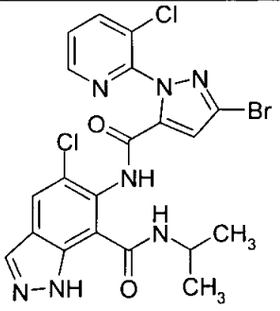
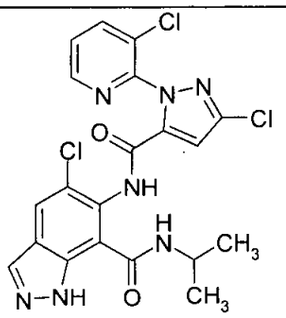
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.17	 ejemplo 17	>255 °C	LC/MS: 564/566 $(M+Na)^+$
P.18	 ejemplo 18	212-214 °C	LC/MS: 608/610 $(M+H)^+$
P.19	 ejemplo 19	144-150 °C	LC/MS: 582/584 $(M+H)^+$
P.20	 ejemplo 20	>240 °C	LC/MS: 531/533 $(M+H)^+$

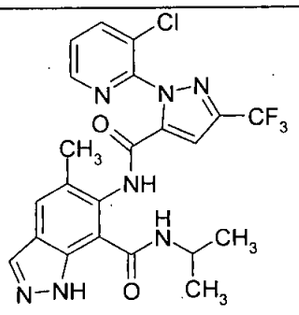
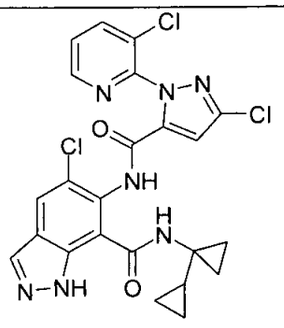
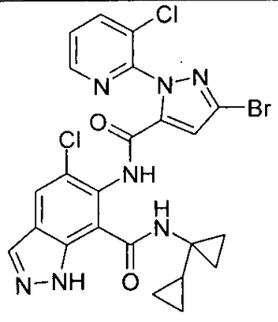
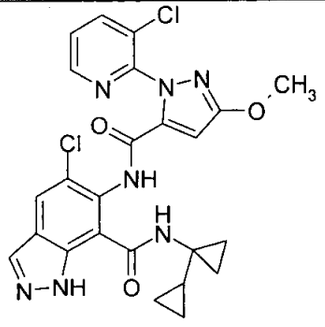
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.21	 ejemplo 21	>230 °C	LC/MS: 547/549 $(M+H)^+$
P.22	 ejemplo 22	>134 °C	–
P.23	 ejemplo 23	>230 °C	LC/MS: 517/519 $(M+H)^+$
P.24	 ejemplo 24	213-220 °C	LC/MS: 587/589 $(M+H)^+$

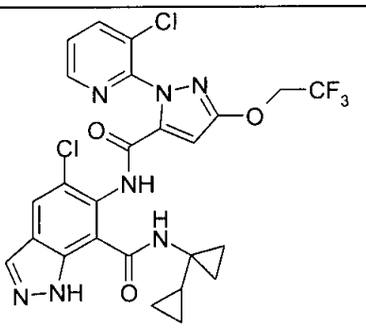
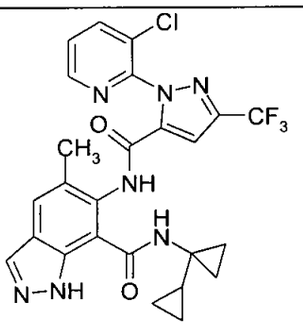
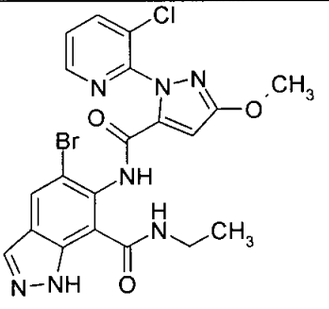
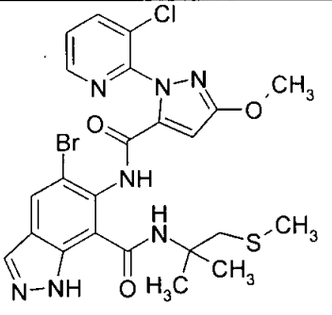
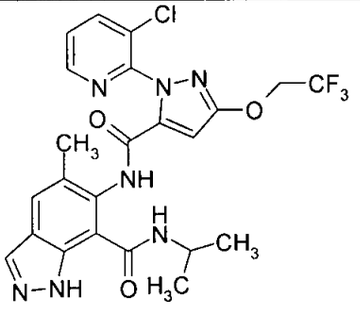
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.25	 ejemplo 25	–	LC/MS: 519/520 $(M+H)^+$
P.26	 ejemplo 26	–	LC/MS: 555/557 $(M+H)^+$
P.27	 ejemplo 27	148-151 °C	LC/MS: 468/470 $(M+H)^+$
P.28	 ejemplo 28	150-154 °C	LC/MS: 506/508 $(M+H)^+$

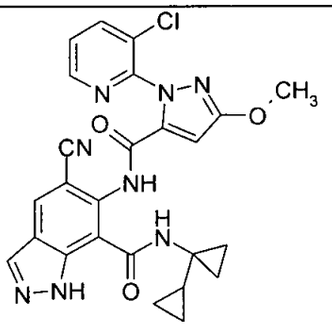
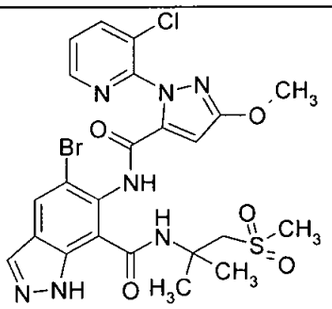
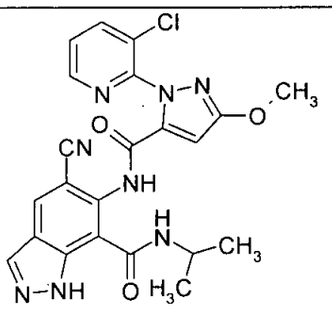
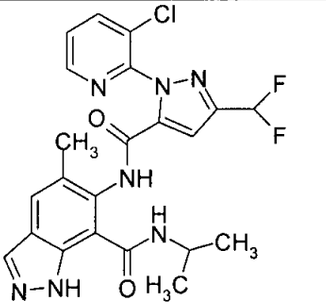
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.29		>255 °C	LC/MS: 498/500 $(M+H)^+$
P.30		243-244 °C	LC/MS: 512/514 $(M+H)^+$
P.31		148-150 °C	LC/MS: 550/552 $(M+H)^+$
P.32		159-160 °C descomposición	LC/MS: 570/572 $(M+H)^+$
P.33		135-140 °C descomposición	LC/MS: 632/634 $(M+H)^+$

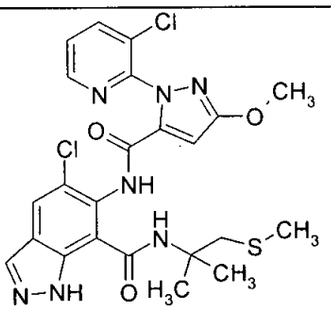
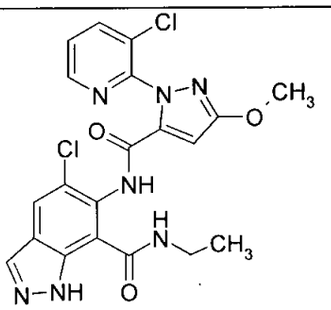
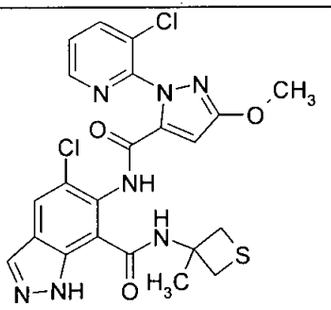
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.34		243-244 °C	LC/MS: 664/666 $(M+H)^+$
P.35		141-144 °C	LC/MS: 554/558 $(M+Na)^+$
P.36		144-145 °C descomposición	LC/MS: 568/570 $(M+Na)^+$
P.37		237-238 °C	LC/MS: 524/526 $(M+H)^+$
P.38		–	LC/MS: 547/549 $(M+H)^+$

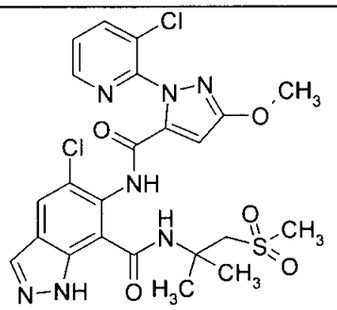
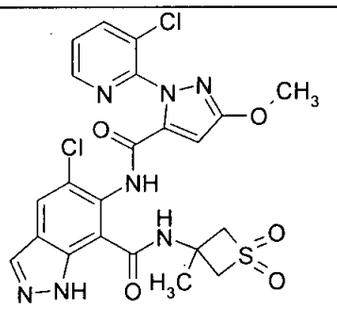
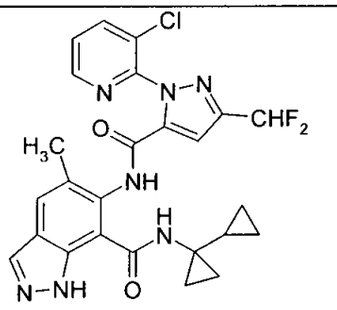
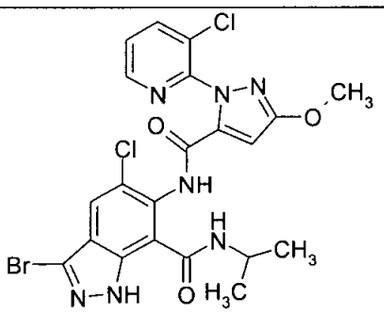
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.39		–	LC/MS: 509/511 $(M+H)^+$
P.40		186-187 °C	LC/MS: 510/512 $(M+Na)^+$
P.41		237-238 °C	LC/MS: 578/580 $(M+Na)^+$
P.42		217-218 °C	LC/MS: 560/562 $(M+Na)^+$
P.43		–	LC/MS: 516/518 $(M+Na)^+$

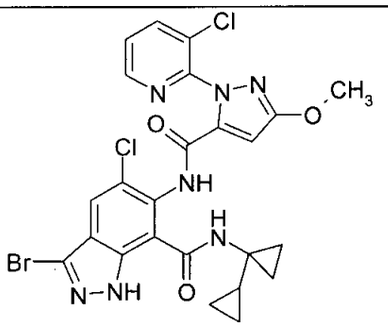
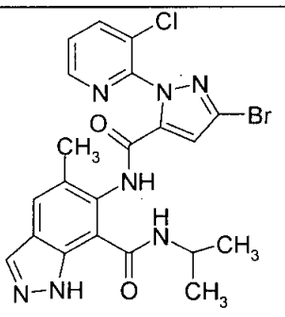
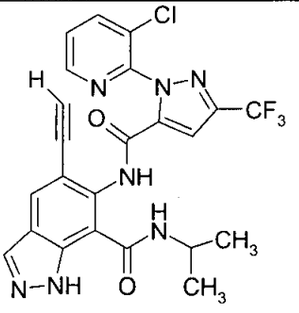
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
	ejemplo 36		
P.44		–	LC/MS: 506/508 $(M+H)^+$
P.45	 ejemplo 37	173-175 °C	LC/MS: 532/534 $(M+H)^+$
P.46		182-184 °C	LC/MS: 576/578 $(M+H)^+$
P.47		155-157 °C	LC/MS: 526/528 $(M+H)^+$

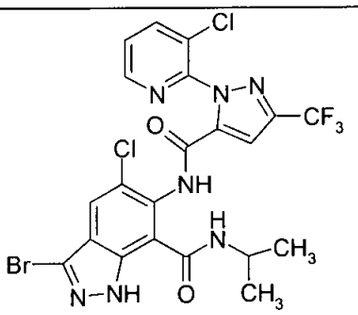
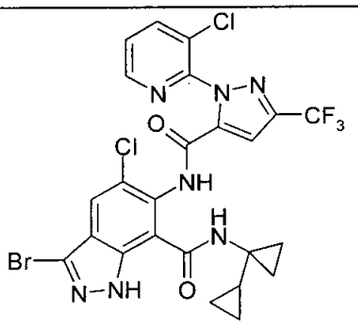
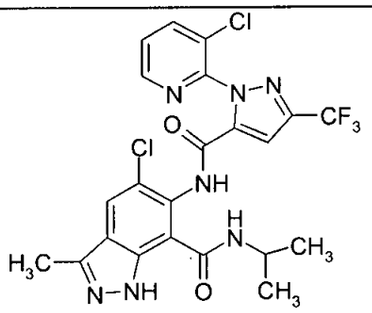
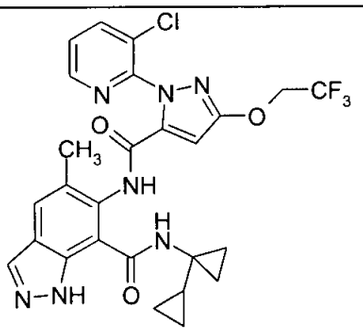
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.48		240-241 °C	LC/MS: 594/596 $(M+H)^+$
P.49		159-162 °C	LC/MS: 544/546 $(M+H)^+$
P.50		149-152 °C	LC/MS: 520/522 $(M+H)^+$
P.51		151-154 °C	LC/MS: 594/596 $(M+H)^+$
P.52		247-250 °C	LC/MS: 536/538 $(M+H)^+$

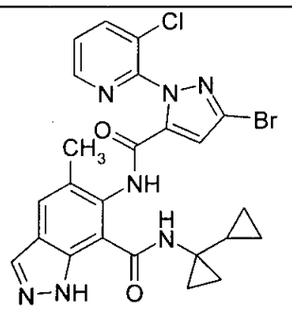
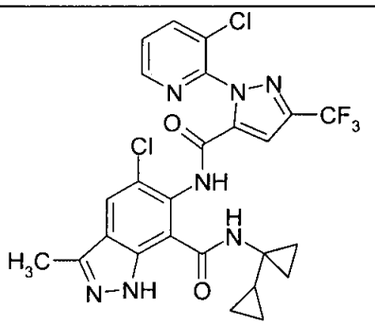
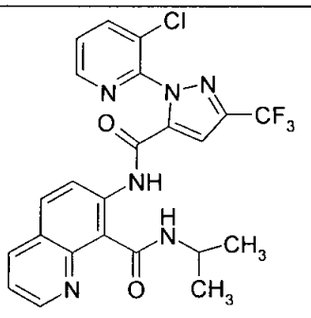
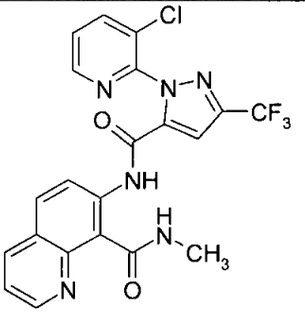
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
	ejemplo 29		
P.53		154-156 °C	LC/MS: 517/519 $(M+H)^+$
P.54		275-277 °C	LC/MS: 626/628 $(M+H)^+$
P.55		224-227 °C	LC/MS: 479/481 $(M+H)^+$
P.56		250-253 °C	LC/MS: 488/490 $(M+H)^+$

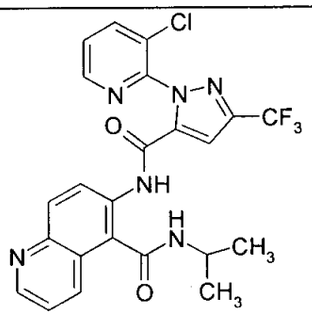
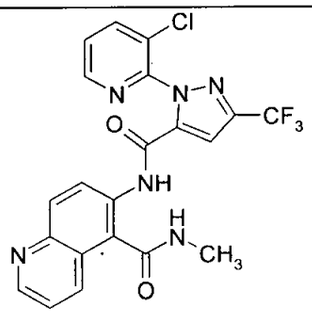
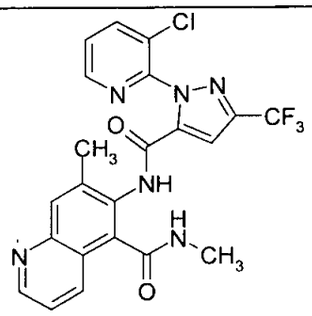
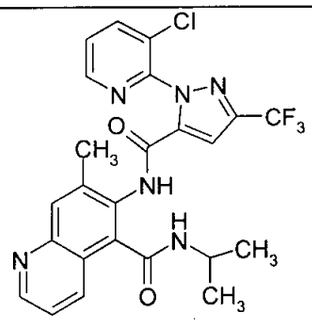
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.57		159-161 °C	LC/MS: 548/550 $(M+H)^+$
P.58		215-216 °C	LC/MS: 474/476 $(M+H)^+$
P.59	 ejemplo 38	162-165 °C	LC/MS: 532/534 $(M+H)^+$

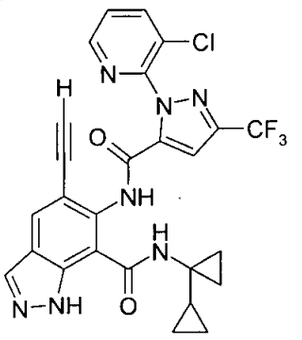
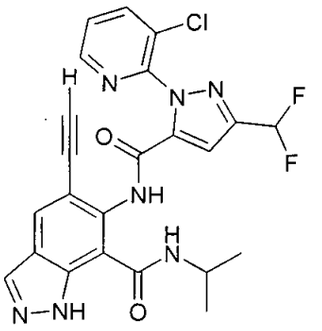
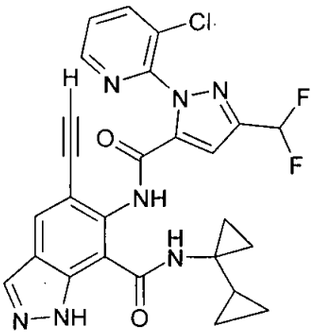
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.60		> 250 °C	LC/MS: 580/582 $(M+H)^+$
P.61		167-170 °C	LC/MS: 654/566 $(M+H)^+$
P.62	 ejemplo 33	224-227 °C	LC/MS: 526/528 $(M+H)^+$
P.63	 ejemplo 39	217-218 °C	LC/MS: 568/570 $(M+H)^+$

Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.64	 ejemplo 40	190-194 °C	LC/MS: 606/608 $(M+H)^+$
P.65	 ejemplo 31	163-166 °C	LC/MS: 518/520 $(M+H)^+$
P.66	 ejemplo 34	226-229 °C	LC/MS: 516/518 $(M+H)^+$

Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.67		248-250`°C	LC/MS: 606/608 $(M+H)^+$
P.68		228-229 °C	LC/MS: 644/646 $(M+H)^+$
P.69	 ejemplo 41	235-236 °C	LC/MS: 540/542 $(M+H)^+$
P.70	 ejemplo 30	240-242 °C	LC/MS: 574/576 $(M+H)^+$

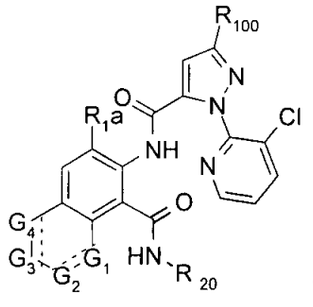
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.71	 ejemplo 32	170-173 °C	LC/MS: 556/558 $(M+H)^+$
P.72		228-229 °C	LC/MS: 578/580 $(M+H)^+$
P.73		225-226 °C	LC/MS: 503/505 $(M+H)^+$
P.74		219-220 °C	LC/MS: 475/477 $(M+H)^+$

Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.75		182-183 °C	LC/MS: 503/505 $(M+H)^+$
P.76		210-211 °C	LC/MS: 475/477 $(M+H)^+$
P.77		p. f.: 150-152 °C descomposición	LC/MS: 489/491 $(M+H)^+$
P.78		p. f.: 162-168 °C descomposición	LC/MS: 517/519 $(M+H)^+$

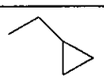
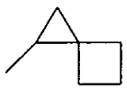
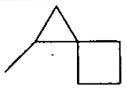
Compuesto N.º	Estructuras	Punto de fusión	MS/RMN
P.79		246-248 °C	LC/MS: 554/556 $(M+H)^+$
P.80		233-236 °C	LC/MS: 498/500 $(M+H)^+$
P.81		218-221 °C	LC/MS: 536/538 $(M+H)^+$

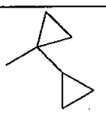
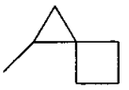
Los compuestos de acuerdo con las siguientes tablas se pueden preparar de manera análoga. Los ejemplos que siguen pretenden ilustrar la invención y muestran los compuestos preferidos de la fórmula I.

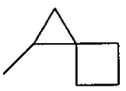
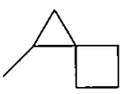
Tabla A: Compuestos de la fórmula Ib:

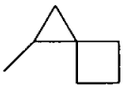
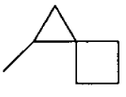


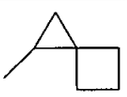
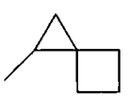
(Ib)

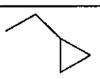
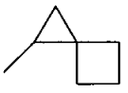
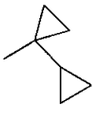
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.1	CH_3	CF_3	H
A.1.2	CH_3	CF_3	CH_3
A.1.3	CH_3	CF_3	CH_2CH_3
A.1.4	CH_3	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.5	CH_3	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.6	CH_3	CF_3	
A.1.7	CH_3	CF_3	
A.1.8	CH_3	CF_3	
A.1.9	CH_3	CF_3	
A.1.10	CH_3	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.11	CH_3	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.12	CH_3	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.13	CH_3	OCH_2CF_3	H
A.1.14	CH_3	OCH_2CF_3	CH_3
A.1.15	CH_3	OCH_2CF_3	CH_2CH_3
A.1.16	CH_3	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.17	CH_3	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.18	CH_3	OCH_2CF_3	
A.1.19	CH_3	OCH_2CF_3	
A.1.20	CH_3	OCH_2CF_3	
A.1.21	CH_3	OCH_2CF_3	

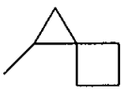
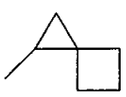
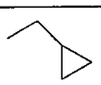
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.22	CH_3	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.23	CH_3	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.24	CH_3	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.25	CH_3	Br	H
A.1.26	CH_3	Br	CH_3
A.1.27	CH_3	Br	CH_2CH_3
A.1.28	CH_3	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.29	CH_3	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.30	CH_3	Br	
A.1.31	CH_3	Br	
A.1.32	CH_3	Br	
A.1.33	CH_3	Br	
A.1.34	CH_3	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.35	CH_3	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.36	CH_3	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.37	CH_3	Cl	H
A.1.38	CH_3	Cl	CH_3
A.1.39	CH_3	Cl	CH_2CH_3
A.1.40	CH_3	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.41	CH_3	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.42	CH_3	Cl	
A.1.43	CH_3	Cl	

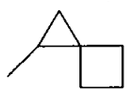
Linea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.44	CH_3	Cl	
A.1.45	CH_3	Cl	
A.1.46	CH_3	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.47	CH_3	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.48	CH_3	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.49	CH_3	CF_2H	H
A.1.50	CH_3	CF_2H	CH_3
A.1.51	CH_3	CF_2H	CH_2CH_3
A.1.52	CH_3	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.53	CH_3	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.54	CH_3	CF_2H	
A.1.55	CH_3	CF_2H	
A.1.56	CH_3	CF_2H	
A.1.57	CH_3	CF_2H	
A.1.58	CH_3	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.59	CH_3	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.60	CH_3	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.61	CH_3	OCF_3	H
A.1.62	CH_3	OCF_3	CH_3
A.1.63	CH_3	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.64	CH_3	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.65	CH_3	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$

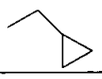
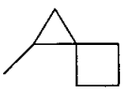
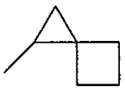
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.66	CH_3	OCF_3	
A.1.67	CH_3	OCF_3	
A.1.68	CH_3	OCF_3	
A.1.69	CH_3	OCF_3	
A.1.70	CH_3	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.71	CH_3	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.72	CH_3	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.73	Cl	CF_3	H
A.1.74	Cl	CF_3	CH_3
A.1.75	Cl	CF_3	CH_2CH_3
A.1.76	Cl	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.77	Cl	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.78	Cl	CF_3	
A.1.79	Cl	CF_3	
A.1.80	Cl	CF_3	
A.1.81	Cl	CF_3	
A.1.82	Cl	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.83	Cl	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.84	Cl	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.85	Cl	OCH_2CF_3	H
A.1.86	Cl	OCH_2CF_3	CH_3

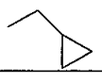
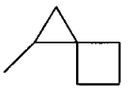
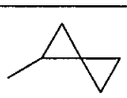
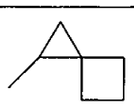
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.87	Cl	OCH_2CF_3	CH_2CH_3
A.1.88	Cl	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.89	Cl	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.90	Cl	OCH_2CF_3	
A.1.91	Cl	OCH_2CF_3	
A.1.92	Cl	OCH_2CF_3	
A.1.93	Cl	OCH_2CF_3	
A.1.94	Cl	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.95	Cl	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.96	Cl	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.97	Cl	Br	H
A.1.98	Cl	Br	CH_3
A.1.99	Cl	Br	CH_2CH_3
A.1.100	Cl	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.101	Cl	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.102	Cl	Br	
A.1.103	Cl	Br	
A.1.104	Cl	Br	
A.1.105	Cl	Br	
A.1.106	Cl	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.107	Cl	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$

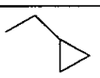
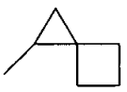
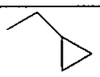
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.108	Cl	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.109	Cl	Cl	H
A.1.110	Cl	Cl	CH_3
A.1.111	Cl	Cl	CH_2CH_3
A.1.112	Cl	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.113	Cl	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.114	Cl	Cl	
A.1.115	Cl	Cl	
A.1.116	Cl	Cl	
A.1.117	Cl	Cl	
A.1.118	Cl	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.119	Cl	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.120	Cl	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.121	Cl	CF_2H	H
A.1.122	Cl	CF_2H	CH_3
A.1.123	Cl	CF_2H	CH_2CH_3
A.1.124	Cl	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.125	Cl	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.126	Cl	CF_2H	
A.1.127	Cl	CF_2H	
A.1.128	Cl	CF_2H	

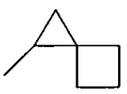
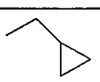
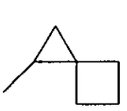
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.129	Cl	CF_2H	
A.1.130	Cl	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.131	Cl	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.132	Cl	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.133	Cl	OCF_3	H
A.1.134	Cl	OCF_3	CH_3
A.1.135	Cl	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.136	Cl	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.137	Cl	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.138	Cl	OCF_3	
A.1.139	Cl	OCF_3	
A.1.140	Cl	OCF_3	
A.1.141	Cl	OCF_3	
A.1.142	Cl	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.143	Cl	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.144	Cl	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.145	Br	CF_3	H
A.1.146	Br	CF_3	CH_3
A.1.147	Br	CF_3	CH_2CH_3
A.1.148	Br	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.149	Br	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.150	Br	CF_3	

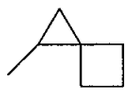
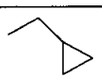
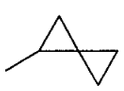
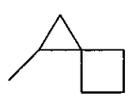
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.151	Br	CF_3	
A.1.152	Br	CF_3	
A.1.153	Br	CF_3	
A.1.154	Br	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.155	Br	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.156	Br	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.157	Br	OCH_2CF_3	H
A.1.158	Br	OCH_2CF_3	CH_3
A.1.159	Br	OCH_2CF_3	CH_2CH_3
A.1.160	Br	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.161	Br	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.162	Br	OCH_2CF_3	
A.1.163	Br	OCH_2CF_3	
A.1.164	Br	OCH_2CF_3	
A.1.165	Br	OCH_2CF_3	
A.1.166	Br	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.167	Br	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.168	Br	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.169	Br	Br	H
A.1.170	Br	Br	CH_3
A.1.171	Br	Br	CH_2CH_3

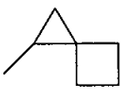
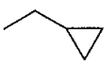
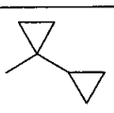
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.172	Br	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.173	Br	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.174	Br	Br	
A.1.175	Br	Br	
A.1.176	Br	Br	
A.1.177	Br	Br	
A.1.178	Br	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.179	Br	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.180	Br	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.181	Br	Cl	H
A.1.182	Br	Cl	CH_3
A.1.183	Br	Cl	CH_2CH_3
A.1.184	Br	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.185	Br	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.186	Br	Cl	
A.1.187	Br	Cl	
A.1.188	Br	Cl	
A.1.189	Br	Cl	
A.1.190	Br	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.191	Br	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.192	Br	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$

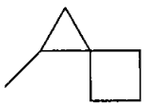
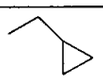
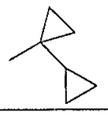
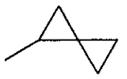
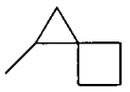
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.193	Br	CF_2H	H
A.1.194	Br	CF_2H	CH_3
A.1.195	Br	CF_2H	CH_2CH_3
A.1.196	Br	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.197	Br	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.198	Br	CF_2H	
A.1.199	Br	CF_2H	
A.1.200	Br	CF_2H	
A.1.201	Br	CF_2H	
A.1.202	Br	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.203	Br	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.204	Br	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.205	Br	OCF_3	H
A.1.206	Br	OCF_3	CH_3
A.1.207	Br	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.208	Br	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.209	Br	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.210	Br	OCF_3	
A.1.211	Br	OCF_3	
A.1.212	Br	OCF_3	
A.1.213	Br	OCF_3	

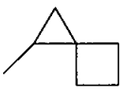
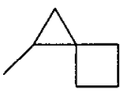
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.214	Br	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.215	Br	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.216	Br	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.217	CN	CF_3	H
A.1.218	CN	CF_3	CH_3
A.1.219	CN	CF_3	CH_2CH_3
A.1.220	CN	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.221	CN	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.222	CN	CF_3	
A.1.223	CN	CF_3	
A.1.224	CN	CF_3	
A.1.225	CN	CF_3	
A.1.226	CN	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.227	CN	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.228	CN	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.229	CN	OCH_2CF_3	H
A.1.230	CN	OCH_2CF_3	CH_3
A.1.231	CN	OCH_2CF_3	CH_2CH_3
A.1.232	CN	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.233	CN	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.234	CN	OCH_2CF_3	
A.1.235	CN	OCH_2CF_3	

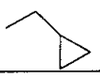
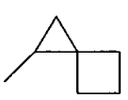
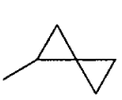
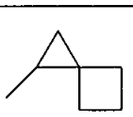
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.236	CN	OCH_2CF_3	
A.1.237	CN	OCH_2CF_3	
A.1.238	CN	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.239	CN	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.240	CN	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.241	CN	Br	H
A.1.242	CN	Br	CH_3
A.1.243	CN	Br	CH_2CH_3
A.1.244	CN	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.245	CN	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.246	CN	Br	
A.1.247	CN	Br	
A.1.248	CN	Br	
A.1.249	CN	Br	
A.1.250	CN	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.251	CN	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.252	CN	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.253	CN	Cl	H
A.1.254	CN	Cl	CH_3
A.1.255	CN	Cl	CH_2CH_3
A.1.256	CN	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.257	CN	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$

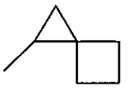
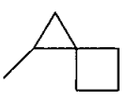
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.258	CN	Cl	
A.1.259	CN	Cl	
A.1.260	CN	Cl	
A.1.261	CN	Cl	
A.1.262	CN	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.263	CN	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.264	CN	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.265	CN	CF_2H	H
A.1.266	CN	CF_2H	CH_3
A.1.267	CN	CF_2H	CH_2CH_3
A.1.268	CN	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.269	CN	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.270	CN	CF_2H	
A.1.271	CN	CF_2H	
A.1.272	CN	CF_2H	
A.1.273	CN	CF_2H	
A.1.274	CN	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.275	CN	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.276	CN	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.277	CN	OCF_3	H

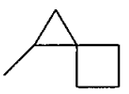
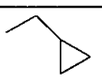
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.278	CN	OCF_3	CH_3
A.1.279	CN	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.280	CN	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.281	CN	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.282	CN	OCF_3	
A.1.283	CN	OCF_3	
A.1.284	CN	OCF_3	
A.1.285	CN	OCF_3	
A.1.286	CN	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.287	CN	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.288	CN	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.289	I	CF_3	H
A.1.290	I	CF_3	CH_3
A.1.291	I	CF_3	CH_2CH_3
A.1.292	I	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.293	I	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.294	I	CF_3	
A.1.295	I	CF_3	
A.1.296	I	CF_3	

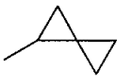
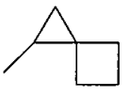
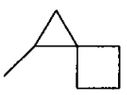
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.297	I	CF_3	
A.1.298	I	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.299	I	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.300	I	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.301	I	OCH_2CF_3	H
A.1.302	I	OCH_2CF_3	CH_3
A.1.303	I	OCH_2CF_3	CH_2CH_3
A.1.304	I	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.305	I	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.306	I	OCH_2CF_3	
A.1.307	I	OCH_2CF_3	
A.1.308	I	OCH_2CF_3	
A.1.309	I	OCH_2CF_3	
A.1.310	I	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.311	I	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.312	I	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.313	I	Br	H
A.1.314	I	Br	CH_3
A.1.315	I	Br	CH_2CH_3
A.1.316	I	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.317	I	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.318	I	Br	

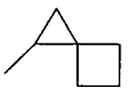
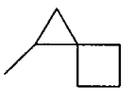
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.319	I	Br	
A.1.320	I	Br	
A.1.321	I	Br	
A.1.322	I	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.323	I	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.324	I	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.325	I	Cl	H
A.1.326	I	Cl	CH_3
A.1.327	I	Cl	CH_2CH_3
A.1.328	I	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.329	I	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.330	I	Cl	
A.1.331	I	Cl	
A.1.332	I	Cl	
A.1.333	I	Cl	
A.1.334	I	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.335	I	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.336	I	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.337	I	CF_2H	H
A.1.338	I	CF_2H	CH_3
A.1.339	I	CF_2H	CH_2CH_3

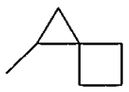
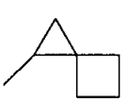
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.340	I	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.341	I	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.342	I	CF_2H	
A.1.343	I	CF_2H	
A.1.344	I	CF_2H	
A.1.345	I	CF_2H	
A.1.346	I	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.347	I	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.348	I	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.349	I	OCF_3	H
A.1.350	I	OCF_3	CH_3
A.1.351	I	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.352	I	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.353	I	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.354	I	OCF_3	
A.1.355	I	OCF_3	
A.1.356	I	OCF_3	
A.1.357	I	OCF_3	
A.1.358	I	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.359	I	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.360	I	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$

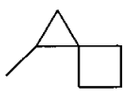
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.361	C≡CH	CF_3	H
A.1.362	C≡CH	CF_3	CH_3
A.1.363	C≡CH	CF_3	CH_2CH_3
A.1.364	C≡CH	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.365	C≡CH	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.366	C≡CH	CF_3	
A.1.367	C≡CH	CF_3	
A.1.368	C≡CH	CF_3	
A.1.369	C≡CH	CF_3	
A.1.370	C≡CH	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.371	C≡CH	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.372	C≡CH	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.373	C≡CH	OCH_2CF_3	H
A.1.374	C≡CH	OCH_2CF_3	CH_3
A.1.375	C≡CH	OCH_2CF_3	CH_2CH_3
A.1.376	C≡CH	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.377	C≡CH	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.378	C≡CH	OCH_2CF_3	
A.1.379	C≡CH	OCH_2CF_3	
A.1.380	C≡CH	OCH_2CF_3	
A.1.381	C≡CH	OCH_2CF_3	

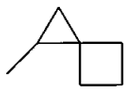
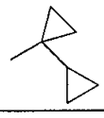
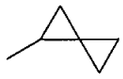
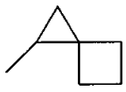
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.382	C≡CH	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.383	C≡CH	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.384	C≡CH	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.385	C≡CH	Br	H
A.1.386	C≡CH	Br	CH_3
A.1.387	C≡CH	Br	CH_2CH_3
A.1.388	C≡CH	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.389	C≡CH	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.390	C≡CH	Br	
A.1.391	C≡CH	Br	
A.1.392	C≡CH	Br	
A.1.393	C≡CH	Br	
A.1.394	C≡CH	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.395	C≡CH	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.396	C≡CH	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.397	C≡CH	Cl	H
A.1.398	C≡CH	Cl	CH_3
A.1.399	C≡CH	Cl	CH_2CH_3
A.1.400	C≡CH	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.401	C≡CH	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.402	C≡CH	Cl	
A.1.403	C≡CH	Cl	

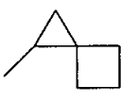
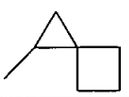
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.404	C≡CH	Cl	
A.1.405	C≡CH	Cl	
A.1.406	C≡CH	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.407	C≡CH	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.408	C≡CH	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.409	C≡CH	CF_2H	H
A.1.410	C≡CH	CF_2H	CH_3
A.1.411	C≡CH	CF_2H	CH_2CH_3
A.1.412	C≡CH	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.413	C≡CH	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.414	C≡CH	CF_2H	
A.1.415	C≡CH	CF_2H	
A.1.416	C≡CH	CF_2H	
A.1.417	C≡CH	CF_2H	
A.1.418	C≡CH	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.419	C≡CH	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.420	C≡CH	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.421	C≡CH	OCF_3	H
A.1.422	C≡CH	OCF_3	CH_3
A.1.423	C≡CH	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.424	C≡CH	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.425	C≡CH	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$

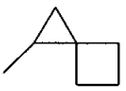
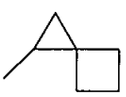
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.426	C≡CH	OCF_3	
A.1.427	C≡CH	OCF_3	
A.1.428	C≡CH	OCF_3	
A.1.429	C≡CH	OCF_3	
A.1.430	C≡CH	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.431	C≡CH	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.432	C≡CH	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.433	H	CF_3	H
A.1.434	H	CF_3	CH_3
A.1.435	H	CF_3	CH_2CH_3
A.1.436	H	CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.437	H	CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.438	H	CF_3	
A.1.439	H	CF_3	
A.1.440	H	CF_3	
A.1.441	H	CF_3	
A.1.442	H	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.443	H	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.444	H	CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.445	H	OCH_2CF_3	H
A.1.446	H	OCH_2CF_3	CH_3

Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.447	H	OCH_2CF_3	CH_2CH_3
A.1.448	H	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.449	H	OCH_2CF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.450	H	OCH_2CF_3	
A.1.451	H	OCH_2CF_3	
A.1.452	H	OCH_2CF_3	
A.1.453	H	OCH_2CF_3	
A.1.454	H	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.455	H	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.456	H	OCH_2CF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.457	H	Br	H
A.1.458	H	Br	CH_3
A.1.459	H	Br	CH_2CH_3
A.1.460	H	Br	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.461	H	Br	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.462	H	Br	
A.1.463	H	Br	
A.1.464	H	Br	
A.1.465	H	Br	
A.1.466	H	Br	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.467	H	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$

Linea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.468	H	Br	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.469	H	Cl	H
A.1.470	H	Cl	CH_3
A.1.471	H	Cl	CH_2CH_3
A.1.472	H	Cl	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.473	H	Cl	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.474	H	Cl	
A.1.475	H	Cl	
A.1.476	H	Cl	
A.1.477	H	Cl	
A.1.478	H	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.479	H	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.480	H	Cl	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.481	H	CF_2H	H
A.1.482	H	CF_2H	CH_3
A.1.483	H	CF_2H	CH_2CH_3
A.1.484	H	CF_2H	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.485	H	CF_2H	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.486	H	CF_2H	
A.1.487	H	CF_2H	
A.1.488	H	CF_2H	

Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.489	H	CF_2H	
A.1.490	H	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.491	H	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.492	H	CF_2H	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.493	H	OCF_3	H
A.1.494	H	OCF_3	CH_3
A.1.495	H	OCF_3	CH_2CH_3
A.1.496	H	OCF_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.497	H	OCF_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.498	H	OCF_3	
A.1.499	H	OCF_3	
A.1.500	H	OCF_3	
A.1.501	H	OCF_3	
A.1.502	H	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.503	H	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.504	H	OCF_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.505	Cl	OCH_3	H
A.1.506	Cl	OCH_3	CH_3
A.1.507	Cl	OCH_3	CH_2CH_3
A.1.508	Cl	OCH_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.509	Cl	OCH_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.510	Cl	OCH_3	

Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.511	Cl	OCH_3	
A.1.512	Cl	OCH_3	
A.1.513	Cl		
A.1.514	Cl	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.515	Cl	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.516	Cl	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.517	Br	OCH_3	H
A.1.518	Br	OCH_3	CH_3
A.1.519	Br	OCH_3	CH_2CH_3
A.1.520	Br	OCH_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.521	Br	OCH_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.522	Br	OCH_3	
A.1.523	Br	OCH_3	
A.1.524	Br	OCH_3	
A.1.525	Br		
A.1.526	Br	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.527	Br	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.528	Br	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.529	CH_3	OCH_3	H
A.1.530	CH_3	OCH_3	CH_3
A.1.531	CH_3	OCH_3	CH_2CH_3

Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.532	CH_3	OCH_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.533	CH_3	OCH_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.534	CH_3	OCH_3	
A.1.535	CH_3	OCH_3	
A.1.536	CH_3	OCH_3	
A.1.537	CH_3		
A.1.538	CH_3	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.539	CH_3	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.540	CH_3	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.541	H	OCH_3	H
A.1.542	H	OCH_3	CH_3
A.1.543	H	OCH_3	CH_2CH_3
A.1.544	H	OCH_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.545	H	OCH_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.546	H	OCH_3	
A.1.547	H	OCH_3	
A.1.548	H	OCH_3	
A.1.549	H	OCH_3	
A.1.550	H	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.551	H	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$

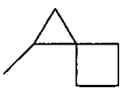
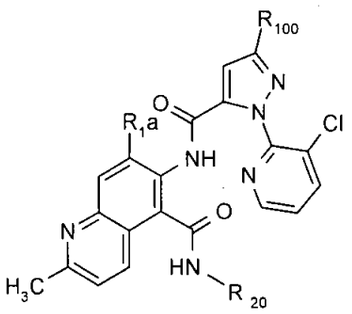
Línea	R_1a	R_{100}	R_{20}
A.1.552	H	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$
A.1.553	C≡CH	OCH_3	H
A.1.554	C≡CH	OCH_3	CH_3
A.1.555	C≡CH	OCH_3	CH_2CH_3
A.1.556	C≡CH	OCH_3	$CH(CH_3)CH_3$
A.1.557	C≡CH	OCH_3	$C(CH_3)(CH_3)CH_3$
A.1.558	C≡CH	OCH_3	
A.1.559	C≡CH	OCH_3	
A.1.560	C≡CH	OCH_3	
A.1.561	C≡CH	OCH_3	
A.1.562	C≡CH	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2SCH_3$
A.1.563	C≡CH	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)CH_3$
A.1.564	C≡CH	OCH_3	$CH(CH_3)_2CH_2S(O)_2CH_3$

Tabla 1: La presente tabla describe los 564 compuestos T1.1.1 a T1.1.564 de la fórmula

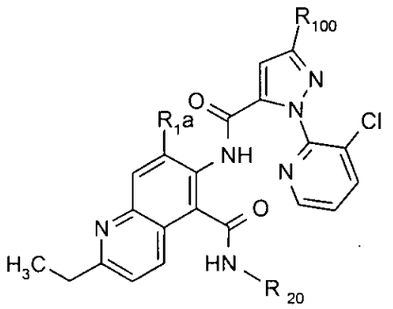


(T1),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A. Por ejemplo, el compuesto específico T1.1.23 es el compuesto de la fórmula T1, en which cada una de las variables R_{1a},

R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila A.1.23 de la Tabla A. De acuerdo con el mismo sistema, también todos los otros 564 compuestos específicos descritos en la Tabla 1, así como todos los otros compuestos específicos descritos en las Tablas 2 a 103 son específicamente análogos.

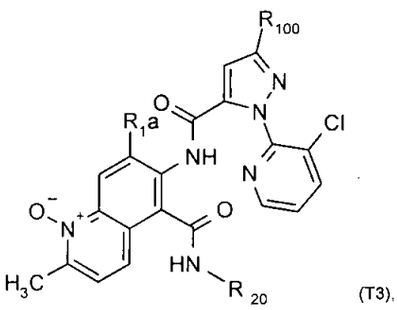
Tabla 2: La presente tabla describe los 564 compuestos T2.1.1 a T2.1.564 de la fórmula



(T2),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

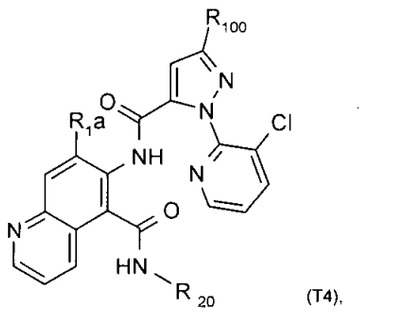
Tabla 3: La presente tabla describe los 564 compuestos T3.1.1 a T3.1.564 de la fórmula



(T3),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

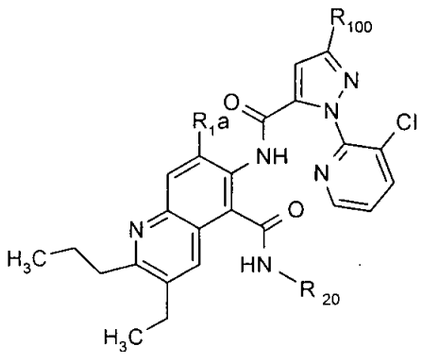
Tabla 4: La presente tabla describe los 564 compuestos T4.1.1 a T4.1.564 de la fórmula



(T4),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

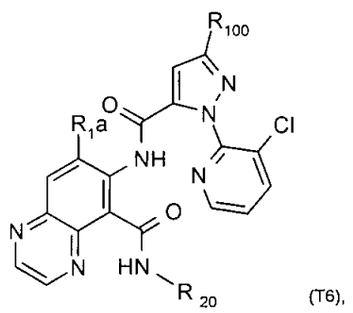
Tabla 5: La presente tabla describe los 564 compuestos T5.1.1 a T5.1.564 de la fórmula



(T5),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

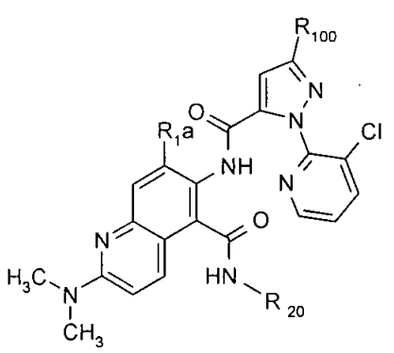
Tabla 6: La presente tabla describe los 564 compuestos T6.1.1 a T6.1.564 de la fórmula



(T6),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

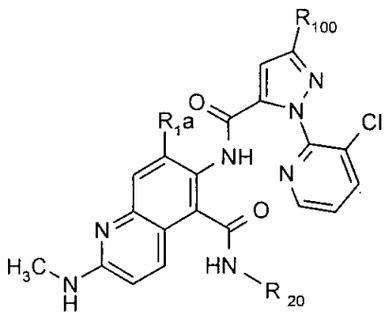
Tabla 7: La presente tabla describe los 564 compuestos T7.1.1 a T7.1.564 de la fórmula



(T7),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

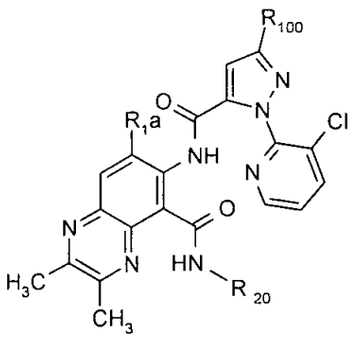
Tabla 8: La presente tabla describe los 564 compuestos T8.1.1 a T8.1.564 de la fórmula



(T8),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

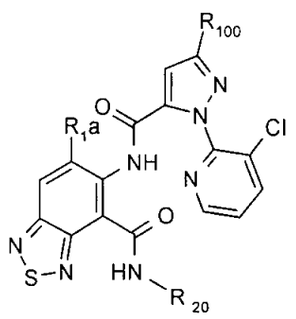
Tabla 9: La presente tabla describe los 564 compuestos T9.1.1 a T9.1.564 de la fórmula



(T9),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

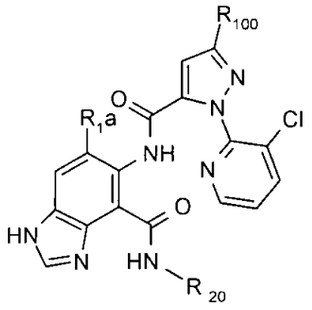
Tabla 10: La presente tabla describe los 564 compuestos T10.1.1 a T10.1.564 de la fórmula



(T10),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

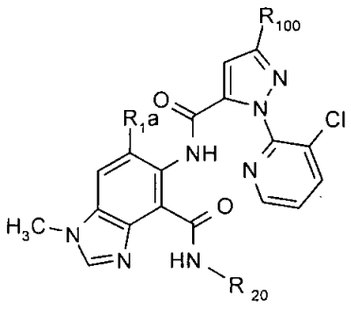
Tabla 11: La presente tabla describe los 564 compuestos T11.1.1 a T11.1.564 de la fórmula



(T11),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

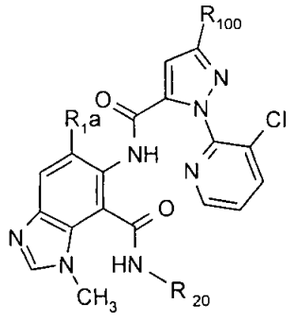
Tabla 12: La presente tabla describe los 564 compuestos T12.1.1 a T12.1.564 de la fórmula



(T12),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

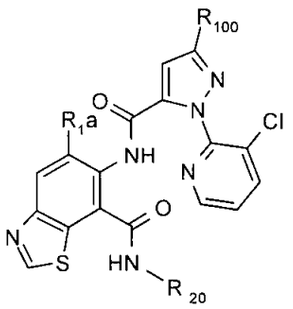
Tabla 13: La presente tabla describe los 564 compuestos T13.1.1 a T13.1.564 de la fórmula



(T13),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

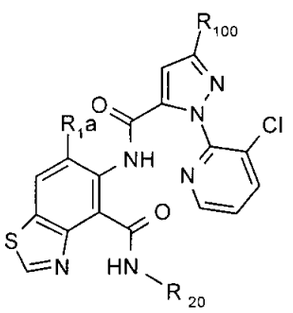
Tabla 14: La presente tabla describe los 564 compuestos T14.1.1 a T14.1.564 de la fórmula



(T14),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

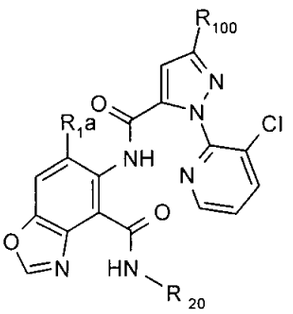
Tabla 15: La presente tabla describe los 564 compuestos T15.1.1 a T15.1.564 de la fórmula



(T15),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

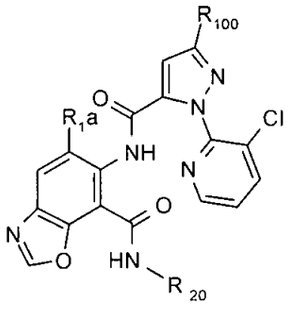
Tabla 16: La presente tabla describe los 564 compuestos T16.1.1 a T16.1.564 de la fórmula



(T16),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

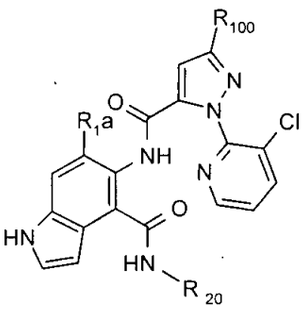
Tabla 17: La presente tabla describe los 564 compuestos T17.1.1 a T17.1.564 de la fórmula



(T17),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

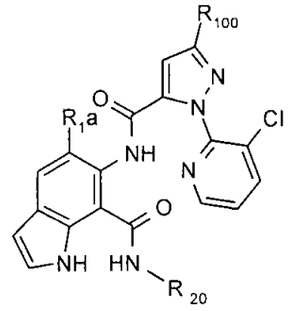
Tabla 18: La presente tabla describe los 564 compuestos T18.1.1 a T18.1.564 de la fórmula



(T18),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

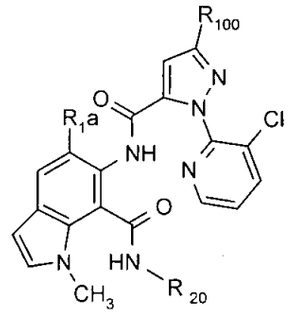
Tabla 19: La presente tabla describe los 564 compuestos T19.1.1 a T19.1.564 de la fórmula



(T19),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

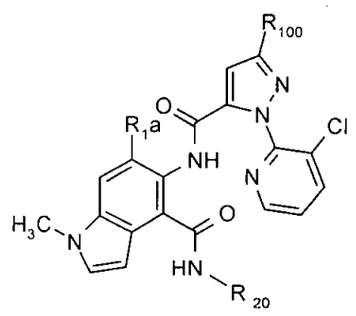
Tabla 20: La presente tabla describe los 564 compuestos T20.1.1 a T20.1.564 de la fórmula



(T20),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

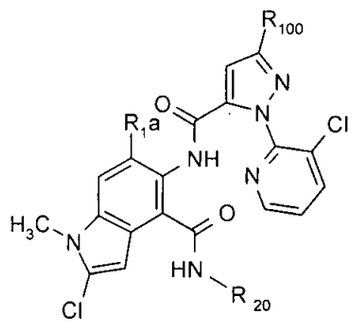
Tabla 21: La presente tabla describe los 564 compuestos T21.1.1 a T21.1.564 de la fórmula



(T21),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

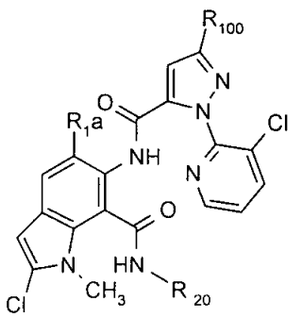
Tabla 22: La presente tabla describe los 564 compuestos T22.1.1 a T22.1.564 de la fórmula



(T22),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

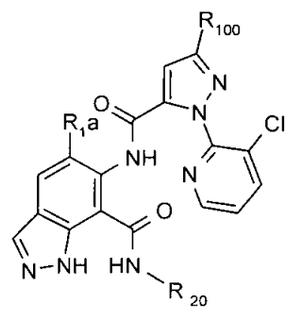
Tabla 23: La presente tabla describe los 564 compuestos T23.1.1 a T23.1.564 de la fórmula



(T23),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

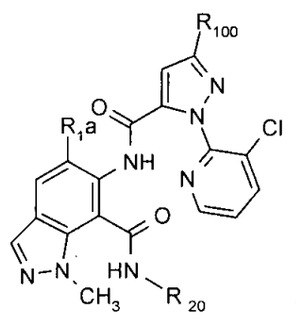
Tabla 24: La presente tabla describe los 564 compuestos T24.1.1 a T24.1.564 de la fórmula



(T24),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

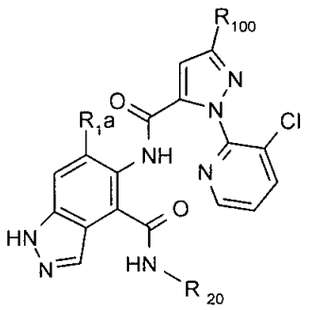
Tabla 25: La presente tabla describe los 564 compuestos T25.1.1 a T25.1.564 de la fórmula



(T25),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

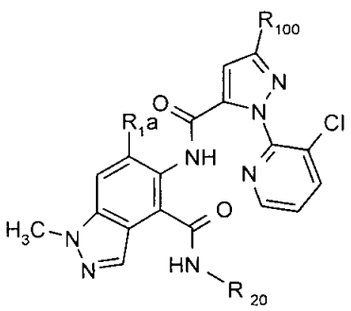
Tabla 26: La presente tabla describe los 564 compuestos T26.1.1 a T26.1.564 de la fórmula



(T26),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

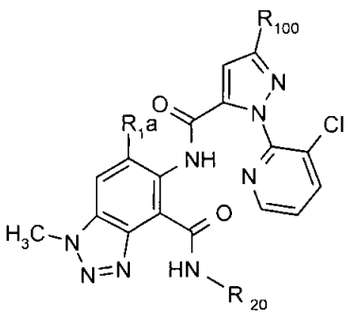
Tabla 27: La presente tabla describe los 564 compuestos T27.1.1 a T27.1.564 de la fórmula



(T27),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

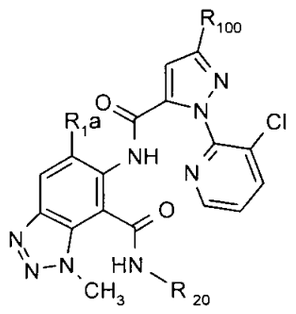
Tabla 28: La presente tabla describe los 564 compuestos T28.1.1 a T28.1.564 de la fórmula



(T28),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

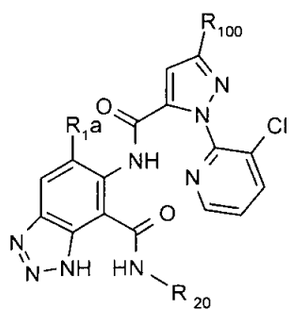
Tabla 29: La presente tabla describe los 564 compuestos T29.1.1 a T29.1.564 de la fórmula



(T29),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

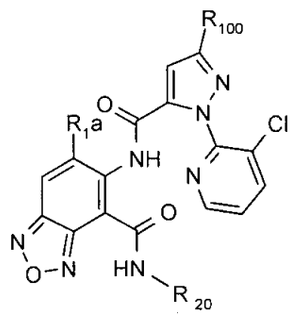
Tabla 30: La presente tabla describe los 564 compuestos T30.1.1 a T30.1.564 de la fórmula



(T30),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

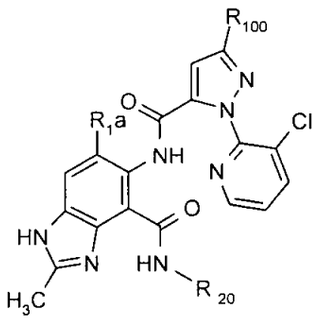
Tabla 31: La presente tabla describe los 564 compuestos T31.1.1 a T31.1.564 de la fórmula



(T31),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

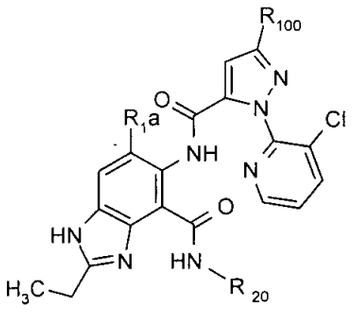
Tabla 32: La presente tabla describe los 564 compuestos T32.1.1 a T32.1.564 de la fórmula



(T32),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

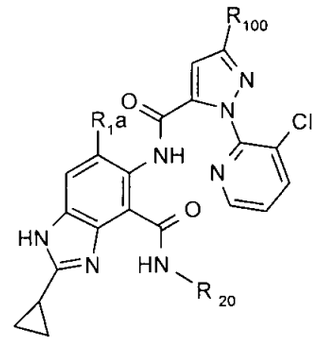
Tabla 33: La presente tabla describe los 564 compuestos T33.1.1 a T33.1.564 de la fórmula



(T33),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

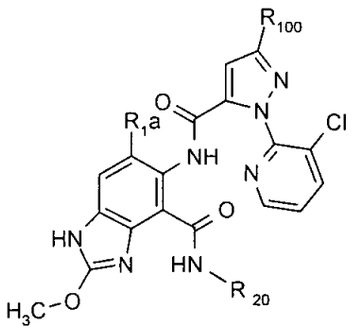
Tabla 34: La presente tabla describe los 564 compuestos T34.1.1 a T34.1.564 de la fórmula



(T34),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

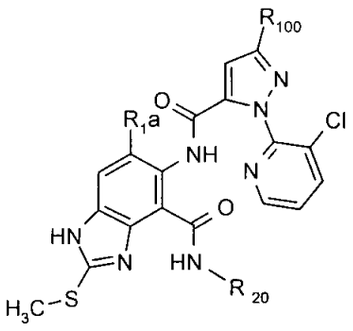
Tabla 35: La presente tabla describe los 564 compuestos T35.1.1 a T35.1.564 de la fórmula



(T35),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

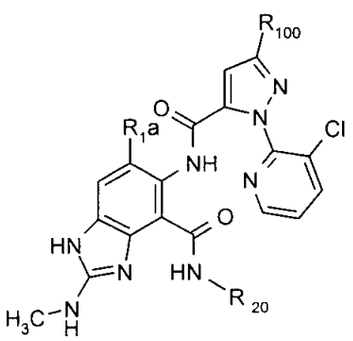
Tabla 36: La presente tabla describe los 564 compuestos T36.1.1 a T36.1.564 de la fórmula



(T36),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

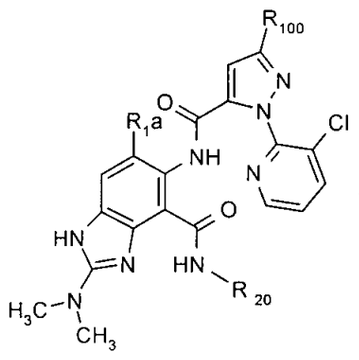
Tabla 37: La presente tabla describe los 564 compuestos T37.1.1 a T37.1.564 de la fórmula



(T37),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

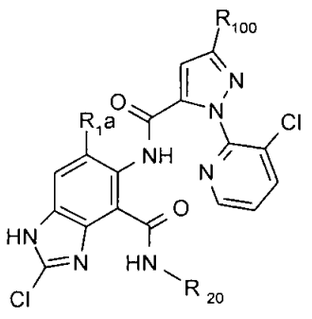
Tabla 38: La presente tabla describe los 564 compuestos T38.1.1 a T38.1.564 de la fórmula



(T38),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

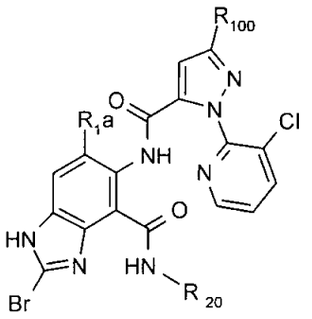
Tabla 39: La presente tabla describe los 564 compuestos T39.1.1 a T39.1.564 de la fórmula



(T39),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

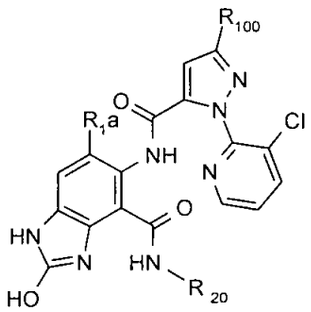
Tabla 40: La presente tabla describe los 564 compuestos T40.1.1 a T40.1.564 de la fórmula



(T40),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

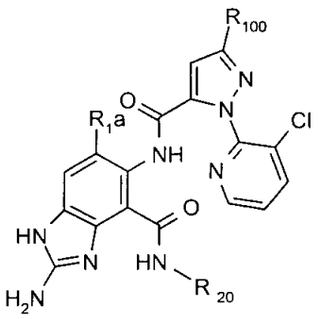
Tabla 41: La presente tabla describe los 564 compuestos T41.1.1 a T41.1.564 de la fórmula



(T41),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

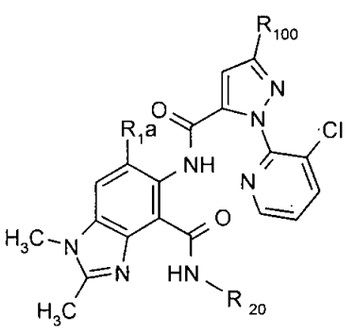
Tabla 42: La presente tabla describe los 564 compuestos T42.1.1 a T42.1.564 de la fórmula



(T42),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

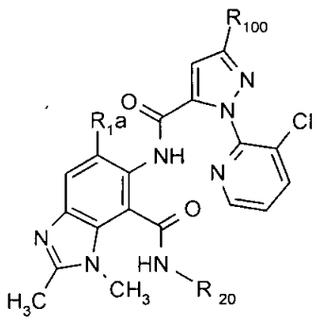
Tabla 43: La presente tabla describe los 564 compuestos T43.1.1 a T43.1.564 de la fórmula



(T43),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

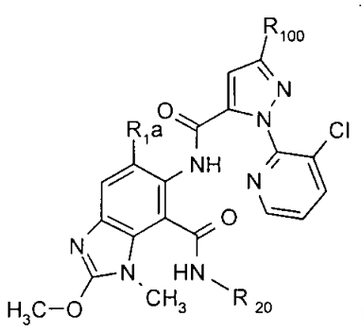
Tabla 44: La presente tabla describe los 564 compuestos T44.1.1 a T44.1.564 de la fórmula



(T44),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

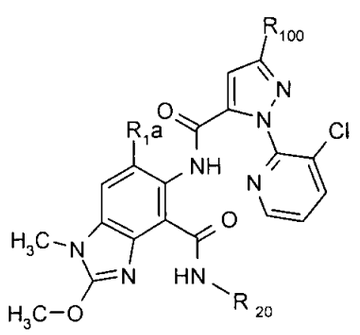
Tabla 45: La presente tabla describe los 564 compuestos T45.1.1 a T45.1.564 de la fórmula



(T45),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

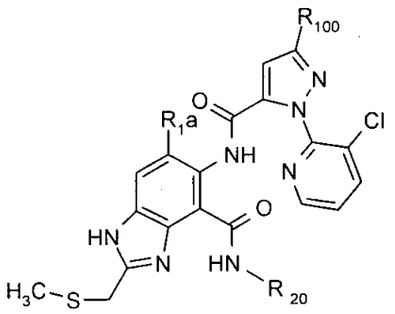
Tabla 46: La presente tabla describe los 564 compuestos T46.1.1 a T46.1.564 de la fórmula



(T46),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

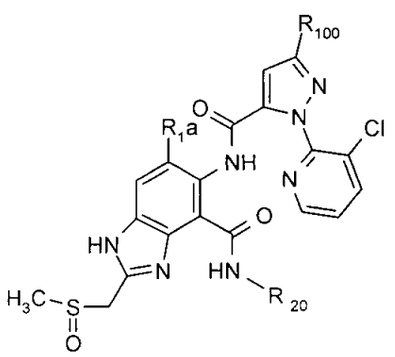
Tabla 47: La presente tabla describe los 564 compuestos T47.1.1 a T47.1.564 de la fórmula



(T47),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

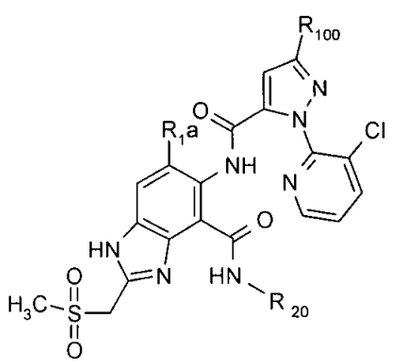
Tabla 48: La presente tabla describe los 564 compuestos T48.1.1 a T48.1.564 de la fórmula



(T48),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

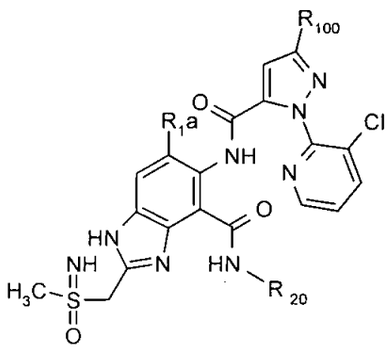
Tabla 49: La presente tabla describe los 564 compuestos T49.1.1 a T49.1.564 de la fórmula



(T49),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

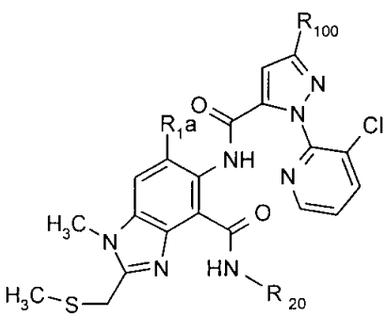
Tabla 50: La presente tabla describe los 564 compuestos T50.1.1 a T50.1.564 de la fórmula



(T50),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

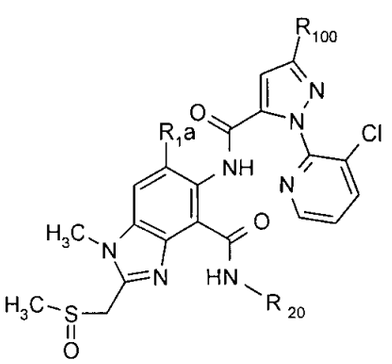
Tabla 51: La presente tabla describe los 564 compuestos T51.1.1 a T51.1.564 de la fórmula



(T51),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

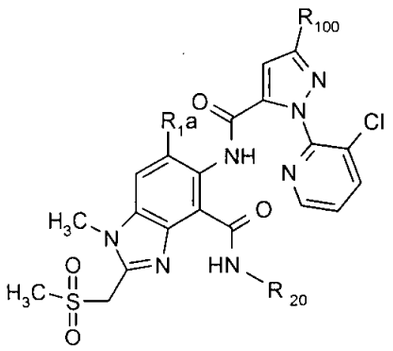
Tabla 52: La presente tabla describe los 564 compuestos T52.1.1 a T52.1.564 de la fórmula



(T52),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

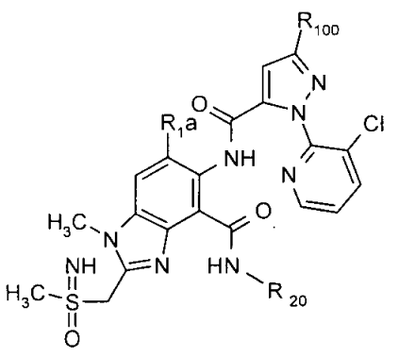
Tabla 53: La presente tabla describe los 564 compuestos T53.1.1 a T53.1.564 de la fórmula



(T53),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

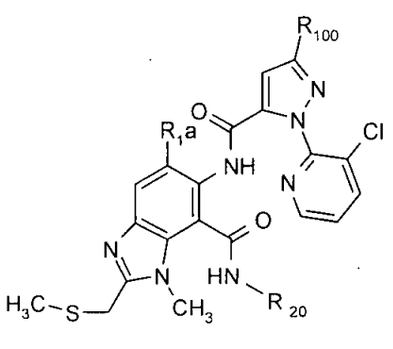
Tabla 54: La presente tabla describe los 564 compuestos T54.1.1 a T54.1.564 de la fórmula



(T54),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

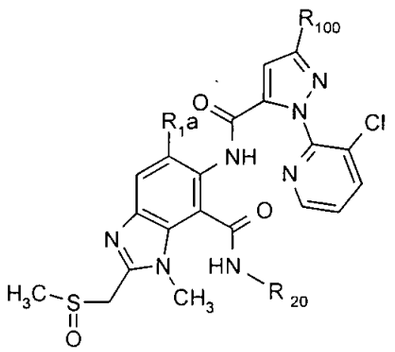
Tabla 55: La presente tabla describe los 564 compuestos T55.1.1 a T55.1.564 de la fórmula



(T55),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

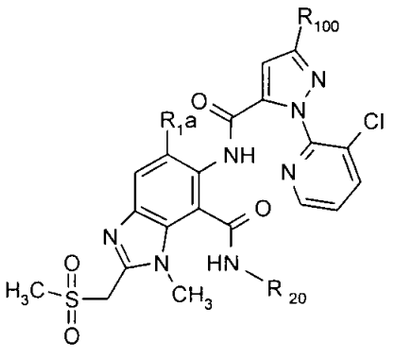
Tabla 56: La presente tabla describe los 564 compuestos T56.1.1 a T56.1.564 de la fórmula



(T56),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

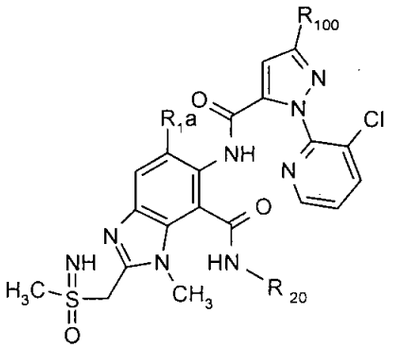
Tabla 57: La presente tabla describe los 564 compuestos T57.1.1 a T57.1.564 de la fórmula



(T57),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

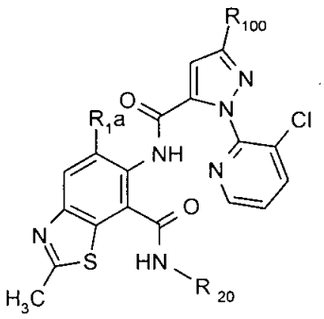
Tabla 58: La presente tabla describe los 564 compuestos T58.1.1 a T58.1.564 de la fórmula



(T58),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

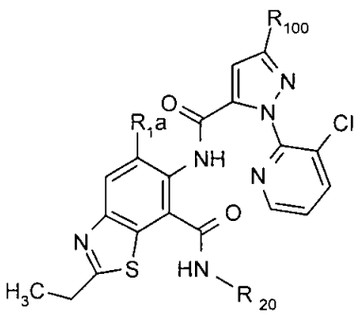
Tabla 59: La presente tabla describe los 564 compuestos T59.1.1 a T59.1.564 de la fórmula



(T59),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

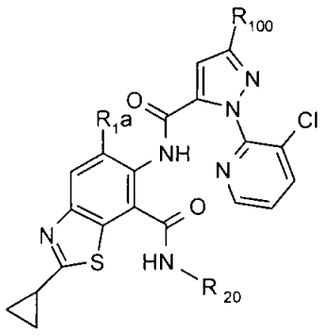
Tabla 60: La presente tabla describe los 564 compuestos T60.1.1 a T60.1.564 de la fórmula



(T60),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

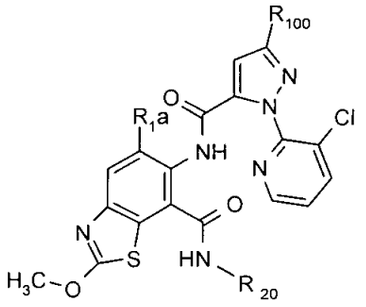
Tabla 61: La presente tabla describe los 564 compuestos T61.1.1 a T61.1.564 de la fórmula



(T61),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

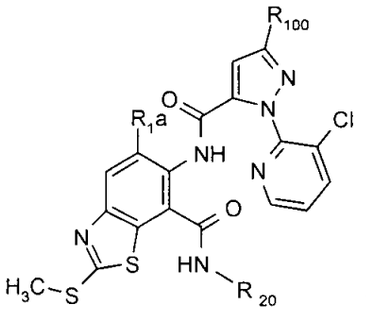
Tabla 62: La presente tabla describe los 564 compuestos T62.1.1 a T62.1.564 de la fórmula



(T62),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

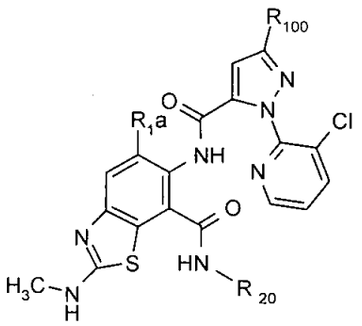
Tabla 63: La presente tabla describe los 564 compuestos T63.1.1 a T63.1.564 de la fórmula



(T63),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

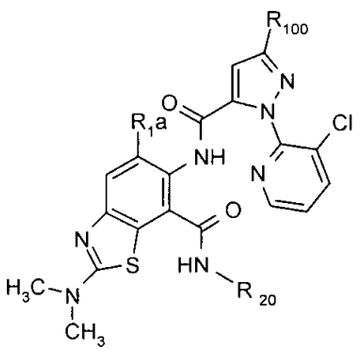
Tabla 64: La presente tabla describe los 564 compuestos T64.1.1 a T64.1.564 de la fórmula



(T64),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

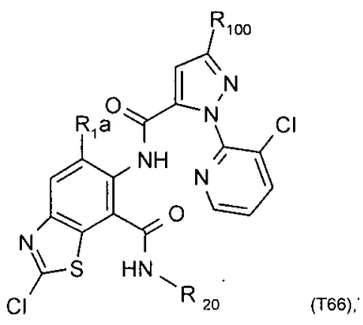
Tabla 65: La presente tabla describe los 564 compuestos T65.1.1 a T65.1.564 de la fórmula



(T65),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

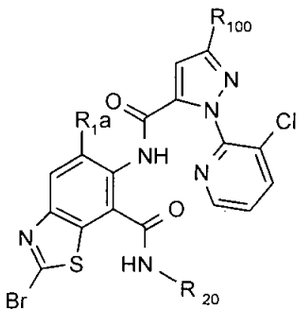
Tabla 66: La presente tabla describe los 564 compuestos T66.1.1 a T66.1.564 de la fórmula



(T66),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

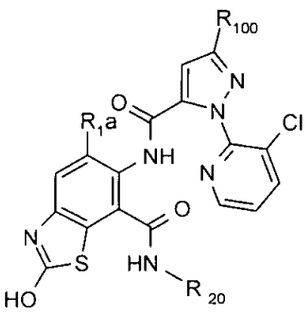
Tabla 67: La presente tabla describe los 564 compuestos T67.1.1 a T67.1.564 de la fórmula



(T67),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

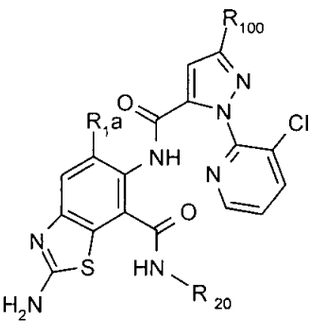
Tabla 68: La presente tabla describe los 564 compuestos T68.1.1 a T68.1.564 de la fórmula



(T68),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

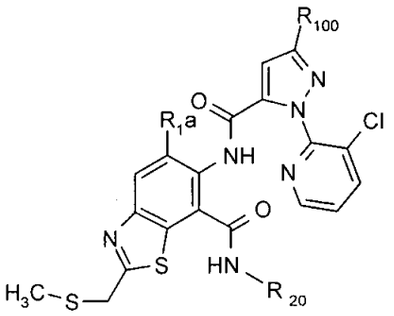
Tabla 69: La presente tabla describe los 564 compuestos T69.1.1 a T69.1.564 de la fórmula



(T69),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

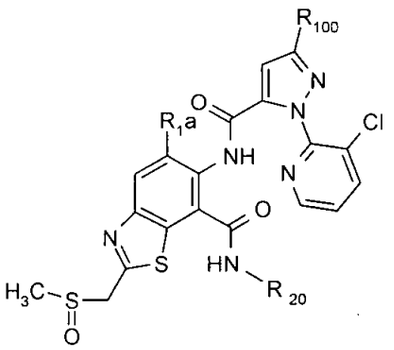
Tabla 70: La presente tabla describe los 564 compuestos T70.1.1 a T70.1.564 de la fórmula



(T70),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

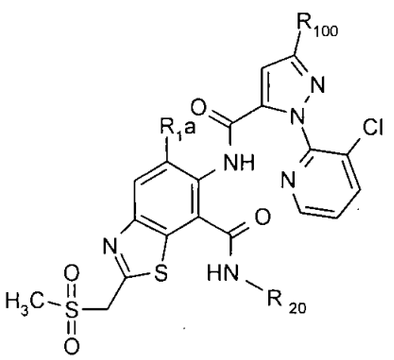
Tabla 71: La presente tabla describe los 564 compuestos T71.1.1 a T71.1.564 de la fórmula



(T71),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

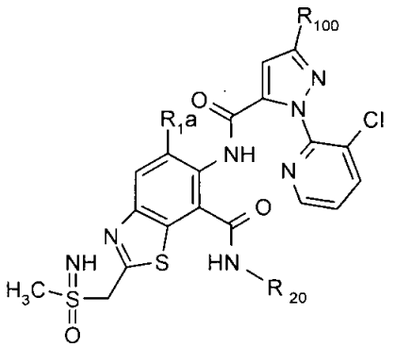
Tabla 72: La presente tabla describe los 564 compuestos T72.1.1 a T72.1.564 de la fórmula



(T72),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

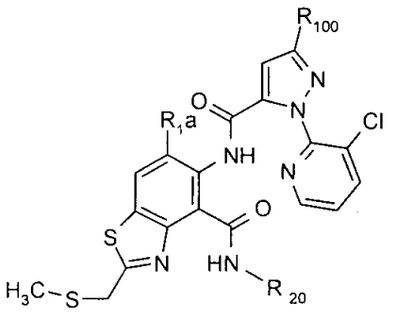
Tabla 73: La presente tabla describe los 564 compuestos T73.1.1 a T73.1.564 de la fórmula



(T73),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

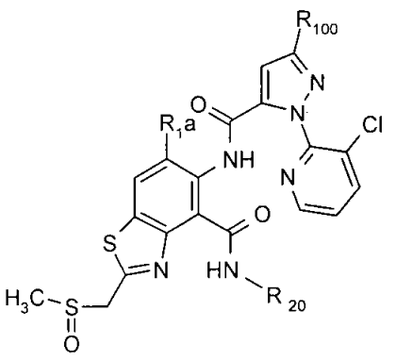
Tabla 74: La presente tabla describe los 564 compuestos T74.1.1 a T74.1.564 de la fórmula



(T74),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

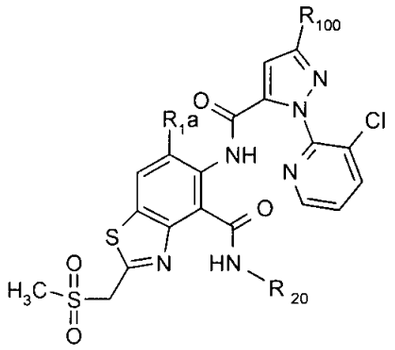
Tabla 75: La presente tabla describe los 564 compuestos T75.1.1 a T75.1.564 de la fórmula



(T75),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

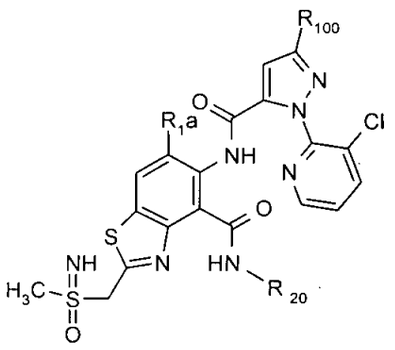
Tabla 76: La presente tabla describe los 564 compuestos T76.1.1 a T76.1.564 de la fórmula



(T76),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

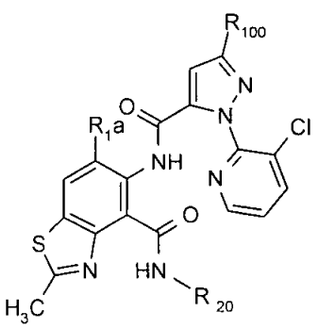
Tabla 77: La presente tabla describe los 564 compuestos T77.1.1 a T77.1.564 de la fórmula



(T77),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

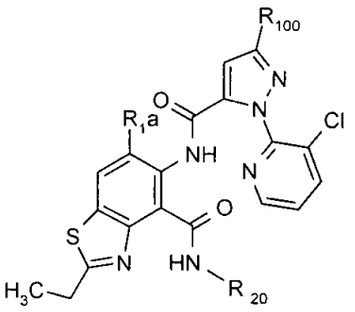
Tabla 78: La presente tabla describe los 564 compuestos T78.1.1 a T78.1.564 de la fórmula



(T78),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

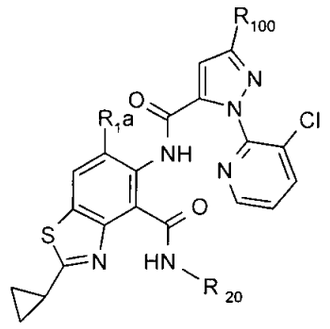
Tabla 79: La presente tabla describe los 564 compuestos T79.1.1 a T79.1.564 de la fórmula



(T79),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

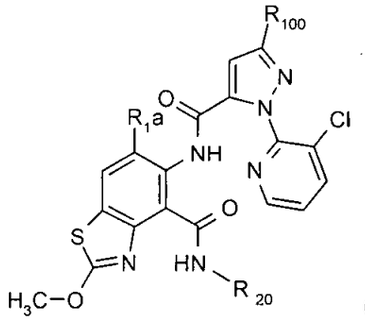
Tabla 80: La presente tabla describe los 564 compuestos T80.1.1 a T80.1.564 de la fórmula



(T80),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

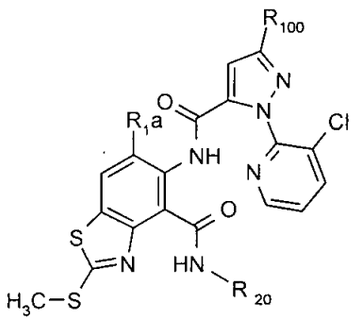
Tabla 81: La presente tabla describe los 564 compuestos T81.1.1 a T81.1.564 de la fórmula



(T81),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

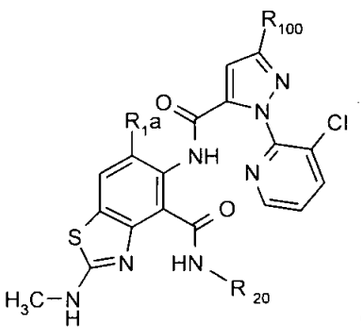
Tabla 82: La presente tabla describe los 564 compuestos T82.1.1 a T82.1.564 de la fórmula



(T82),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

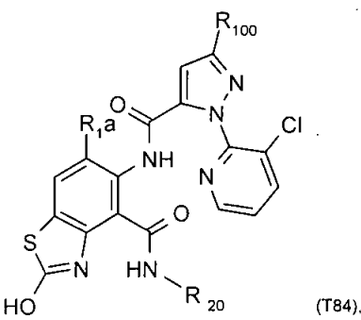
Tabla 83: La presente tabla describe los 564 compuestos T83.1.1 a T83.1.564 de la fórmula



(T83),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

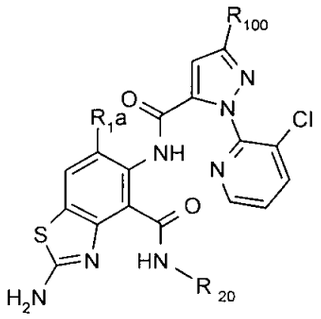
Tabla 84: La presente tabla describe los 564 compuestos T84.1.1 a T84.1.564 de la fórmula



(T84),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

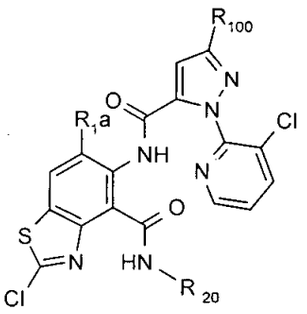
Tabla 85: La presente tabla describe los 564 compuestos T85.1.1 a T85.1.564 de la fórmula



(T85),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

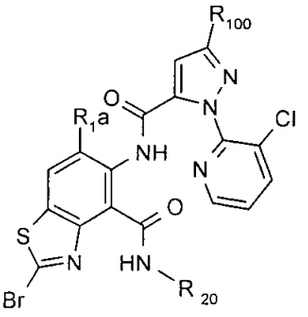
Tabla 86: La presente tabla describe los 564 compuestos T86.1.1 a T86.1.564 de la fórmula



(T86),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

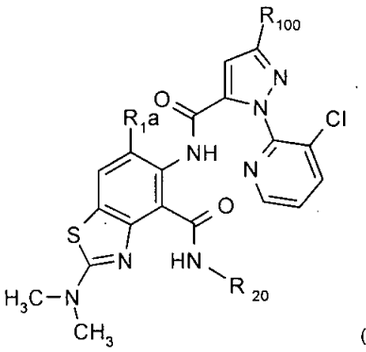
Tabla 87: La presente tabla describe los 564 compuestos T87.1.1 a T87.1.564 de la fórmula



(T87),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

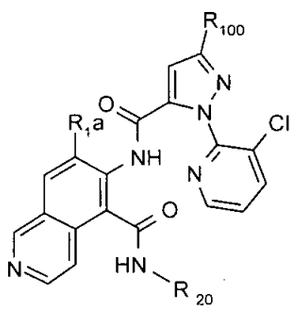
Tabla 88: La presente tabla describe los 564 compuestos T88.1.1 a T88.1.564 de la fórmula



(T88),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

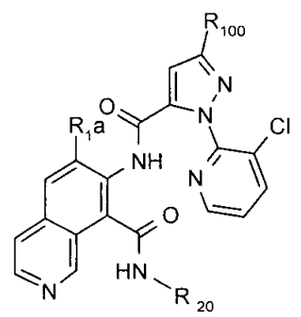
Tabla 89: La presente tabla describe los 564 compuestos T89.1.1 a T89.1.564 de la fórmula



(T89),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

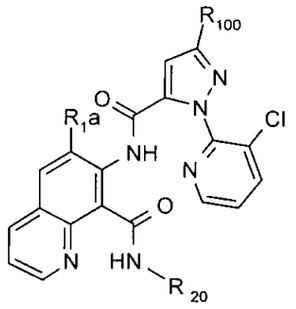
Tabla 90: La presente tabla describe los 564 compuestos T90.1.1 a T90.1.564 de la fórmula



(T90),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

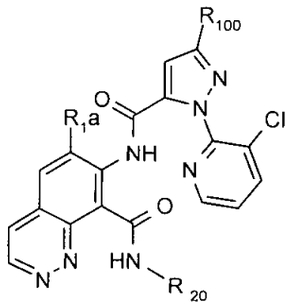
Tabla 91: La presente tabla describe los 564 compuestos T91.1.1 a T91.1.564 de la fórmula



(T91),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

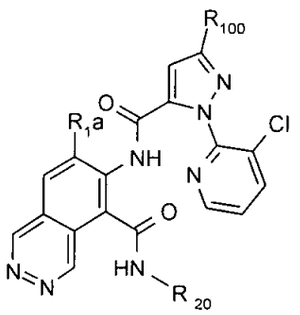
Tabla 92: La presente tabla describe los 564 compuestos T92.1.1 a T92.1.564 de la fórmula



(T92),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

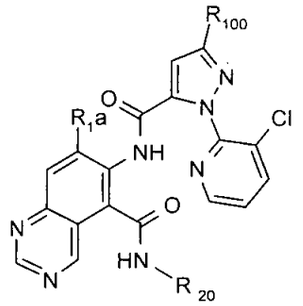
Tabla 93: La presente tabla describe los 564 compuestos T93.1.1 a T93.1.564 de la fórmula



(T93),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

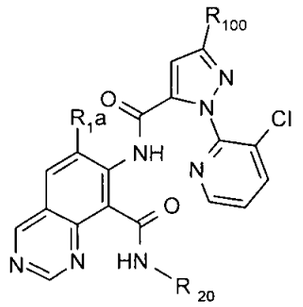
Tabla 94: La presente tabla describe los 564 compuestos T94.1.1 a T94.1.564 de la fórmula



(T94),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

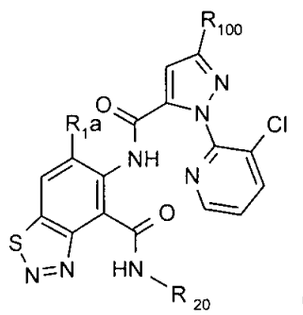
Tabla 95: La presente tabla describe los 564 compuestos T95.1.1 a T95.1.564 de la fórmula



(T95),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

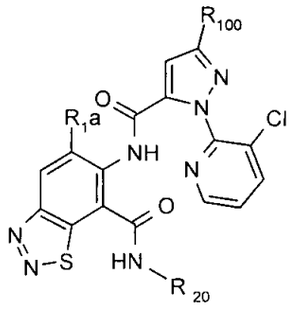
Tabla 96: La presente tabla describe los 564 compuestos T96.1.1 a T96.1.564 de la fórmula



(T96),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

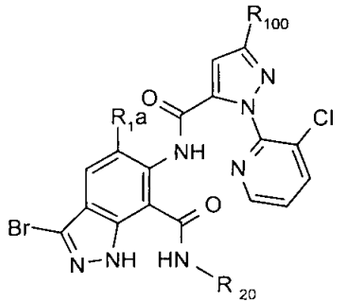
Tabla 97: La presente tabla describe los 564compuestos T97.1.1 a T97.1.564 de la fórmula



(T97),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

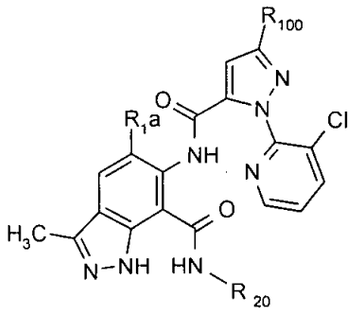
Tabla 98: La presente tabla describe los 564 compuestos T98.1.1 a T98.1.564 de la fórmula



(T98),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

Tabla 99: La presente tabla describe los 564 compuestos T99.1.1 a T99.1.564 de la fórmula



(T99),

donde, para cada uno de estos 564 compuestos específicos, cada una de las variables R_{1a}, R_{20} y R_{100} tiene el significado específico dado en la fila correspondiente, apropiadamente seleccionado de las 564 filas A.1.1 a A.1.564 de la Tabla A.

Ejemplos de formulación (% = porcentaje en peso)

Ejemplo F1: Concentrados de emulsión	a)	b)	c)
Ingrediente activo	25 %	40 %	50 %
Calcium dodecilbencenesulfonato	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 %

Se pueden preparar emulsiones de cualquier concentración deseada a partir de dichos concentrados por dilución con agua.

Ejemplo F2: Soluciones	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	80 %	10 %	5 %	95 %
Monometiléter de etilenglicol	20 %	-	-	-
Polietilenglicol MW 400	-	70 %	-	-
N-Metilpirrolid-2-ona	-	20 %	-	-
Aceite de coco epoxidizado	-	-	1 %	5 %
Éter de petróleo (rango de ebullición: 160-190°)	-	-	94 %	-

Las soluciones son adecuadas para el uso en la forma de microgotas.

Ejemplo F3: Gránulos	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	5 %	10 %	8 %	21 %
Caolín	94 %	-	79 %	54 %
Sílice altamente dispersa	1 %	-	13 %	7 %
Atapulgita	-	90 %	-	18 %

El ingrediente activo se disuelve en diclorometano, la solución se rocía sobre los portadores, y el solvente luego se evapora al vacío.

Ejemplo F4: polvillos	a)	b)
Ingrediente activo	2 %	5 %
Sílice altamente dispersa	1 %	5 %
Talco	97 %	-
Caolín	-	90 %

Se obtienen polvillos listos para usar por mezcla íntima de los portadores y el ingrediente activo.

Ejemplo F5: polvos humectables	a)	b)	c)
Ingrediente activo	25 %	50 %	75 %
Lignosulfonato de sodio	5 %	5 %	-
Laurilsulfato de sodio	3 %	-	5 %
Diisobutilnaftalensulfonato de sodio	-	6 %	10 %
Octilfenoxipolietilenglicol Éter (7-8 mol of EO)	-	2 %	-
Sílice altamente dispersa	5 %	10 %	10 %
Caolín	62 %	27 %	-

El ingrediente activo se mezcla con los aditivos y la mezcla se muele exhaustivamente en un molino adecuado. Esto provee polvos humectables, que se pueden diluir con agua para dar suspensiones de cualquier concentración deseada.

Ejemplo F6: gránulos extruidos

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

El ingrediente activo se mezcla con los aditivos y la mezcla se muele, se humecta con agua, se extruye, se granula y se seca en corriente de aire.

Ejemplo F7: Gránulos cubiertos

Ingrediente activo	3 %
Polietilenglicol (MW 200)	3 %
Caolín	94 %

En un mezclador se aplica uniformemente el ingrediente activo finamente molido al caolín, que se humecta con polietilenglicol. Esto provee gránulos recubiertos sin polvillo.

Ejemplo F8: Concentrado de suspensión

Ingrediente activo	40 %
Etilenglicol	10 %

Nonilfenoxipolietilenglicoléter (15 mol de EO)	6 %
Lignosulfonato de sodio	10 %
Carboximetilcelulosa	1 %
37 % de solución acuosa de formaldehído	0,2 %
Aceite de silicona (75 % de emulsión acuosa)	0,8 %
Agua	32 %

El ingrediente activo finamente molido se mezcla íntimamente con los aditivos. Las suspensiones de cualquier concentración deseada se pueden preparar a partir del concentrado de suspensión obtenido por dilución con agua.

La actividad de las composiciones de acuerdo con la invención se puede ampliar considerablemente, y adaptar a las circunstancias prevalentes, por agregado de otros ingredientes activos insecticidas, acaricidas y/o fungicidas. Las mezclas de los compuestos de fórmula I con otros ingredientes activos insecticidas, acaricidas y/o fungicidas también pueden tener otras ventajas sorprendentes que también se pueden describir, en un sentido más amplio, como actividad sinérgica. Por ejemplo, se puede controlar una mejor tolerancia por plantas, reducida fitotoxicidad, insectos en sus diferentes estadios de desarrollo o mejor comportamiento durante la producción, por ejemplo durante la molienda o el mezclado, durante su almacenamiento o durante su uso.

Las adecuadas adiciones a ingredientes activos son, por ejemplo, representativos de las siguientes clases de ingredientes activos: compuestos organofosforados, derivados de nitrofenol, tioureas, hormonas juveniles, formamidinas, derivados de benzofenona, ureas, derivados de pirrol, carbamatos, piretroides, hidrocarburos clorados, acilureas, derivados de piridilmetilenamino, macrólidos, neonicotinoides y preparaciones de *Bacillus turingiensis*.

Se prefieren las siguientes mezclas de los compuestos de fórmula I con ingredientes activos (la abreviación "TX" significa "un compuesto seleccionada del grupo formado por los compuestos de las fórmulas T1 a T99 descritas en las tablas 1 a 97 de la presente invención"):

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

un acaricida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 1,1-bis(4-clorofenil)-2-etoxietanol (nombre IUPAC) (910) + TX, 2,4-diclorofenil bencensulfonato (nombre

IUPAC/resúmenes químicos) (1059) + TX, 2-fluoro-*N*-metil-*N*-1-naftilacetamida (Nombre IUPAC) (1295) + TX, 4-clorofenil fenil sulfona (Nombre IUPAC) (981) + TX, abamectina (1) + TX, acequinocilo (3) + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, amiditiona (870) + TX, amidoflumet [CCN] + TX, amidotioato (872) + TX, amitona (875) + TX, oxalato de hidrógeno y amitona (875) + TX, amitraz (24) + TX, aramita (881) + TX, óxido arsenioso (882) + TX, AVI 382 (código de compuesto) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX, azinfos-etilo (44) + TX, azinfos-metilo (45) + TX, azobenceno (Nombre IUPAC) (888) + TX, azociclotina (46) + TX, azotoato (889) + TX, benomilo (62) + TX, benoxafos (nombre alternativo) [CCN] + TX, benzoximato (71) + TX, benzoato de bencilo (Nombre IUPAC) [CCN] + TX, bifenazato (74) + TX, bifentrina (76) + TX, binapacrilo (907) + TX, brofenvaleriato (nombre alternativo) + TX, bromociclona (918) + TX, bromofos (920) + TX, bromofos-etilo (921) + TX, bromopropilato (94) + TX, buprofezina (99) + TX, butocarboxim (103) + TX, butoxicarboxim (104) + TX, butilpiridabeno (nombre alternativo) + TX, polisulfuro de calcio (Nombre IUPAC) (111) + TX, canfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbarilo (115) + TX, carbofurano (118) + TX, carbofenotiona (947) + TX, CGA 50'439 (código de desarrollo) (125) + TX, quinometionato (126) + TX, clorbensida (959) + TX, clordimeformo (964) + TX, clorhidrato de clordimeformo (964) + TX, clorfenapir (130) + TX, clorfenetol (968) + TX, clorfenson (970) + TX, clorfensulfuro (971) + TX, clorfenvinfos (131) + TX, clorobencilato (975) + TX, cloromebuformo (977) + TX, clorometiurona (978) + TX, cloropropilato (983) + TX, clorpirifos (145) + TX, clorpirifos-metilo (146) + TX, clortiofos (994) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerina (696) + TX, clofentezina (158) + TX, closantel (nombre alternativo) [CCN] + TX, coumafos (174) + TX, crotamitona (nombre alternativo) [CCN] + TX, crotoxifos (1010) + TX, cufraneb (1013) + TX, ciantoato (1020) + TX, ciflumetofeno (CAS Reg. No.: 400882-07-7) + TX, cihalotrina (196) + TX, cihexatina (199) + TX, cipermetrina (201) + TX, DCPM (1032) + TX, DDT (219) + TX, demefiona (1037) + TX, demefiona-O (1037) + TX, demefiona-S (1037) + TX, demetona (1038) + TX, demeton-metilo (224) + TX, demeton-O (1038) + TX, demeton-O-metilo (224) + TX, demeton-S (1038) + TX, demeton-S-metilo (224) + TX, demeton-S-metilsulfona (1039) + TX, diafentiurona (226) + TX, dialifos (1042) + TX, diazinona (227) + TX, diclofluanida (230) + TX, diclorvos (236) + TX, diclifos (nombre alternativo) + TX, dicofol (242) + TX, dicrotofos (243) + TX, dienoclor (1071) +

TX, dimefox (1081) + TX, dimetoato (262) + TX, dinactina (nombre alternativo) (653) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinobutona (269) + TX, dinocap (270) + TX, dinocap-4 [CCN] + TX, dinocap-6 [CCN] + TX, dinoctona (1090) + TX, dinopentona (1092) + TX, dinosulfona (1097) + TX, dinoterbona (1098) + TX, dioxationa (1102) + TX, difenilsulfona (Nombre IUPAC) (1103) + TX, disulfiram (nombre alternativo) [CCN] + TX, disulfotona (278) + TX, DNOC (282) + TX, dofenapina (1113) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, endosulfano (294) + TX, endotiona (1121) + TX, EPN (297) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, etiona (309) + TX, etoatometilo (1134) + TX, etoxazol (320) + TX, etrimfos (1142) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenazaquina (328) + TX, óxido fenbutatina (330) + TX, fenotiocarb (337) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fenpirad (nombre alternativo) + TX, fenpiroximato (345) + TX, fensona (1157) + TX, fentrifanilo (1161) + TX, fenvaleriato (349) + TX, fipronilo (354) + TX, fluacripirim (360) + TX, fluazurona (1166) + TX, flubenzimina (1167) + TX, flucicloxurona (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetilo (1169) + TX, flufenoxurona (370) + TX, flumetrina (372) + TX, fluorbensida (1174) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + TX, formetanato (405) + TX, clorhidrato de formetanato (405) + TX, formotiona (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, gamma-HCH (430) + TX, gliodina (1205) + TX, halfenprox (424) + TX, heptenofos (432) + TX, ciclopropancarboxilato de hexadecilo (nombre IUPAC/resúmenes químicos) (1216) + TX, hexitiazox (441) + TX, yodometano (Nombre IUPAC) (542) + TX, isocarbofos (nombre alternativo) (473) + TX, *O*-(metoxiaminotiofosforil)salicilato de isopropilo (Nombre IUPAC) (473) + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, jodfenfos (1248) + TX, lindano (430) + TX, lufenurona (490) + TX, malationa (492) + TX, malonobeno (1254) + TX, mecarbam (502) + TX, mefosfolano (1261) + TX, mesulfeno (nombre alternativo) [CCN] + TX, metacrifos (1266) + TX, metamidofos (527) + TX, metidationa (529) + TX, metiocarb (530) + TX, metomilo (531) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, metolcarb (550) + TX, mevinfos (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, milbemicinoxima (nombre alternativo) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, monocrotofos (561) + TX, morfotiona (1300) + TX, moxidoctina (nombre alternativo) [CCN] + TX, naled (567) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, NC-512 (código de compuesto) + TX, nifluridida (1309) + TX, nikkomicinas (nombre alternativo) [CCN] + TX, nitrilacarb (1313) + TX, nitrilacarb 1:1 complejo

de cloruro de zinc (1313) + TX, NNI-0101 (código de compuesto) + TX, NNI-0250 (código de compuesto) + TX, ometoato (594) + TX, oxamil (602) + TX, oxideprofos (1324) + TX, oxidisulfotona (1325) + TX, pp'-DDT (219) + TX, paration a (615) + TX, permetrina (626) + TX, aceites de petróleo (nombre alternativo) (628) + TX, fenkaptona (1330) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosalona (637) + TX, fosfolano (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosfamidona (639) + TX, foxima (642) + TX, pirimifosmetilo (652) + TX, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + TX, polinactinas (nombre alternativo) (653) + TX, proclonol (1350) + TX, profenofos (662) + TX, promacilo (1354) + TX, propargita (671) + TX, propetamfos (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidationa (1360) + TX, protoato (1362) + TX, piretrina I (696) + TX, piretrina II (696) + TX, piretrinas (696) + TX, piridabeno (699) + TX, piridafentiona (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, quinalfos (711) + TX, quintiofos (1381) + TX, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + TX, RA-17 (código de desarrollo) (1383) + TX, rotenona (722) + TX, schradano (1389) + TX, sebufos (nombre alternativo) + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, SI-0009 (código de compuesto) + TX, sofamida (1402) + TX, espirodiclofeno (738) + TX, espiromesifeno (739) + TX, SSI-121 (código de desarrollo) (1404) + TX, sulfiram (nombre alternativo) [CCN] + TX, sulfluramida (750) + TX, sulfotep (753) + TX, azufre (754) + TX, SZI-121 (código de desarrollo) (757) + TX, tau-fluvalinato (398) + TX, tebufenpirad (763) + TX, TEPP (1417) + TX, terbam (nombre alternativo) + TX, tetraclorvinfos (777) + TX, tetradifona (786) + TX, tetranactina (nombre alternativo) (653) + TX, tetrasul (1425) + TX, tiafenox (nombre alternativo) + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometona (801) + TX, tioquinox (1436) + TX, turingiensina (nombre alternativo) [CCN] + TX, triamifos (1441) + TX, triarateno (1443) + TX, triazofos (820) + TX, triazurona (nombre alternativo) + TX, triclorfona (824) + TX, trifenofos (1455) + TX, trinactina (nombre alternativo) (653) + TX, vamidotiona (847) + TX, vaniliprol [CCN] y YI-5302 (código de compuesto) + TX,

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

un antihelmíntico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en abamectina (1) + TX, crufomato (1011) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, milbemicinoxima (nombre alternativo) [CCN] + TX, moxidoctina (nombre alternativo) [CCN] + TX, piperazina [CCN] + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, espinosad (737) y tiofanato (1435) + TX,

un avicida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en cloralosa (127) + TX, endrina (1122) + TX, fentiona (346) + TX, piridin-4-amina (Nombre IUPAC) (23) y estricnina (745) + TX,

un bactericida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 1-hidroxi-1*H*-piridin-2-tiona (Nombre IUPAC) (1222) + TX, 4-(quinoxalin-2-ilamino)bencenosulfonamida (Nombre IUPAC) (748) + TX, sulfato de 8-hidroxiquinolina (446) + TX, bronopol (97) + TX, dioctanoato de cobre (Nombre IUPAC) (170) + TX, hidróxido de cobre (Nombre IUPAC) (169) + TX, cresol [CCN] + TX, diclorofeno (232) + TX, dipiritiona (1105) + TX, dodicina (1112) + TX, fenaminosulf (1144) + TX, formaldehído (404) + TX, hidrargafeno (nombre alternativo) [CCN] + TX, kasugamicina (483) + TX, clorhidrato de kasugamicina hidratado (483) + TX, bis(dimetilditiocarbamato) de níquel (Nombre IUPAC) (1308) + TX, nitrapirina (580) + TX, octilinona (590) + TX, ácido oxolínico (606) + TX, oxitetraciclina (611) + TX, sulfato de hidroxiquinolina potásica (446) + TX, probenazol (658) + TX, estreptomicina (744) + TX, sesquisulfato de estreptomicina (744) + TX, tecloftalam (766) + TX, y tiomersal (nombre alternativo) [CCN] + TX,

un agente biológico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en *Adoxophyes orana* GV (nombre alternativo) (12) + TX, *Agrobacterium radiobacter* (nombre alternativo) (13) + TX, *Amblyseius* spp. (nombre alternativo) (19) + TX, *Anagrapha falcifera* NPV (nombre alternativo) (28) + TX, *Anagrus atomus* (nombre alternativo) (29) + TX, *Aphelinus abdominalis* (nombre alternativo) (33) + TX, *Afidius colemani* (nombre alternativo) (34) + TX, *Afidoletes afidimyza* (nombre alternativo) (35) + TX, *Autographa californica* NPV (nombre alternativo) (38) + TX, *Bacillus firmus* (nombre alternativo) (48) + TX, *Bacillus sphaericus* Neide (nombre científico) (49) + TX, *Bacillus turingiensis* Berliner (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus turingiensis* subsp. *aizawai* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus turingiensis* subsp. *israelensis*

(nombre científico) (51) + TX, *Bacillus turingiensis* subsp. *japonensis* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus turingiensis* subsp. *kurstaki* (nombre científico) (51) + TX, *Bacillus turingiensis* subsp. *tenebrionis* (nombre científico) (51) + TX, *Beauveria bassiana* (nombre alternativo) (53) + TX, *Beauveria brongniartii* (nombre alternativo) (54) + TX, *Chrysoperla carnea* (nombre alternativo) (151) + TX, *Cryptolaemus montrouzieri* (nombre alternativo) (178) + TX, *Cidia pomonella* GV (nombre alternativo) (191) + TX, *Dacnusa sibirica* (nombre alternativo) (212) + TX, *Diglyphus isaea* (nombre alternativo) (254) + TX, *Encarsia formosa* (nombre científico) (293) + TX, *Eretmocerus eremicus* (nombre alternativo) (300) + TX, *Helicoverpa zea* NPV (nombre alternativo) (431) + TX, *Heterorhabditis bacteriophora* y *H. megidis* (nombre alternativo) (433) + TX, *Hippodamia convergens* (nombre alternativo) (442) + TX, *Leptomastix dactilopii* (nombre alternativo) (488) + TX, *Macrolophus caliginosus* (nombre alternativo) (491) + TX, *Mamestra brassicae* NPV (nombre alternativo) (494) + TX, *Metaphycus helvolus* (nombre alternativo) (522) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *acridum* (nombre científico) (523) + TX, *Metarhizium anisopliae* var. *anisopliae* (nombre científico) (523) + TX, *Neodiprion sertifer* NPV y *N. lecontei* NPV (nombre alternativo) (575) + TX, *Orius* spp. (nombre alternativo) (596) + TX, *Paecilomyces fumosoroseus* (nombre alternativo) (613) + TX, *Phytoseiulus persimilis* (nombre alternativo) (644) + TX, *Spodoptera exigua* virus polihedrosis nuclear multicápside (nombre científico) (741) + TX, *Steinernema bibionis* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema carpocapsae* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema feltiae* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema glaseri* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema riobrave* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema riobravis* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema scapterisci* (nombre alternativo) (742) + TX, *Steinernema* spp. (nombre alternativo) (742) + TX, *Trichogramma* spp. (nombre alternativo) (826) + TX, *Typhlodromus occidentalis* (nombre alternativo) (844) y *Verticillium lecanii* (nombre alternativo) (848) + TX,

un esterilizante de suelo seleccionado del grupo de sustancias que consiste en yodometano (Nombre IUPAC) (542) y bromuro de metilo (537) + TX,

un quimioesterilizante seleccionado del grupo de sustancias que consiste en afolato [CCN] + TX, bisazir (nombre alternativo) [CCN] + TX, busulfano (nombre alternativo) [CCN] + TX, diflubenzurona (250) + TX, dimatif (nombre alternativo) [CCN] + TX, hemel [CCN] + TX, hempa [CCN] + TX, metepa [CCN] + TX, metiotepa [CCN] + TX, metil apholate [CCN] + TX,

morzid [CCN] + TX, penfluron (nombre alternativo) [CCN] + TX, tepa [CCN] + TX, tiohempa (nombre alternativo) [CCN] + TX, tiotepa (nombre alternativo) [CCN] + TX, tretamina (nombre alternativo) [CCN] y uredepa (nombre alternativo) [CCN] + TX,

una feromona de insecto seleccionado del grupo de sustancias que consiste en acetato de (*E*)-dec-5-en-1-ilo con (*E*)-dec-5-en-1-ol (Nombre IUPAC) (222) + TX, acetato de (*E*)-tridec-4-en-1-ilo (Nombre IUPAC) (829) + TX, (*E*)-6-metilhept-2-en-4-ol (Nombre IUPAC) (541) + TX, acetato de (*E,Z*)-tetradeca-4,10-dien-1-ilo (Nombre IUPAC) (779) + TX, acetato de (*Z*)-dodec-7-en-1-ilo (Nombre IUPAC) (285) + TX, (*Z*)-hexadec-11-enal (Nombre IUPAC) (436) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-11-en-1-ilo (Nombre IUPAC) (437) + TX, acetato de (*Z*)-hexadec-13-en-11-in-1-ilo (Nombre IUPAC) (438) + TX, (*Z*)-icos-13-en-10-ona (Nombre IUPAC) (448) + TX, (Z)-tetradec-7-en-1-al (Nombre IUPAC) (782) + TX, (*Z*)-tetradec-9-en-1-ol (Nombre IUPAC) (783) + TX, acetato de (Z)-tetradec-9-en-1-ilo (Nombre IUPAC) (784) + TX, acetato de (7*E*,9*Z*)-dodeca-7,9-dien-1-ilo (Nombre IUPAC) (283) + TX, acetato de (9*Z*,11*E*)-tetradeca-9,11-dien-1-ilo (Nombre IUPAC) (780) + TX, acetato de (9*Z*,12*E*)-tetradeca-9,12-dien-1-ilo (Nombre IUPAC) (781) + TX, 14-metiloctadec-1-eno (Nombre IUPAC) (545) + TX, 4-metilnonan-5-ol con 4-metilnonan-5-ona (Nombre IUPAC) (544) + TX, alfa-multistriatina (nombre alternativo) [CCN] + TX, brevicomina (nombre alternativo) [CCN] + TX, codlelura (nombre alternativo) [CCN] + TX, codlemona (nombre alternativo) (167) + TX, cuelura (nombre alternativo) (179) + TX, disparlura (277) + TX, acetato de dodec-8-en-1-ilo (Nombre IUPAC) (286) + TX, acetato de dodec-9-en-1-ilo (Nombre IUPAC) (287) + TX, acetato de dodeca-8 + TX, 10-dien-1-ilo (Nombre IUPAC) (284) + TX, dominicalura (nombre alternativo) [CCN] + TX, etil 4-metiloctanoato (Nombre IUPAC) (317) + TX, eugenol (nombre alternativo) [CCN] + TX, frontalina (nombre alternativo) [CCN] + TX, gossiplura (nombre alternativo) (420) + TX, grandlura (421) + TX, grandlura I (nombre alternativo) (421) + TX, grandlura II (nombre alternativo) (421) + TX, grandlura III (nombre alternativo) (421) + TX, grandlura IV (nombre alternativo) (421) + TX, hexalura [CCN] + TX, ipsdienol (nombre alternativo) [CCN] + TX, ipsenol (nombre alternativo) [CCN] + TX, japonilura (nombre alternativo) (481) + TX, lineatina (nombre alternativo) [CCN] + TX, litlura (nombre alternativo) [CCN] + TX, looplura (nombre alternativo) [CCN] + TX, medlura [CCN] + TX, ácido megatomoico (nombre alternativo) [CCN] + TX, metileugenol (nombre alternativo) (540) + TX, muscalura (563) + TX, acetato de octadeca-2,13-dien-1-ilo (Nombre IUPAC) (588) + TX,

acetato de octadeca-3,13-dien-1-ilo (Nombre IUPAC) (589) + TX, orfralura (nombre alternativo) [CCN] + TX, orictalura (nombre alternativo) (317) + TX, ostramona (nombre alternativo) [CCN] + TX, siglura [CCN] + TX, sordidina (nombre alternativo) (736) + TX, sulcatol (nombre alternativo) [CCN] + TX, acetato de tetradec-11-en-1-ilo (Nombre IUPAC) (785) + TX, trimedlura (839) + TX, trimedlura A (nombre alternativo) (839) + TX, trimedlura B_1 (nombre alternativo) (839) + TX, trimedlura B_2 (nombre alternativo) (839) + TX, trimedlura C (nombre alternativo) (839) y trunc-call (nombre alternativo) [CCN] + TX,

Un repelente de insectos seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 2-(octiltio)etanol (Nombre IUPAC) (591) + TX, butopironoxilo (933) + TX, butoxi(polipropilenglicol) (936) + TX, adipato de dibutilo (Nombre IUPAC) (1046) + TX, ftalato de dibutilo (1047) + TX, succinato de dibutilo (Nombre IUPAC) (1048) + TX, dietiltoluamida [CCN] + TX, carbato de dimetilo [CCN] + TX, dimetilftalato [CCN] + TX, etilhexanediol (1137) + TX, hexamida [CCN] + TX, metoquin-butilo (1276) + TX, metilneodecanamida [CCN] + TX, oxamato [CCN] y picaridina [CCN] + TX,

un insecticida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 1-dicloro-1-nitroetano (Nombre IUPAC/resúmenes químicos) (1058) + TX, 1,1-dicloro-2,2-bis(4-etilfenil)-etano (Nombre IUPAC) (1056), + TX, 1,2-dicloropropano (Nombre IUPAC/resúmenes químicos) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (Nombre IUPAC) (1063) + TX, 1-bromo-2-cloroetano (Nombre IUPAC/resúmenes químicos) (916) + TX, acetato de 2,2,2-tricloro-1-(3,4-diclorofenil)etilo (Nombre IUPAC) (1451) + TX, 2,2-fosfato de diclorovinil-2-etilsulfiniletilmetilo (Nombre IUPAC) (1066) + TX, 2-(1,3-ditiolan-2-il)fenil dimetilcarbamato (IUPAC/nombre de resúmenes clínicos) (1109) + TX, 2-(2-butoxietoxi)etiltiocianato (IUPAC/nombre de resúmenes clínicos) (935) + TX, 2-(4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-il)fenilmetilcarbamato (IUPAC/nombre de resúmenes clínicos) (1084) + TX, 2-(4-cloro-3,5-xililoxi)etanol (Nombre IUPAC) (986) + TX, fosfato de 2-clorovinildietilo (Nombre IUPAC) (984) + TX, 2-imidazolidona (Nombre IUPAC) (1225) + TX, 2-isovalerilindan-1,3-diona (Nombre IUPAC) (1246) + TX, 2-metil(prop-2-inil)aminofenil metilcarbamato (Nombre IUPAC) (1284) + TX, laureato de 2-tiocianatoetilo (Nombre IUPAC) (1433) + TX, 3-bromo-1-cloroprop-1-eno (Nombre IUPAC) (917) + TX, dimetilcarbamato de 3-metil-1-fenilpirazol-5-ilo (Nombre IUPAC) (1283) + TX, metilcarbamato de 4-metil(prop-2-inil)amino-3,5-xililo (Nombre IUPAC) (1285) + TX,

dimetilcarbamato de 5,5-dimetil-3-oxociclohex-1-enilo (Nombre IUPAC) (1085) + TX, abamectina (1) + TX, acefato (2) + TX, acetamiprida (4) + TX, acetiona (nombre alternativo) [CCN] + TX, acetoprol [CCN] + TX, acrinatrina (9) + TX, acrilonitrilo (Nombre IUPAC) (861) + TX, alanicarb (15) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, aldrina (864) + TX, aletrina (17) + TX, alosamidina (nombre alternativo) [CCN] + TX, alixicarb (866) + TX, alfa-cipermetrina (202) + TX, alfa-ecdisona (nombre alternativo) [CCN] + TX, fosfuro de aluminio (640) + TX, amiditiona (870) + TX, amidotioato (872) + TX, aminocarb (873) + TX, amitona (875) + TX, oxalato de amitona hidrógeno (875) + TX, amitraz (24) + TX, anabasina (877) + TX, atidationa (883) + TX, AVI 382 (código de compuesto) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX, azadiractina (nombre alternativo) (41) + TX, azametifos (42) + TX, azinfos-etilo (44) + TX, azinfos-metilo (45) + TX, azotoato (889) + TX, *Bacillus turingiensis* delta endotoxinas (nombre alternativo) (52) + TX, hexafluorosilicato de bario (nombre alternativo) [CCN] + TX, polisulfuro de bario (Nombre IUPAC/resúmenes químicos) (892) + TX, bartrina [CCN] + TX, Bayer 22/190 (código de desarrollo) (893) + TX, Bayer 22408 (código de desarrollo) (894) + TX, bendiocarb (58) + TX, benfuracarb (60) + TX, bensultap (66) + TX, beta-ciflutrina (194) + TX, beta-cipermetrina (203) + TX, bifentrina (76) + TX, bioaletrina (78) + TX, isómero de *S*-ciclopentenilbioaletrina (nombre alternativo) (79) + TX, bioetanometrina [CCN] + TX, biopermetrina (908) + TX, bioresmetrina (80) + TX, bis(2-cloroetil)éter (Nombre IUPAC) (909) + TX, bistriflurona (83) + TX, borax (86) + TX, brofenvaleriato (nombre alternativo) + TX, bromfenvinfos (914) + TX, bromociclona (918) + TX, bromo-DDT (nombre alternativo) [CCN] + TX, bromofos (920) + TX, bromofos-etilo (921) + TX, bufencarb (924) + TX, buprofezina (99) + TX, butacarb (926) + TX, butatiofos (927) + TX, butocarboxima (103) + TX, butonato (932) + TX, butoxicarboxima (104) + TX, butilpiridabeno (nombre alternativo) + TX, cadusafos (109) + TX, arseniato de calcio [CCN] + TX, cianuro de calcio (444) + TX, polisulfuro de calcio (Nombre IUPAC) (111) + TX, canfeclor (941) + TX, carbanolato (943) + TX, carbarilo (115) + TX, carbofurano (118) + TX, disulfuro de carbono (Nombre IUPAC/resúmenes químicos) (945) + TX, tetracloruro de carbono (Nombre IUPAC) (946) + TX, carbofenotiona (947) + TX, carbosulfano (119) + TX, cartap (123) + TX, clorhidrato de cartap (123) + TX, cevadina (nombre alternativo) (725) + TX, clorbiciclona (960) + TX, clordano (128) + TX, clordecona (963) + TX, clordimeformo (964) + TX, clorhidrato de clordimeformo (964) + TX, cloretoxifos (129) + TX,

clorfenapir (130) + TX, clorfenvinfos (131) + TX, clorfluazurona (132) + TX, clormefos (136) + TX, cloroformo [CCN] + TX, cloropicrina (141) + TX, clorfoxima (989) + TX, clorprazofos (990) + TX, clorpirifos (145) + TX, clorpirifos-metilo (146) + TX, clortiofos (994) + TX, chromafenozida (150) + TX, cinerina I (696) + TX, cinerina II (696) + TX, cinerina (696) + TX, cis-resmetrina (nombre alternativo) + TX, cismetrina (80) + TX, clocitrina (nombre alternativo) + TX, cloetocarb (999) + TX, closantel (nombre alternativo) [CCN] + TX, clotianidina (165) + TX, acetoarsenito de cobre [CCN] + TX, arseniato de cobre [CCN] + TX, oleato de cobre [CCN] + TX, coumafos (174) + TX, coumitoato (1006) + TX, crotamitona (nombre alternativo) [CCN] + TX, crotoxifos (1010) + TX, crufomato (1011) + TX, criolita (nombre alternativo) (177) + TX, CS 708 (código de desarrollo) (1012) + TX, cianofenfos (1019) + TX, cianofos (184) + TX, ciantoato (1020) + TX, ciclotrina [CCN] + TX, cicloprotrina (188) + TX, ciflutrina (193) + TX, cihalotrina (196) + TX, cipermetrina (201) + TX, cifenotrina (206) + TX, ciromazina (209) + TX, citioato (nombre alternativo) [CCN] + TX, *d*-limoneno (nombre alternativo) [CCN] + TX, *d*-tetrametrina (nombre alternativo) (788) + TX, DAEP (1031) + TX, dazomet (216) + TX, DDT (219) + TX, decarbofurano (1034) + TX, deltametrina (223) + TX, demefiona (1037) + TX, demefiona-O (1037) + TX, demefiona-S (1037) + TX, demetona (1038) + TX, demeton-metilo (224) + TX, demeton-O (1038) + TX, demeton-O-metilo (224) + TX, demeton-S (1038) + TX, demeton-S-metilo (224) + TX, demeton-S-metilsulfona (1039) + TX, diafentiurona (226) + TX, dialifos (1042) + TX, diamidafos (1044) + TX, diazinona (227) + TX, dicaptona (1050) + TX, diclofentiona (1051) + TX, diclorvos (236) + TX, diclifos (nombre alternativo) + TX, dicresilo (nombre alternativo) [CCN] + TX, dicrotofos (243) + TX, diciclanilo (244) + TX, dieldrina (1070) + TX, fosfato de dietil-5-metilpirazol-3-ilo (Nombre IUPAC) (1076) + TX, diflubenzurona (250) + TX, dilor (nombre alternativo) [CCN] + TX, dimeflutrina [CCN] + TX, dimefox (1081) + TX, dimetana (1085) + TX, dimetoato (262) + TX, dimetrina (1083) + TX, dimetilvinfos (265) + TX, dimetilano (1086) + TX, dinex (1089) + TX, dinex-diclexina (1089) + TX, dinoprop (1093) + TX, dinosam (1094) + TX, dinoseb (1095) + TX, dinotefurano (271) + TX, diofenolano (1099) + TX, dioxabenzofos (1100) + TX, dioxacarb (1101) + TX, dioxationa (1102) + TX, disulfotona (278) + TX, diticrofos (1108) + TX, DNOC (282) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, DSP (1115) + TX, ecdisterona (nombre alternativo) [CCN] + TX, EI 1642 (código de desarrollo) (1118) + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, EMPC (1120) + TX,

empentrina (292) + TX, endosulfano (294) + TX, endotiona (1121) + TX, endrina (1122) + TX, EPBP (1123) + TX, EPN (297) + TX, epofenonana (1124) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, esfenvaleriato (302) + TX, etafos (nombre alternativo) [CCN] + TX, etiofencarb (308) + TX, etiona (309) + TX, etiprol (310) + TX, etoato-metilo (1134) + TX, etoprofos (312) + TX, formiato de etilo (Nombre IUPAC) [CCN] + TX, etil-DDD (nombre alternativo) (1056) + TX, dibromuro de etileno (316) + TX, bicloruro de etileno (nombre químico) (1136) + TX, óxido de etileno [CCN] + TX, etofenprox (319) + TX, etrimfos (1142) + TX, EXD (1143) + TX, famfur (323) + TX, fenamifos (326) + TX, fenazaflor (1147) + TX, fenclorfos (1148) + TX, fenetacarb (1149) + TX, fenflutrina (1150) + TX, fenitrotiona (335) + TX, fenobucarb (336) + TX, fenoxacrim (1153) + TX, fenoxicarb (340) + TX, fenpiritrina (1155) + TX, fenpropatrina (342) + TX, fenpirad (nombre alternativo) + TX, fensulfotiona (1158) + TX, fentiona (346) + TX, fention-etilo [CCN] + TX, fenvaleriato (349) + TX, fipronilo (354) + TX, flonicamida (358) + TX, flubendiamida (CAS. Reg. No.: 272451-65-7) + TX, flucofurona (1168) + TX, flucicloxurona (366) + TX, flucitrinato (367) + TX, fluenetilo (1169) + TX, flufenerim [CCN] + TX, flufenoxurona (370) + TX, flufenprox (1171) + TX, flumetrina (372) + TX, fluvalinato (1184) + TX, FMC 1137 (código de desarrollo) (1185) + TX, fonofos (1191) + TX, formetanato (405) + TX, clorhidrato de formetanato (405) + TX, formotiona (1192) + TX, formparanato (1193) + TX, fosmetilano (1194) + TX, fospirato (1195) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietano (1196) + TX, furatiocarb (412) + TX, furetrina (1200) + TX, gamma-cihalotrina (197) + TX, gamma-HCH (430) + TX, guazatina (422) + TX, acetatos de guazatina (422) + TX, GY-81 (código de desarrollo) (423) + TX, halfenprox (424) + TX, halofenozida (425) + TX, HCH (430) + TX, HEOD (1070) + TX, heptacloro (1211) + TX, heptenofos (432) + TX, heterofos [CCN] + TX, hexaflumurona (439) + TX, HHDN (864) + TX, hidrametilnona (443) + TX, cianuro de hidrógeno (444) + TX, hidropreno (445) + TX, hiquincarb (1223) + TX, imidacloprida (458) + TX, imiprotrina (460) + TX, indoxacarb (465) + TX, yodometano (Nombre IUPAC) (542) + TX, IPSP (1229) + TX, isazofos (1231) + TX, isobenzano (1232) + TX, isocarbofos (nombre alternativo) (473) + TX, isodrina (1235) + TX, isofenfos (1236) + TX, isolano (1237) + TX, isoprocarb (472) + TX, *O*-(metoxi-aminotiofosforil)salicilato de isopropilo (Nombre IUPAC) (473) + TX, isoprotiolano (474) + TX, isotioato (1244) + TX, isoxationa (480) + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, jasmolina I (696) + TX, jasmolina II (696) + TX, jodfenfos (1248) + TX, hormona juvenil I

(nombre alternativo) [CCN] + TX, hormona juvenil II (nombre alternativo) [CCN] + TX, hormona juvenil III (nombre alternativo) [CCN] + TX, kelevano (1249) + TX, kinopreno (484) + TX, lambda-cihalotrina (198) + TX, lead arseniato [CCN] + TX, lepimectina (CCN) + TX, leptofos (1250) + TX, lindano (430) + TX, lirimfos (1251) + TX, lufenurona (490) + TX, litidationa (1253) + TX, *m*-cumenil metilcarbamato (Nombre IUPAC) (1014) + TX, fosfuro de magnesio (Nombre IUPAC) (640) + TX, malationa (492) + TX, malonobeno (1254) + TX, mazidox (1255) + TX, mecarbamo (502) + TX, mecarfona (1258) + TX, menazona (1260) + TX, mefosfolano (1261) + TX, cloruro mercurioso (513) + TX, mesulfenfos (1263) + TX, metaflumizona (CCN) + TX, metamo (519) + TX, metam-potásico (nombre alternativo) (519) + TX, metam-sodio (519) + TX, metacrifos (1266) + TX, metamidofos (527) + TX, fluoruro de metansulfonilo (Nombre IUPAC/resúmenes químicos) (1268) + TX, metidationa (529) + TX, metiocarb (530) + TX, metocrotofos (1273) + TX, metomil (531) + TX, metopreno (532) + TX, metoquin-butilo (1276) + TX, metotrina (nombre alternativo) (533) + TX, metoxicloro (534) + TX, metoxifenozida (535) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, isotiocianato de metilo (543) + TX, metilcloroformo (nombre alternativo) [CCN] + TX, cloruro de metileno [CCN] + TX, metoflutrina [CCN] + TX, metolcarb (550) + TX, metoxadiazona (1288) + TX, mevinfos (556) + TX, mexacarbato (1290) + TX, milbemectina (557) + TX, milbemicinoxima (nombre alternativo) [CCN] + TX, mipafox (1293) + TX, mirex (1294) + TX, monocrotofos (561) + TX, morfotiona (1300) + TX, moxidoctina (nombre alternativo) [CCN] + TX, naftalofos (nombre alternativo) [CCN] + TX, naled (567) + TX, naftaleno (Nombre IUPAC/resúmenes químicos) (1303) + TX, NC-170 (código de desarrollo) (1306) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, nicotina (578) + TX, sulfato de nicotina (578) + TX, nifluridida (1309) + TX, nitenpiramo (579) + TX, nitiazina (1311) + TX, nitrilacarb (1313) + TX, complejo nitrilacarb 1:1 cloruro de zinc (1313) + TX, NNI-0101 (código de compuesto) + TX, NNI-0250 (código de compuesto) + TX, nornicotina (nombre tradicional) (1319) + TX, novalurona (585) + TX, noviflumurona (586) + TX, *O*-etil-etilfosfonotioato de *O*-5-dicloro-4-yodofenilo (Nombre IUPAC) (1057) + TX, *O*-4-metil-2-oxo-2*H*-cromen-7-il-fosforotioato de *O,O*-dietilo (Nombre IUPAC) (1074) + TX, *O*-6-metil-2-propilpirimidin-4-il-fosforotioato de *O,O*-dietilo (Nombre IUPAC) (1075) + TX, ditiopirofosfato de *O,O,O',O'*-tetrapropilo (Nombre IUPAC) (1424) + TX, ácido oleico (Nombre IUPAC) (593) + TX, ometoato (594) + TX, oxamilo (602) + TX, oxidemeton-metilo (609) + TX, oxideprofos (1324) + TX, oxidisulfotona (1325) + TX, pp'-

DDT (219) + TX, para-diclorobenceno [CCN] + TX, parationa (615) + TX, parationa-metilo (616) + TX, penflurona (nombre alternativo) [CCN] + TX, pentaclorofenol (623) + TX, laureato de pentaclorofenilo (Nombre IUPAC) (623) + TX, permetrina (626) + TX, aceites de petróleo (nombre alternativo) (628) + TX, PH 60-38 (código de desarrollo) (1328) + TX, fenkaptona (1330) + TX, fenotrina (630) + TX, fentoato (631) + TX, forato (636) + TX, fosalona (637) + TX, fosfolano (1338) + TX, fosmet (638) + TX, fosnicloro (1339) + TX, fosfamidona (639) + TX, fosfino (Nombre IUPAC) (640) + TX, foxima (642) + TX, foxim-metilo (1340) + TX, pirimetafos (1344) + TX, pirimicarb (651) + TX, pirimifos-etilo (1345) + TX, pirimifos-metilo (652) + TX, isómeros de policlorodiciclopentadieno (Nombre IUPAC) (1346) + TX, policloroterpenos (nombre tradicional) (1347) + TX, arsenito de potasio [CCN] + TX, tiocianato de potasio [CCN] + TX, praletrina (655) + TX, precoceno I (nombre alternativo) [CCN] + TX, precoceno II (nombre alternativo) [CCN] + TX, precoceno III (nombre alternativo) [CCN] + TX, primidofos (1349) + TX, profenofos (662) + TX, proflutrina [CCN] + TX, promacilo (1354) + TX, promecarb (1355) + TX, propafos (1356) + TX, propetamfos (673) + TX, propoxur (678) + TX, protidationa (1360) + TX, protiofos (686) + TX, protoato (1362) + TX, protrifenbuto [CCN] + TX, pimetrozina (688) + TX, piraclofos (689) + TX, pirazofos (693) + TX, piresmetrina (1367) + TX, piretrina I (696) + TX, piretrina II (696) + TX, piretrina (696) + TX, piridabeno (699) + TX, piridalilo (700) + TX, piridafentiona (701) + TX, pirimidifeno (706) + TX, pirimitato (1370) + TX, piriproxifeno (708) + TX, quassia (nombre alternativo) [CCN] + TX, quinalfos (711) + TX, quinalfos-metilo (1376) + TX, quinotiona (1380) + TX, quintiofos (1381) + TX, R-1492 (código de desarrollo) (1382) + TX, rafoxanida (nombre alternativo) [CCN] + TX, resmetrina (719) + TX, rotenona (722) + TX, RU 15525 (código de desarrollo) (723) + TX, RU 25475 (código de desarrollo) (1386) + TX, riania (nombre alternativo) (1387) + TX, rianodina (nombre tradicional) (1387) + TX, sabadilla (nombre alternativo) (725) + TX, schradano (1389) + TX, sebufos (nombre alternativo) + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, SI-0009 (código de compuesto) + TX, SI-0205 (código de compuesto) + TX, SI-0404 (código de compuesto) + TX, SI-0405 (código de compuesto) + TX, silafluofeno (728) + TX, SN 72129 (código de desarrollo) (1397) + TX, arsenito de sodio [CCN] + TX, cianuro de sodio (444) + TX, fluoruro de sodio (Nombre IUPAC/resúmenes químicos) (1399) + TX, hexafluorosilicato de sodio (1400) + TX, pentaclorofenóxido de sodio (623) + TX, seleniato de sodio (Nombre IUPAC) (1401) + TX, tiocianato de sodio [CCN] + TX, sofamida

(1402) + TX, espinosad (737) + TX, espiromesifeno (739) + TX, espirotetrmato (CCN) + TX, sulcofurona (746) + TX, sulcofurona de sodio (746) + TX, sulfluramida (750) + TX, sulfotep (753) + TX, fluoruro de sulfurilo (756) + TX, sulprofos (1408) + TX, aceites de alquitrán (nombre alternativo) (758) + TX, tau-fluvalinato (398) + TX, tazimcarb (1412) + TX, TDE (1414) + TX, tebufenozida (762) + TX, tebufenpirad (763) + TX, tebupirimfos (764) + TX, teflubenzurona (768) + TX, teflutrina (769) + TX, temefos (770) + TX, TEPP (1417) + TX, teraletrina (1418) + TX, terbam (nombre alternativo) + TX, terbufos (773) + TX, tetracloroetano [CCN] + TX, tetraclorvinfos (777) + TX, tetrametrina (787) + TX, teta-cipermetrina (204) + TX, tiacloprida (791) + TX, tiafenox (nombre alternativo) + TX, tiametoxamo (792) + TX, thicrofos (1428) + TX, tiocarboxima (1431) + TX, tiociclamo (798) + TX, oxalato de tiociclam hidrógeno (798) + TX, tiodicarb (799) + TX, tiofanox (800) + TX, tiometona (801) + TX, tionazina (1434) + TX, tiosultap (803) + TX, tiosultap-sodio (803) + TX, turingiensina (nombre alternativo) [CCN] + TX, tolfenpirad (809) + TX, tralometrina (812) + TX, transflutrina (813) + TX, transpermetrina (1440) + TX, triamifos (1441) + TX, triazamato (818) + TX, triazofos (820) + TX, triazurona (nombre alternativo) + TX, triclorfona (824) + TX, triclormetafos-3 (nombre alternativo) [CCN] + TX, tricloronat (1452) + TX, trifenofos (1455) + TX, triflumurona (835) + TX, trimetacarb (840) + TX, tripreno (1459) + TX, vamidotiona (847) + TX, vaniliprol [CCN] + TX, veratridina (nombre alternativo) (725) + TX, veratrina (nombre alternativo) (725) + TX, XMC (853) + TX, xililcarb (854) + TX, YI-5302 (código de compuesto) + TX, zeta-cipermetrina (205) + TX, zetametrina (nombre alternativo) + TX, fosfuro de zinc (640) + TX, zolaprofos (1469) y ZXI 8901 (código de desarrollo) (858) + TX,

un moluscicida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en óxido de bis(tributilestano) (Nombre IUPAC) (913) + TX, bromoacetamida [CCN] + TX, arseniato de calcio [CCN] + TX, cloetocarb (999) + TX, acetoarsenito de cobre [CCN] + TX, sulfato de cobre (172) + TX, fentina (347) + TX, fosfato férrico (Nombre IUPAC) (352) + TX, metaldehído (518) + TX, metiocarb (530) + TX, niclosamida (576) + TX, niclosamida-olamina (576) + TX, pentaclorofenol (623) + TX, pentaclorofenóxido de sodio (623) + TX, tazimcarb (1412) + TX, tiodicarb (799) + TX, óxido de tributilestaño (913) + TX, trifenmorfo (1454) + TX, trimetacarb (840) + TX, acetato de trifenilestaño (Nombre IUPAC) (347) y hidróxido trifenilestaño (Nombre IUPAC) (347) + TX,

un nematicida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en AKD-3088 (código de compuesto) + TX, 1,2-dibromo-3-cloropropano (Nombre IUPAC/resúmenes químicos) (1045) + TX, 1,2-dicloropropano (Nombre IUPAC/resúmenes químicos) (1062) + TX, 1,2-dicloropropano con 1,3-dicloropropeno (Nombre IUPAC) (1063) + TX, 1,3-dicloropropeno (233) + TX, 1,1-dióxido de 3,4-diclorotetrahidrotiofeno (Nombre IUPAC/resúmenes químicos) (1065) + TX, 3-(4-clorofenil)-5-metilrodanina (Nombre IUPAC) (980) + TX, ácido 5-metil-6-tioxo-1,3,5-tiadiazinan-3-ilacético (Nombre IUPAC) (1286) + TX, 6-isopentenilaminopurina (nombre alternativo) (210) + TX, abamectina (1) + TX, acetoprol [CCN] + TX, alanicarb (15) + TX, aldicarb (16) + TX, aldoxicarb (863) + TX, AZ 60541 (código de compuesto) + TX, benclotiazo [CCN] + TX, benomilo (62) + TX, butilpiridabeno (nombre alternativo) + TX, cadusafos (109) + TX, carbofurano (118) + TX, disulfuro de carbono (945) + TX, carbosulfano (119) + TX, cloropicrina (141) + TX, clorpirifos (145) + TX, cloetocarb (999) + TX, citocininas (nombre alternativo) (210) + TX, dazomet (216) + TX, DBCP (1045) + TX, DCIP (218) + TX, diamidafos (1044) + TX, diclofentiona (1051) + TX, diclifos (nombre alternativo) + TX, dimetoato (262) + TX, doramectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, emamectina (291) + TX, benzoato de emamectina (291) + TX, eprinomectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, etoprofos (312) + TX, dibromuro de etileno (316) + TX, fenamifos (326) + TX, fenpirad (nombre alternativo) + TX, fensulfotiona (1158) + TX, fostiazato (408) + TX, fostietano (1196) + TX, furfural (nombre alternativo) [CCN] + TX, GY-81 (código de desarrollo) (423) + TX, heterofos [CCN] + TX, yodometano (Nombre IUPAC) (542) + TX, isamidofos (1230) + TX, isazofos (1231) + TX, ivermectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, cinetina (nombre alternativo) (210) + TX, mecarfona (1258) + TX, metamo (519) + TX, metamo-potasio (nombre alternativo) (519) + TX, metam-sodio (519) + TX, bromuro de metilo (537) + TX, isotiocianato de metilo (543) + TX, milbemicinoxima (nombre alternativo) [CCN] + TX, moxidoctina (nombre alternativo) [CCN] + TX, composición de *Myrothecium verrucaria* (nombre alternativo) (565) + TX, NC-184 (código de compuesto) + TX, oxamilo (602) + TX, forato (636) + TX, fosfamidona (639) + TX, fosfocarb [CCN] + TX, sebufos (nombre alternativo) + TX, selamectina (nombre alternativo) [CCN] + TX, espinosad (737) + TX, terbamo (nombre alternativo) + TX, terbufos (773) + TX, tetraclorotiofeno (IUPAC/ Nombre de resúmenes químicos) (1422) + TX, tiafenox (nombre alternativo) + TX,

tionazina (1434) + TX, triazofos (820) + TX, triazurona (nombre alternativo) + TX, xilenoles [CCN] + TX, YI-5302 (código de compuesto) y zeatina (nombre alternativo) (210) + TX,

un inhibidor de nitrificación seleccionado del grupo de sustancias que consiste en etilxantato de potasio [CCN] y nitrapirina (580) + TX,

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

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

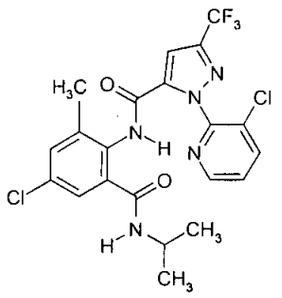
un sinérgico seleccionado del grupo de sustancias que consiste en 2-(2-butoxietoxi)-etilpiperonilato (Nombre IUPAC) (934) + TX, 5-(1,3-benzodioxol-5-il)-3-hexilciclohex-2-enona (Nombre IUPAC) (903) + TX, farnesol con nerolidol (nombre alternativo) (324) + TX, MB-599 (código de desarrollo) (498) + TX, MGK 264 (código de desarrollo) (296) + TX, butóxido de piperonilo (649) + TX, piprotalo (1343) + TX, isómero de propilo (1358) + TX, S421 (código de desarrollo) (724) + TX, sesamex (1393) + TX, sesasmolina (1394) y sulfóxido (1406) + TX,

un repelente animal seleccionado del grupo de sustancias que consiste en antraquinona (32) + TX, cloralosa (127) + TX, naftenato de cobre [CCN] + TX, oxicloruro de cobre (171) + TX, diazinona (227) + TX, diciclopentadieno (nombre químico) (1069) + TX, guazatina (422) + TX, acetato de guazatina (422) + TX, metiocarb (530) + TX, piridin-4-amina (Nombre IUPAC) (23) + TX, tiramo (804) + TX, trimetacarb (840) + TX, naftenato de zinc [CCN] y ziram (856) + TX,

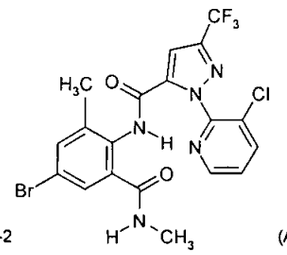
un viricida seleccionado del grupo de sustancias que consiste en imanina (nombre alternativo) [CCN] y ribavirina (nombre alternativo) [CCN] + TX,

un protector de heridas seleccionado del grupo de sustancias que consiste en óxido mercúrico (512) + TX, octilinona (590) y tiofanato de metilo (802) + TX,

un insecticida seleccionado del grupo formado por el compuesto de fórmula A-1

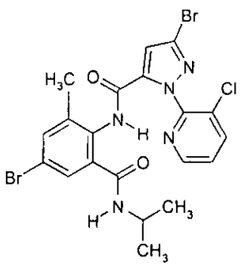


(A-1) + TX, la fórmula A-2

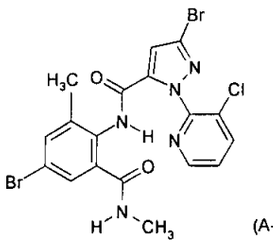


(A-2) + TX,

la fórmula A-3

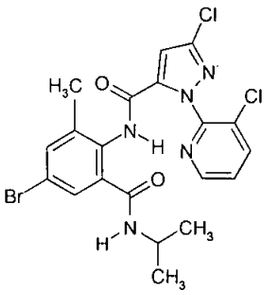


(A-3) + TX, la fórmula A-4

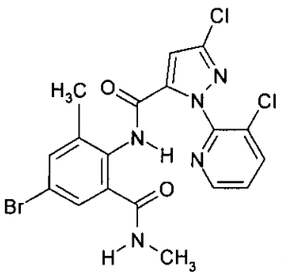


(A-4) + TX,

la fórmula A-5

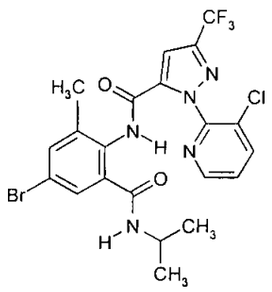


(A-5) + TX, la fórmula A-6

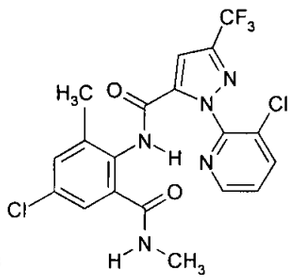


(A-6) + TX,

la fórmula A-7

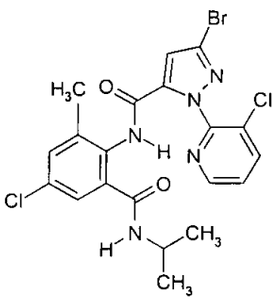


(A-7) + TX, la fórmula A-8

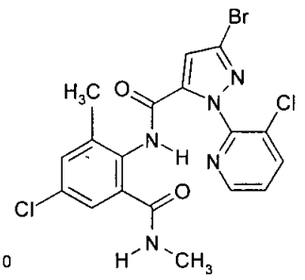


(A-8) + TX,

la fórmula A-9

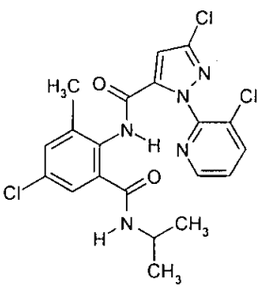


(A-9) + TX, la fórmula A-10

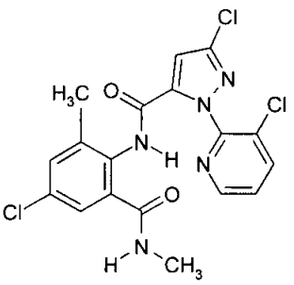


(A-10) + TX,

la fórmula A-11

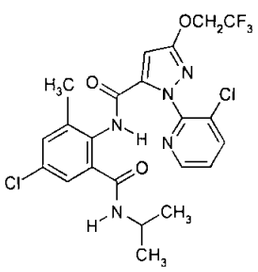


(A-11) + TX, la fórmula A-12

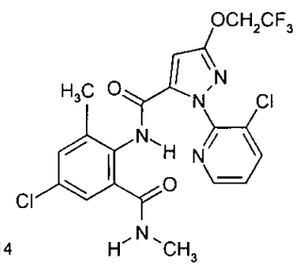


(A-12) + TX,

la fórmula A-13

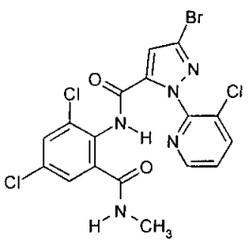


(A-13) + TX, la fórmula A-14

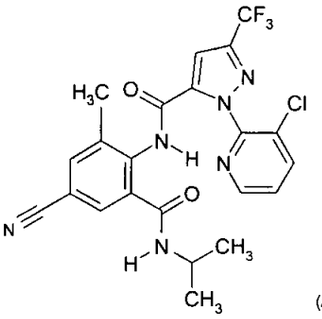


(A-14) + TX,

la fórmula A-15

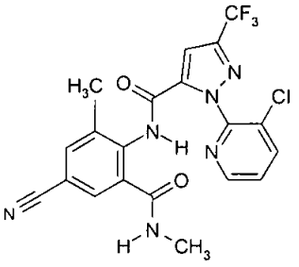


(A-15) + TX, la fórmula A-16

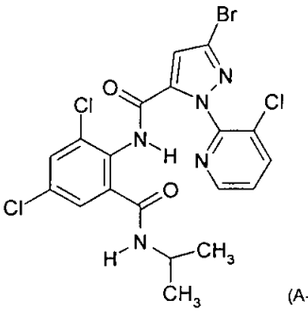


(A-16) + TX,

la fórmula A-17

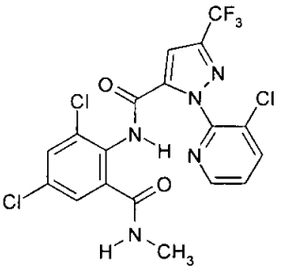


(A-17) + TX, la fórmula A-18

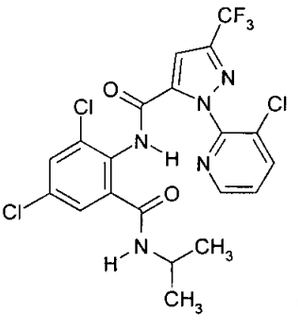


(A-18) + TX,

la fórmula A-19

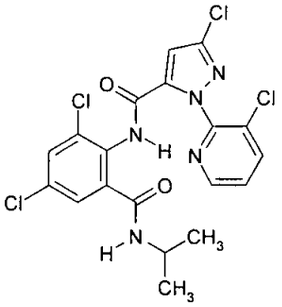


(A-19) + TX, la fórmula A-20

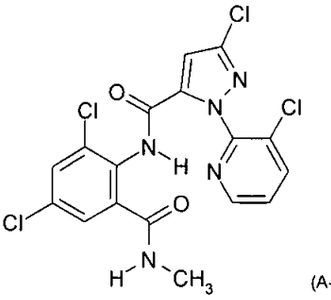


(A-20) + TX,

la fórmula A-21

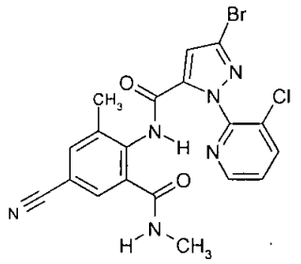


(A-21) + TX, la fórmula A-22

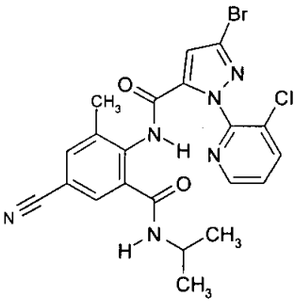


(A-22) + TX,

la fórmula A-23

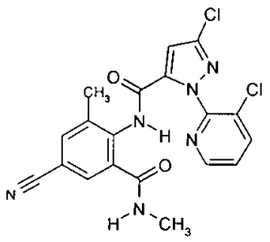


(A-23) + TX, la fórmula A-24

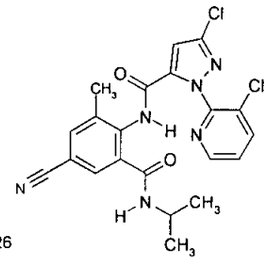


(A-24) + TX,

la fórmula A-25



(A-25) + TX, y la fórmula A-26

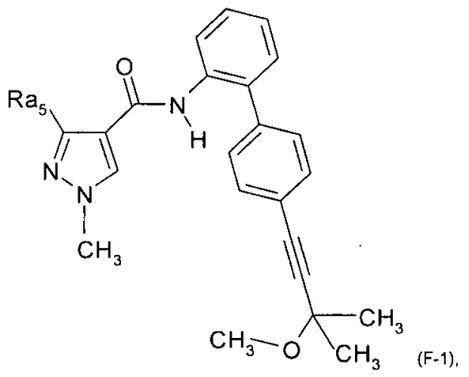


(A-26) + TX,

y compuestos biológicamente seleccionados del grupo formado por Azaconazol (60207-31-0] + TX, Bitertanol [70585-36-3] + TX, Bromuconazol [116255-48-2] + TX, Ciproconazol [94361-06-5] + TX, Difenoconazol [119446-68-3] + TX, Diniconazol [83657-24-3] + TX, Epoxiconazol [106325-08-0] + TX, Fenbuconazol [114369-43-6] + TX, Fluquinconazol [136426-54-5] + TX, Flusilazol [85509-19-9] + TX, Flutriafol [76674-21-0] + TX, Hexaconazol [79983-71-4] + TX, Imazalilo [35554-44-0] + TX, Imibenconazol [86598-92-7] + TX, Ipconazol [125225-28-7] + TX, Metconazol [125116-23-6] + TX, Miclobutanilo [88671-89-0] + TX, Pefurazoato [101903-30-4] + TX, Penconazol [66246-88-6] + TX, Protioconazol [178928-70-6] + TX, Pirifenox [88283-41-4] + TX, Procloraz [67747-09-5] + TX, Propiconazol [60207-90-1] + TX, Simeconazol [149508-90-7] + TX, Tebuconazol [107534-96-3] + TX, Tetraconazol [112281-77-3] + TX, Triadimefona [43121-43-3] + TX, Triadimenol [55219-65-3] + TX, Triflumizol [99387-89-0] + TX, Triticonazol [131983-72-7] + TX, Ancimidol [12771-68-5] + TX, Fenarimol [60168-88-9] + TX, Nuarimol [63284-71-9] + TX, Bupirimato [41483-43-6] + TX, Dimetirimol [5221-53-4] + TX, Etirimol [23947-60-6] + TX, Dodemorfo [1593-77-7] + TX, Fenpropidina [67306-00-7] + TX, Fenpropimorfo [67564-91-4] + TX, Espiroxamina [118134-30-8] + TX, Tridemorfo [81412-43-3] + TX, Ciprodinilo [121552-61-2] + TX, Mepanipirim [110235-47-7] + TX, Pirimetanilo [53112-28-0] + TX, Fenpiclonilo [74738-17-3] + TX, Fludioxonilo [131341-86-1] + TX, Benalaxilo [71626-11-4] + TX, Furalaxilo [57646-30-7] + TX, Metalaxilo [57837-19-1] + TX, R-Metalaxilo [70630-

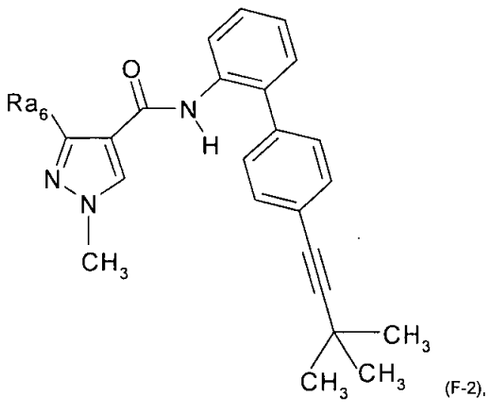
17-0] + TX, Ofurace [58810-48-3] + TX, Oxadixilo [77732-09-3] + TX, Benomilo [17804-35-2] + TX, Carbendazim [10605-21-7] + TX, Debacarb [62732-91-6] + TX, Fuberidazol [3878-19-1] + TX, Tiabendazol [148-79-8] + TX, Clozolinato [84332-86-5] + TX, Diclozolina [24201-58-9] + TX, Iprodiona [36734-19-7] + TX, Miclozolina [54864-61-8] + TX, Procimidona [32809-16-8] + TX, Vinclozolina [50471-44-8] + TX, Boscalida [188425-85-6] + TX, Carboxina [5234-68-4] + TX, Fenfuram [24691-80-3] + TX, Flutolanilo [66332-96-5] + TX, Mepronilo [55814-41-0] + TX, Oxicarboxina [5259-88-1] + TX, Pentiopirad [183675-82-3] + TX, Tifluzamida [130000-40-7] + TX, Guazatina [108173-90-6] + TX, Dodina [2439-10-3] [112-65-2] (Base libre) + TX, Iminoctadina [13516-27-3] + TX, Azoxistrobina [131860-33-8] + TX, Dimoxistrobina [149961-52-4] + TX, enestroburina {Proc. BCPC, Int. Congr., Glasgow, 2003, **1**, 93} + TX, Fluoxastrobina [361377-29-9] + TX, Kresoxim-metilo [143390-89-0] + TX, Metominostrobina [133408-50-1] + TX, Trifloxistrobina [141517-21-7] + TX, Orisastrobina [248593-16-0] + TX, Picoxistrobina [117428-22-5] + TX, Piraclostrobina [175013-18-0] + TX, Ferbam [14484-64-1] + TX, Mancozeb [8018-01-7] + TX, Maneb [12427-38-2] + TX, Metiram [9006-42-2] + TX, Propineb [12071-83-9] + TX, Tiram [137-26-8] + TX, Zineb [12122-67-7] + TX, Ziram [137-30-4] + TX, Captafol [2425-06-1] + TX, Captan [133-06-2] + TX, Diclofluanida [1085-98-9] + TX, Fluoroimida [41205-21-4] + TX, Folpet [133-07-3] + TX, Tolilfluanida [731-27-1] + TX, mezcla de Bordeaux [8011-63-0] + TX, hidróxido de cobre [20427-59-2] + TX, oxicloruro de cobre [1332-40-7] + TX, sulfato de cobre [7758-98-7] + TX, óxido de cobre [1317-39-1] + TX, Mancopper [53988-93-5] + TX, Oxina de cobre [10380-28-6] + TX, Dinocap [131-72-6] + TX, Nitrotal-isopropilo [10552-74-6] + TX, Edifenfos [17109-49-8] + TX, Iprobenfos [26087-47-8] + TX, Isoprotiolano [50512-35-1] + TX, Fosdifeno [36519-00-3] + TX, Pirazofos [13457-18-6] + TX, Tolclofos-metilo [57018-04-9] + TX, Acibenzolar-S-metilo [135158-54-2] + TX, Anilazina [101-05-3] + TX, Bentiavalicarb [413615-35-7] + TX, Blasticidina-S [2079-00-7] + TX, quinometionato [2439-01-2] + TX, Cloroneb [2675-77-6] + TX, Clorotalonilo *[1897-45-6]* + TX, Ciflufenamida *[180409-60-3]* + TX, Cimoxanilo *[57966-95-7]* + TX, Diclona *[117-80-6]* + TX, Diclocimet [139920-32-4] + TX, Diclomezina *[62865-36-5]* + TX, Diclorano *[99-30-9]* + TX, Dietofencarb *[87130-20-9]* + TX, Dimetomorfo *[110488-70-5]* + TX, SYP-LI90 (Flumorfo) *[211867-47-9]* + TX, Ditianona *[3347-22-6]* + TX, Etaboxam *[162650-77-3]* + TX, Etridiazol *[2593-15-9]* + TX, Famoxadona *[131807-57-3]* + *TX,* Fenamidona *[161326-34-7]* + TX, Fenoxanilo *[115852-48-7]* + TX, Fentino *[668-34-8]* + TX, Ferimzona

[89269-64-7] + TX, Fluazinam *[79622-59-6]* + TX, Fluopicolida [239110-15-7] + TX, Flusulfamida [106917-52-6] + TX, Fenhexamida [126833-17-8] + TX, Fosetil-aluminio [39148-24-8] + TX, Hymexazol [10004-44-1] + TX, Iprovalicarb [140923-17-7] + TX, IKF-916 (Ciazofamida) *[120116-88-3]* + TX, Kasugamicina [6980-18-3] + TX, Metasulfocarb *[66952-49-6]* + TX, Metrafenona *[220899-03-6]* + TX, Pencicurona *[66063-05-6]* + TX, ftalida [27355-22-2] + TX, Polioxinas [11113-80-7] + TX, Probenazol [27605-76-1] + TX, Propamocarb [25606-41-1] + TX, Proquinazid [189278-12-4] + TX, Piroquilona [57369-32-1] + TX, Quinoxifeno [124495-18-7] + TX, Quintozeno [82-68-8] + TX, azufre [7704-34-9] + TX, Tiadinilo [223580-51-6] + TX, Triazóxido [72459-58-6] + TX, Triciclazol [41814-78-2] + TX, Triforina [26644-46-2] + TX, Validamicina [37248-47-8] + TX, Zoxamida (RH7281) [156052-68-5] + TX, Mandipropamida [374726-62-2] + TX, el compuesto de la fórmula F-1



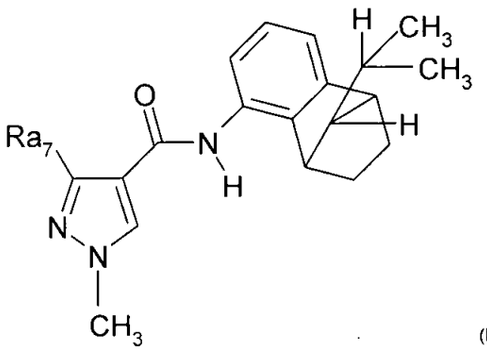
(F-1),

donde Ra_5 es trifluorometilo o difluorometilo (documento WO2004/058723) + TX, el compuesto de fórmula F-2



(F-2),

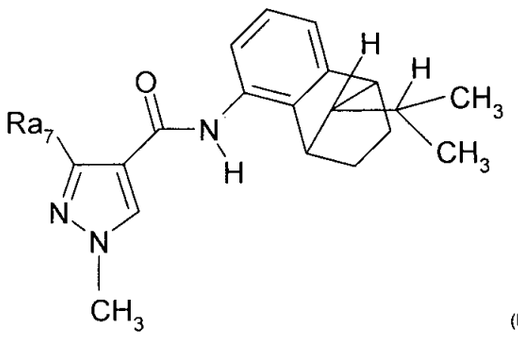
donde Ra_6 es trifluorometilo o difluorometilo (documento WO2004/058723) + TX, el compuesto racémico de fórmula F-3 (syn)



(F-3),

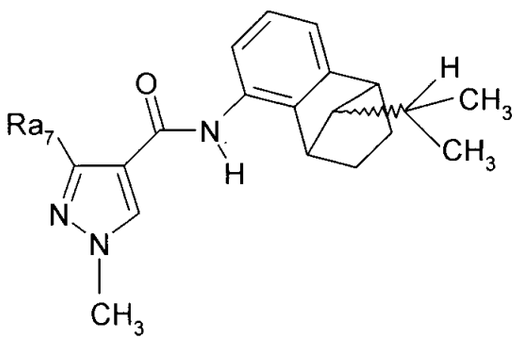
donde Ra_7 es trifluorometilo o difluorometilo (documento WO2004/035589) + TX,

la mezcla racémica de fórmula F-4 (anti)



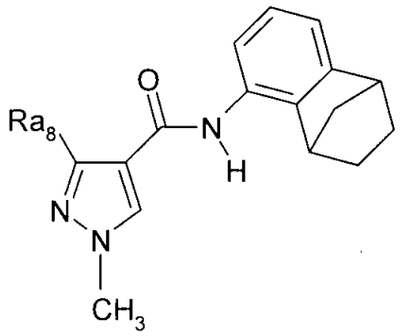
(F-4),

donde Ra_7 es trifluorometilo o difluorometilo (documento WO2004/035589) + TX,el compuesto de fórmula F-5



(F-5),

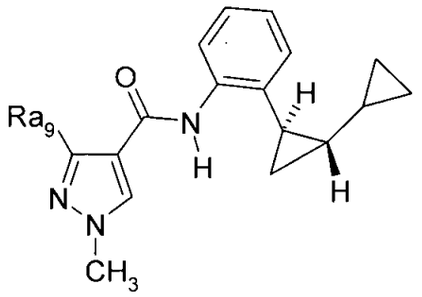
que es una mezcla epimérica de compuestos racémicos de las fórmulas F-3 (syn) y F-4 (anti), donde la relación entre compuestos racémicos de fórmula F-3 (syn) y compuestos racémicos de fórmula F-4 (anti) es de 1000 : 1 a 1 : 1000 y donde Ra_7 es trifluorometilo o difluorometilo (WO2004/035589) + TX, el compuesto de fórmula F-6



(F-6),

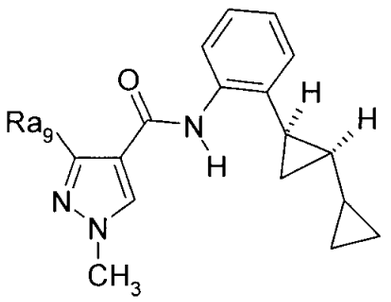
donde Ra_8 (documento WO2004/035589) + TX,

el compuesto racémico de fórmula F-7 (trans)



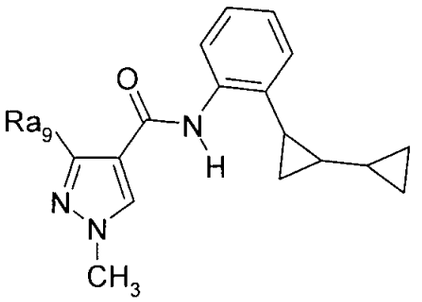
(F-7),

donde Ra_9 es trifluorometilo o difluorometilo (documento WO03/074491) + TX, el compuesto racémico de fórmula F-8 (cis)



(F-8),

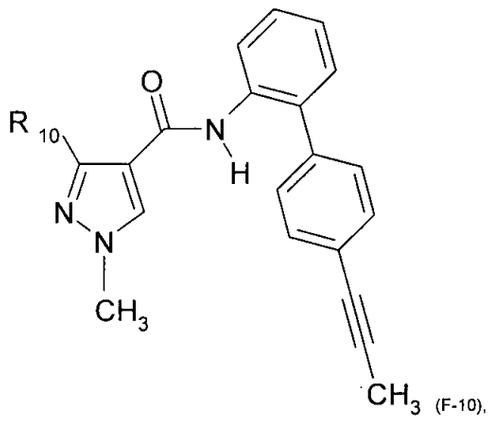
donde Ra_9 es trifluorometilo o difluorometilo (documento WO03/074491) + TX, el compuesto de fórmula F-9



(F-9),

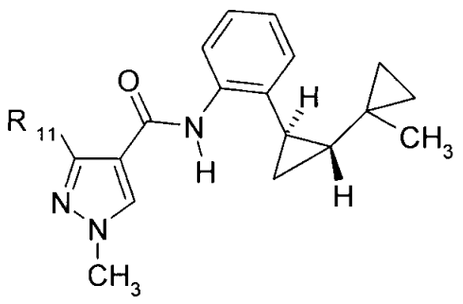
que es una mezcla de los compuestos racémicos de las fórmulas F-7 (trans) y F-8 (cis), donde la relación entre el compuesto racémico de la fórmula F-7 (trans) y el compuesto racémico de fórmula F-8 (cis) es 2 : 1 a 100 : 1 ; y donde Ra_9 es trifluorometilo o difluorometilo (documento WO03/074491) + TX,

el compuesto de fórmula F-10



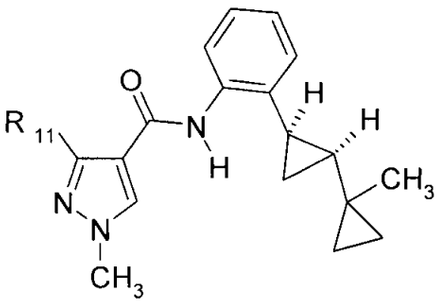
(F-10),

donde R_{10} es trifluorometilo o difluorometilo (documento WO2004/058723) + TX, el compuesto racémico de fórmula F-11 (trans)



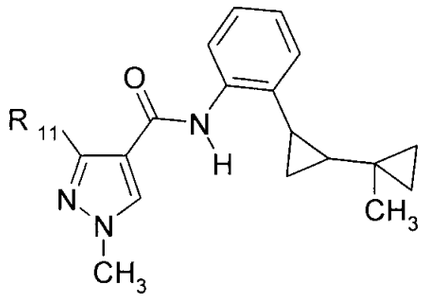
(F-11),

donde R_{11} es trifluorometilo o difluorometilo (documento WO03/074491) + TX, el compuesto racémico de fórmula F-12 (cis)



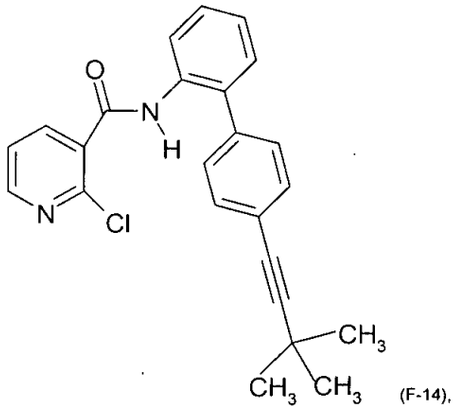
(F-12),

donde R_{11} es trifluorometilo o difluorometilo (documento WO03/074491) + TX, el compuesto de fórmula F-13



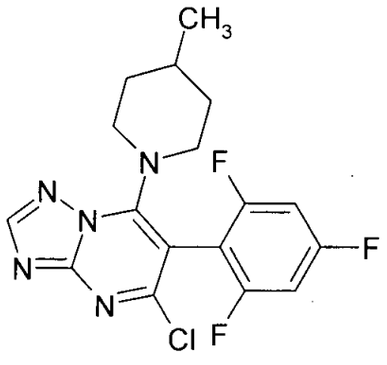
(F-13),

que es una mezcla racémica de las fórmulas F-11 (trans) y F-12 (cis), y donde R_{11} es trifluorometilo o difluorometilo (documento WO 03/074491) + TX, el compuesto de fórmula F-14



(F-14),

(documento WO2004/058723) + TX, y el compuesto de fórmula F-15



(F-15) *[214706-53-3]*,

+ TX.

Las referencias entre corchetes detrás de los ingredientes activos, por ejemplo *[3878-19-1]* se refieren al número de registro de resúmenes químicos. Los compuestos de las fórmulas A-1 a A-26 se describen en el documento WO 03/015518 o en el documento WO 04/067528. Los antes descritos pares de mezclas son conocidos. Cuando los ingredientes activos se incluyen en "The Pesticide Manual" [The Pesticide Manual - A World Compendium; 13º Edición; Editor: C. D. S. TomLin; The British Crop Protection Council], se describen allí con el número de entrada dado antes entre paréntesis para el compuesto particular; por ejemplo, el

compuesto "abamectina" se describe con el número de entrada (1). Donde se agrega "[CCN]" en adelante al compuesto particular, el compuesto en cuestión se incluye en el "Compendium of Pesticide Common Names", accesible en internet [A. Wood; Compendium of Pesticide Common Names, Copyright © 1995-2004]; por ejemplo, el compuesto "acetoprol" se describe en la dirección de internet http://www.alanwood.net/pesticides/acetoprole.htmL.

La mayoría de los ingredientes activos descritos con anterioridad se denominan en adelante con el denominado "nombre común", el relevante "nombre común ISO" u otro "nombre común" que se usa en algunos casos. Si la designación no es un "nombre común", la naturaleza de la designación usada en su lugar se da entre paréntesis para el compuesto particular; en ese caso, se usa el nombre IUPAC, el Nombre IUPAC/resúmenes químicos, un "nombre químico", un "nombre tradicional", un "nombre de compuesto" o un "código de desarrollo" o, si no se usa ninguna de las designaciones ni un "nombre común", se emplea un "nombre alternativo". "CAS Reg. N.º" significa número de registro de resúmenes químicos.

La mezcla de ingredientes activos de los compuestos de la fórmula I seleccionados de las tablas T1 a T99 con los ingrediente activos antes descritos comprenden un compuesto seleccionado de tablas T1 a T99 y un ingrediente activo tal como el antes descrito de preferencia en una relación de mezcla de 100:1 a 1:6000, especialmente de 50:1 a 1:50, más especialmente en una relación de 20:1 a 1:20, aun más especialmente de 10:1 a 1:10, muy especialmente de 5:1 y 1:5, con especial preferencia dada a una relación de 2:1 a 1:2, y del mismo modo se prefiere una relación de 4:1 a 2:1, sobre todo en una relación de 1:1, o 5:1, o 5:2, o 5:3, o 5:4, o 4:1, o 4:2, o 4:3, o 3:1, o 3:2, o 2:1, o 1:5, o 2:5, o 3:5, o 4:5, o 1:4, o 2:4, o 3:4, o 1:3, o 2:3, o 1:2, o 1:600, o 1:300, o 1:150, o 1:35, o 2:35, o 4:35, o 1:75, o 2:75, o 4:75, o 1:6000, o 1:3000, o 1:1500, o 1:350, o 2:350, o 4:350, o 1:750, o 2:750, o 4:750. Estas relaciones de mezcla se entienden incluso, por una parte, relaciones en peso y también, por otra parte, relaciones molares.

Las mezclas que comprenden un compuesto de fórmula I seleccionadas de las tablas T1 a T99 y uno o más ingredientes activos tal como se describió con anterioridad se puede aplicar, por ejemplo, en una forma única "lista para mezclar", en una mezcla de rocío combinado en una mezcla compuesta por distintas formulaciones de los componentes de ingrediente activo, tales como una "mezcla para tanque", y en un uso combinado de ingredientes activos cuando se

aplican en forma secuencial, es decir uno tras otro con un periodo razonablemente corto, tal como pocas horas o días. El orden de aplicación de los compuestos de la fórmula I seleccionada de las tablas T1 a T99 y el ingrediente activo antes descrito no es esencial para trabajar la presente invención.

Las composiciones también pueden comprender otros auxiliares sólidos o líquidos, por ejemplo estabilizadores, por ejemplo aceites vegetales no epoxidizados o epoxidizados (por ejemplo aceite de coco epoxidizado, aceite de semilla de colza o aceite de soja), antiespumantes, por ejemplo aceite de silicona, conservadores, reguladores de viscosidad, ligadores y/o aglutinantes, fertilizantes u otros ingredientes activos para lograr efectos específicos, por ejemplo bactericidas, fungicidas, nematocidas, activadores vegetales, moluscicidas o herbicidas.

Las composiciones de acuerdo con la invención se preparan de manera conocida *per se*, en ausencia de auxiliares, por ejemplo por molienda, tamizado y/o compresión de un ingrediente activo sólido y en presencia de al menos un auxiliar por ejemplo por mezcla íntima y/o molienda del ingrediente activo con los auxiliares. Estos procesos para la preparación de las composiciones y el uso de los compuestos I para la preparación de estas composiciones también son objeto de la invención.

Los métodos de aplicación de las composiciones, es decir los métodos para controlar las plagas del tipo antes mencionado, tales como rociado, atomización, espolvoreado, cepillado, aderezado, volcado o vaciado, que se deben seleccionar para adaptarse a los objetivos de las circunstancias prevalentes y el uso de las composiciones para controlar las plagas del tipo antes mencionado son otros objetos de la invención. Las tasas de concentración típicas son entre 0,1 y 1000 ppm, de preferencia entre 0,1 y 500 ppm, de ingrediente activo. La tasa de aplicación por hectárea es generalmente de 1 a 2000 g de ingrediente activo por hectárea, en particular 10 a 1000 g/ha, de preferencia 10 a 600 g/ha.

Un método de aplicación de preferencia en el campo de la protección de cultivos es la aplicación al follaje de las plantas (aplicación foliar), donde es posible seleccionar frecuencia y tasa de aplicación para equiparar el peligro de infestación por las plagas en cuestión. Alternativamente, el ingrediente activo puede llegar hasta las plantas por el sistema radicular (acción sistémica), al empapar el sitio de las plantas con una composición líquida o al

incorporar el ingrediente activo en forma sólida en el sitio de las plantas, por ejemplo en el suelo, por ejemplo en forma de gránulos (aplicación a suelo). En el caso de cultivos de arroz bajo agua, dichos gránulos se pueden colocar en el campo inundado.

Las composiciones de acuerdo con la invención también son adecuadas para la protección de material de propagación de plantas, por ejemplo semillas, tales como frutas, tubérculos o granos, o plantas de invernadero, contra plagas del tipo antes mencionado. El material de propagación se puede tratar con las composiciones antes de plantar, por ejemplo se pueden tratar las semillas antes de la siembra. Alternativamente, las composiciones se pueden aplicar a semillas de granos (cubiertas), ya sea al remojar los granos en una composición líquida o al aplicar una capa de una composición sólida. También es posible aplicar las composiciones cuando el material de propagación se planta en el sitio de aplicación, por ejemplo en el pliegue de la semilla durante la perforación. Estos métodos de tratamiento para material de propagación vegetal y el material de propagación vegetal así tratado son otros objetos de la invención.

Ejemplos biológicos (% = por ciento en peso, a menos que se especifique otra cosa)

Ejemplo B1: Actividad contra *Spodoptera littoralis* (gusano de hoja de algodón egipcio):

(larvicida, actividad por alimentación/por contacto residual, preventivo)

Se colocan discos de hoja de algodón en agar en una placa de microtitulación de 24 cavidades y se rociaron con soluciones de prueba. Después de secar, se infestaron los discos de hoja con 5 L_1 de larvas. Las muestras se controlan para determinar mortalidad, efecto repelente, comportamiento de alimentario, y regulación del crecimiento 3 días después del tratamiento.

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior muestran buena actividad. En particular los compuestos P.1, P.2, P.3, P.4, P.5, P.6, P.7, P.9, P.10, P.11, P.12, P.13, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.20, P.21, P.22, P.23, P.24, P.25, P.26, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.32, P.33, P.34, P.35, P.36, P.37, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.48, P.49, P.50, P.51, P.52, P.53, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.60, P.61, P.63, P.64, P.67, P.68 y P.70 muestran una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B2: Actividad contra *Heliothis virescens* (gusano de brote de tabaco):

(ovo-larvicida, actividad alimentaria/de contacto, curativa)

Se colocan huevos (0-24 h de edad) en una placa de microtitulación de 24 cavidades con dieta artificial y se trataron con soluciones de prueba con pipetas. Tras un periodo de incubación de 4 días, se controlaron las muestras para mortalidad de huevos, mortalidad de larvas, y regulación del crecimiento.

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior muestran buena actividad. Los compuestos particulares P.1, P.2, P.3, P.4, P.5, P.6, P.7, P.9, P.10, P.11, P.12, P.13, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.20, P.21, P.22, P.23, P.25, P.26, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.32, P.33, P.34, P.35, P.36, P.37, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.46, P.47, P.48, P.49, P.50, P.51, P.52, P.53, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.60, P.61, P.63, P.64, P.67, P.68, P.69, P.70, P.71, P.72, P.74, P.77 y P.78 muestran una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B3: *Plutella xilostella* (polilla de lomo con rombo):

(larvicida, actividad alimentaria/residual de contacto, preventiva)

Una placa de microtitulación de 24 cavidades (MTP) con dieta artificial se trató con soluciones de prueba con pipetas. Después de secar, se infestaron las MTP con larvas (L2) (10-15 por cavidad). Tras un periodo de incubación de 5 días, se controlaron las muestras para determinar mortalidad de larvas, antialimentación y regulación del crecimiento.

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior mostraron buena actividad. En particular, los compuestos P.1, P.2, P.3, P.4, P.5, P.6, P.7, P.9, P.10, P.11, P.12, P.13, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.20, P.21, P.22, P.23, P.25, P.26, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.32, P.33, P.34, P.35, P.36, P.37, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.46, P.47, P.48, P.49, P.50, P.51, P.52, P.53, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.60, P.61, P.63, P.64, P.67, P.68, P.69 P.70, P.72, P.74, P.77, P.78 y P.79 mostraron una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B4: *Diabrotica balteata* (gusano de raíz de maíz):

(larvicida, actividad alimentaria/residual de contacto, preventivo)

Una placa de microtitulación de 24 cavidades (MTP) con dieta artificial se trató con soluciones de prueba con pipeta. Tras secar, se infestaron los MTP con larvas (L2)(6-10 por

cavidad). Tras un periodo de incubación de 5 días, se controlaron las muestras para determinar mortalidad de larvas, antialimentación y regulación del crecimiento.

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior mostraron buena actividad. En particular, los compuestos P.1, P.2, P.5, P.6, P.10, P.11, P.12, P.13, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.24, P.25, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.33, P.34, P.35, P.37, P.38, P.39, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.48, P.49, P.50, P.52, P.53, P.65, P.67, P.68, P.69, P.70, P.71, P.72, P.75, P.78, y P.79 mostraron una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B5: Actividad contra *Myzus persicae* (áfido de durazno verde)

(población mixta, actividad alimentaria/residual de contacto, preventivo)

Se colocaron discos de hoja de girasol en agar en una placa de microtitulación de 24 cavidades y se rociaron con soluciones de prueba. Tras secar, los discos de hoja se infestaron con una población de áfidos de edades mixtas. Tras un periodo de incubación de 6 días, se controlaron las muestras para determinar mortalidad y efectos especiales (por ejemplo fitotoxicidad).

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior mostraron buena actividad. En particular, los compuestos P.2, P.9, P.10, P.11, P.12, P.13, P.15, P.16, P.17, P.18, P.19, P.25, P.27, P.28, P.29, P.30, P.31, P.32, P.33, P.34, P.35, P.36, P.37, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.48, P.49, P.50, P.51, P.52, P.53, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.60, P.61 y P.70 mostraron una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B6: Actividad contra *Myzus persicae* (áfido de durazno verde)

(población mixta, actividad sistémica/alimentaria, curativo)

Se colocaron raíces de plántulas de arvejas, infestadas con una población de áfidos de edades mixtas, directamente en las soluciones de ensayo. 6 días después de la introducción, se controlaron las muestras para determinar mortalidad y efectos especiales sobre la planta.

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior mostraron buena actividad. En particular, los compuestos P.10, P.12, P.13, P.15, P.17, P.19, P.27, P.28, P.29, P.30, P.32, P.33, P.34, P.35, P.36, P.37, P.39, P.40, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.48,

P.49, P.50, P.51, P.52, P.53, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.60, P.61, P.65, P.70 y P.71 mostraron una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B7: Actividad contra *Trips tabaci* (cebolla Trips)

(población mixta, actividad alimentaria/residual de contacto, preventivo)

Se colocan discos de hojas de girasol en agar en una placa de microtitulación de 24 cavidades y se rocían con soluciones de prueba. Tras secar, los discos de hojas se infestan con una población de trips de edades mixtas. Tras un periodo de incubación de 6 días, se controlaron las muestras para determinar mortalidad y efectos especiales (por ejemplo fitotoxicidad).

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior mostraron buena actividad. En particular, los compuestos P.3, P.10, P.12, P.13, P.16, P.18, P.25, P.26, P.27, P.28, P.29, P.32, P.33, P.34, P.35, P.37, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.48, P.49, P.50, P.51, P.52, P.53, P.54, P.55, P.56, P.57, P.58, P.59, P.63, P.64, P.65, P.67, P.68, P.70 y P.71 mostraron una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B8: Actividad contra *Cidia pomonella*:

Se agujerearon cubas de dieta de Cidia estándar (1,5 cm de ancho) con un palillo y se sumergen en parafina líquida (aproximadamente 80 °C). Después de que la cubierta de parafina haya endurecido, se aplica una emulsión acuosa con 400 ppm de ingrediente activo usando un rociador De Vilbis (25 ml, 1 bar). Tras secar la cubierta rociada, las cubas se colocan en contenedores de plástico que luego se pueblan con dos Cidia pomonella (1st instar) recién incubadas. Los contenedores luego se cierran con una tapa plástica. Después de 14 días de incubación a 26 °C y 40-60% de humedad relativa, se determina la tasa de supervivencia de las orugas, así como la regulación de su crecimiento.

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior mostraron buena actividad. En particular, los compuestos P.10, P.11, P.12, P.18, P.19, P.20, P.29, P.30, P.31, P.32, P.33, P.34, P.35, P.37, P.38, P.39, P.42, y P.43 mostraron una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B9 Actividad contra *Frankliniella occidentalis*:

Se trataron discos de hojas de habas en agar en cápsula de petri o plantas de habas en una cámara por rociado con soluciones de ensayo diluidas. Tras secar, se cortan los discos de

hojas y se colocan en recipientes de plástico en la superficie de una capa de agar y se infestan con una población mixta. 6 días (discos de hojas) o 14 días (plantas) después de la infestación, se controlan las muestras en cuanto a la reducción de la población tratada y se comparan con la población no tratada.

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior mostraron buena actividad. En particular, los compuestos P.10, P.11, P.12, P.13, P.15, P.17, P.18, P.19, P.22, P.27, P.28, P.30, P.33, P.34, P.35, P.38, P.39, P.40, P.41, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.48, P.49, P.52, P.54, P.56, P.60, P.61 y P.70 mostraron una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B9: Actividad contra *Bemisia tabaci* (mosca blanca del tabaco):

(larvicida, contacto/alimentación)

Se infestan plantas de habas con 20-30 adultos que se eliminan después de un período de 4 días para poner huevos. Tras otros 7 días, se tratan plantas de habas con crisálidas incubadas (N-2) (2 replicados) con las soluciones de ensayo en una cámara por rociado. Tres semanas más tarde, se controlan las muestras en cuanto a la cantidad de adultos emergidos. Se calculó la eficacia al comparar la cantidad de adultos emergidos en muestras tratadas y no tratadas.

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior mostraron buena actividad. En particular, los compuestos P.10, P.12, P.18, P.19, P.29, P.30 y P.33 mostraron una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B9: Actividad contra *Nilaparvata lugens*:

(larvicida, alimentación/contacto)

Se tratan plántulas de arroz con las soluciones de ensayo diluidas en una cámara por rociado. Tras secar, se infestan con 20 crisálidas N_3 (2 replicados). 6-12 días después del tratamiento, se controlaron las muestras para determinar mortalidad, regulación del crecimiento y los efectos sobre la generación de F_1.

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior mostraron buena actividad. En particular, los compuestos P.27, P.28, P.40, P.42, P.43, P.45 y P.47 mostraron una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B10: Actividad contra *Aphis craccivora* (pea afid):

(población mixta, contacto/alimentación)

Se tratan plántulas de arvejas infestadas con una población de áfidos de edades mixtas (2 replicados) con soluciones de ensayo diluidas en una cámara por rociado. 6 días después del tratamiento, se controlaron las muestras para determinar mortalidad.

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior mostraron buena actividad. En particular, los compuestos P.10, P.27, P.28, P.30, P.40, P.42, P.43, P.44, P.46, P.47 y P.49, mostraron una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B11: Actividad contra *Aphis craccivora* (áfido de arveja):

(población mixta, sistémico/alimentario)

Raíces de semillas germinadas de arveja, infestadas con una población de áfido de edades mixtas, se colocaron (2 duplicados) directamente sobre la solución de prueba. 6 días más tarde, se controlaron las muestras para determinar mortalidad.

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior mostraron buena actividad. En particular, los compuestos P.10, P.13, P.27, P.28, P.30, P.33, P.39, P.40, P.42, P.43, P.44, P.45, P.46, P.47, P.49, P.52, P.54, P.56, P.60 y P.61 mostraron una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B12: Actividad contra *Aphis gossypii* (áfido de algodón):

(población mixta, contacto/alimentación)

Raíces de semillas germinadas de arveja, infestadas con una población de áfido de edades mixtas, se colocaron (2 duplicados) con soluciones diluidas de prueba en una cámara de rociado. 6 días después del tratamiento, se controlaron las muestras para determinar mortalidad.

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior mostraron buena actividad. En particular, los compuestos P.10, P.27, P.40, P.42 y P.47 mostraron una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

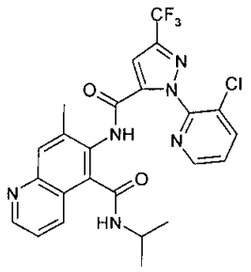
Ejemplo B13: Actividad contra *Aphis gossypii* (áfido de algodón):

(población mixta, sistémico/alimentario)

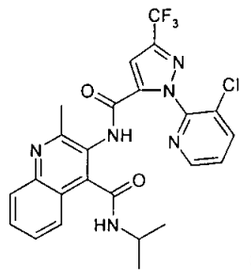
Raíces de semillas germinadas de arveja, infestadas con una población de áfido de edades mixtas, se colocaron (2 duplicados) directamente sobre la solución de prueba. 6 días más tarde, se controlaron las muestras para determinar mortalidad.

En esta prueba, los compuestos listados en la Tabla P anterior mostraron buena actividad. En particular, los compuestos P.27, P.28, P.30, P.39, P.40, P.42, P.43, P.44, P.47, P.56, P.60 y P.61 mostraron una actividad superior a 80% con una concentración de 400 ppm.

Ejemplo B14 a B15: Comparación de la actividad insecticida de compuestos de acuerdo con la invención con el compuesto estructuralmente más cercano comparable del estado del arte (compuesto No. T81.3 descrito en la página 67 de WO2005/085234):



(Compuesto No. P.78 de acuerdo con la invención)



(Compuesto No. T81.3 de acuerdo con el estado del arte)

Ejemplo B14: *Plutella xilostella* (polilla de lomo con rombo):

(larvicida, actividad alimentaria/residual de contacto, preventivo)

Una placa de microtitulación de 24 cavidades (MTP) con dieta artificial se trató con soluciones de prueba con pipeta. Tras secar, se infestaron los MTP con larvas (L2)(10-15 por cavidad). Tras un periodo de incubación de 5 días, se controlaron las muestras para determinar mortalidad de larvas, antialimentación y regulación del crecimiento.

Los resultados se muestran en la Tabla B14:

Tabla B14: Actividad contra *Plutella xilostella* (polilla de lomo con rombo):

Compuesto:	Concentración (ppm)	Tasa de muerte (%) tras 5 días
Comp. T81.3 (estado del arte)	50	100
Comp. T81.3 (estado del arte)	12,5	60
Comp. T81.3 (estado del arte)	3,1	0
Comp. T81.3 (estado del arte)	0,8	0
Comp. P.78 (invención)	50	100
Comp. P.78 (invención)	12,5	100
Comp. P.78 (invención)	3,1	100
Comp. P.78 (invención)	0,8	50

La Tabla B14 muestra que el compuesto No. P.78 de acuerdo con la invención ejerce una acción insecticida sustancialmente mejor sobre *Plutella xilostella* que el compuesto del estado del arte. Especialmente con bajas tasa de aplicación (12,5, 3,1 y 0,8 ppm) el compuesto de acuerdo con la invención es muy superior al compuesto del estado del arte. Este efecto mejorado no se preveía sobre la base de la similitud estructural de estos compuestos.

Ejemplo B15: Actividad contra *Heliothis virescens* (prueba ovo-larvicida)

Huevos (0-24 h de edad) se colocaron en una placa de microtitulación de 24 cavidades con dieta artificial y se trataron con soluciones de prueba con pipeta. Tras un periodo de incubación de 4 días, se controlaron las muestras para determinar mortalidad de huevos, mortalidad de larvas, y regulación del crecimiento.

Los resultados se muestran en la Tabla B15:

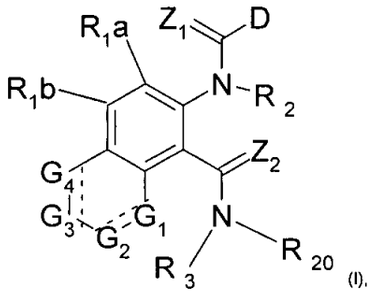
Tabla B15: Actividad contra *Heliothis virescens* (prueba ovo-larvicida):

Compuesto:	Concentración (ppm)	Actividad ovo-larvicida (%) tras 4 días
Comp. T81.3 (estado del arte)	50	80
Comp. T81.3 (estado del arte)	12,5	65
Comp. T81.3 (estado del arte)	3,1	25
Comp. T81.3 (estado del arte)	0,8	0
Comp. P.78 (invención)	50	80
Comp. P.78 (invención)	12,5	80
Comp. P.78 (invención)	3,1	50
Comp. P.78 (invención)	0,8	50

La Tabla B15 muestra que el compuesto N. P.78 de acuerdo con la invención ejerce una acción insecticida sustancialmente mejor sobre *Heliothis virescens* que el compuesto del estado del arte. Especialmente con bajas tasa de aplicación (12,5, 3,1 y 0,8 ppm) el compuesto de acuerdo con la invención es muy superior al compuesto del estado del arte. Este efecto mejorado no se preveía sobre la base de la similitud estructural de estos compuestos.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula I



(I),

donde

G_1, G_2, G_3 y G_4 forman, junto con los dos átomos de carbono a los que G_1 y G_4 están unidos, un sistema de anillos aromáticos; donde

G_1 es nitrógeno, azufre, oxígeno, un enlace directo o C-R_{5a};

G_2 es nitrógeno, azufre, oxígeno, un enlace directo o C-R_{5b};

G_3 es nitrógeno, azufre, oxígeno, un enlace directo o C-R_{5c};

G_4 es nitrógeno, azufre, oxígeno, un enlace directo o C-R_{5d}; con la condición de que

a) al menos un sustituyente G represente nitrógeno, azufre u oxígeno,

b) no más de 1 sustituyente G pueda formar al mismo tiempo un enlace directo,

c) no más de 2 sustituyentes G puedan ser oxígeno o azufre, y

d) 2 sustituyentes G como oxígeno y/o azufre se separen por al menos un átomo de carbono;

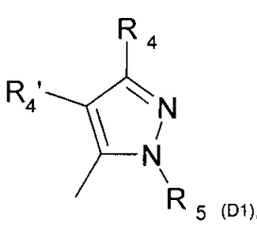
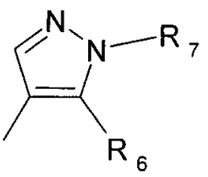
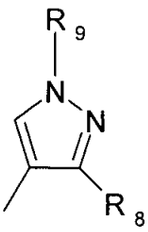
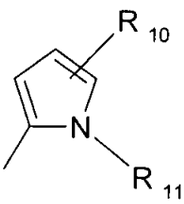
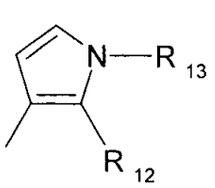
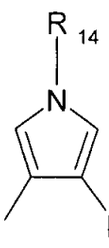
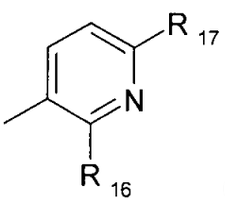
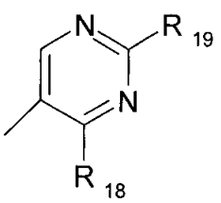
cada uno de R_{1a}, R_{1b}, R_{5a}, R_{5b}, R_{5c} y R_{5d} que pueden ser iguales o diferentes, representa hidrógeno, halógeno, nitro, ciano, hidroxi, CHO, alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_6, haloalquenilo C_2-C_6, haloalquinilo C_2-C_6, halocicloalquilo C_3-C_6, alcoxi C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4-alcoxi C_1-C_4-alquilo C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-sulfinilo, haloalquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-sulfonil-alquilo C_1-C_4, alquil C_1-C_4-sulfoximino-alquilo C_1-C_4, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_4-amino, cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_1-C_6-cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_2-C_4-carbonilo, alcoxi C_2-C_6-carbonilo, alquil C_2-C_6-aminocarbonilo, dialquil C_3-C_6-aminocarbonilo, alcoxi C_2-C_6-carboniloxi, alquil C_2-C_6-aminocarboniloxi, dialquil C_3-C_6-aminocarboniloxi, alcoxi C_1-C_4-imino-alquilo C_1-C_4, trialquil C_3-C_6-sililo, fenilo, bencilo o fenoxi; o

fenilo, bencilo o fenoxi mono-, di- o trisustituido con halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_6, haloalquenilo C_2-C_6, haloalquinilo C_2-C_6, halocicloalquilo C_3-C_6, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_4-amino, cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_1-C_6-cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_2-C_4-carbonilo, alcoxi C_2-C_6-carbonilo, alquil C_2-C_6-aminocarbonilo, dialquil C_3-C_6-aminocarbonilo, alcoxi C_2-C_6-carboniloxi, alquil C_2-C_6-aminocarboniloxi, dialquil C_3-C_6-aminocarboniloxi o trialquil C_3-C_6-sililo;

cada uno de R_2 y R_3, que pueden ser iguales o diferentes, representa hidrógeno, alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6 o cicloalquilo C_3-C_8; o alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6 o cicloalquilo C_3-C_8 sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, nitro, ciano, hidroxi, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_4-amino, cicloalquil C_3-C_6-amino y alquil C_1-C_6-cicloalquil C_3-C_6-amino;

D es 2-piridilo, 3-piridilo o 4-piridilo; o fenilo, 2-piridilo, 3-piridilo o 4-piridilo mono-, di- o trisustituido con alquilo C_1-C_6, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_6, halógeno, ciano, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, haloalquil C_1-C_4-sulfinilo o haloalquil C_1-C_4-sulfonilo;

o D es un grupo


(D1),

(D2),

(D3),

(D4),

(D5),

(D6),

(D7) o

(D8);

o D es adicionalmente fenilo si Z_1 es azufre;

R_4, $R_{4'}$, R_{10}, R_{17} y R_{19} son, de modo independiente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_6, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_6, halógeno, ciano, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alcoxi C_2-C_4-carbonilo,

alquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, haloalquil C_1-C_4-sulfinilo o haloalquil C_1-C_4-sulfonilo;

R_5, R_6, R_8, R_{11}, R_{12}, R_{15}, R_{16} y R_{18} son, de modo independiente entre sí, alquilo C_1-C_6, o alquilo C_1-C_6 mono-, di- o trisustituido con halógeno, ciano, nitro, hidroxi, alcoxi C_1-C_4, alcoxi C_2-C_4-carbonilo, alquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_4-amino o cicloalquil C_3-C_6-amino; o son fenilo, 2-piridilo, 3-piridilo, 4-piridilo; o fenilo, 2-piridilo, 3-piridilo o 4-piridilo mono-, di- o trisustituido con alquilo C_1-C_6, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_6, halógeno, ciano, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, haloalquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, haloalquil C_1-C_4-sulfinilo o haloalquil C_1-C_4-sulfonilo;

R_7, R_9, R_{13} y R_{14} son, de modo independiente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, haloalquenilo C_2-C_6, alquenilo C_3-C_6 o haloalquenilo C_3-C_6;

R_{20} es hidrógeno, alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6 o cicloalquilo C_3-C_6; o es alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6 o cicloalquilo C_3-C_6 sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados del grupo formado por halógeno, ciano, nitro, hidroxi, alquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-sulfoximino, alcoxi C_2-C_6-carbonilo, alquil C_2-C_6-carbonilo, trialquil C_2-C_6-sililo, bencilo, fenoxi y

un sistema de anillos monocíclicos o bicíclicos fusionados de 3 a 10 miembros que puede ser aromático, parcialmente saturado o completamente saturado, donde el sistema de anillos aromáticos de 6 miembros contiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo formado por oxígeno, nitro y azufre; donde es posible que dicho bencilo, fenoxi y sistema de anillos monocíclicos o bicíclicos fusionados de 3 a 10 miembros esté sustituido, a su vez, con uno a tres sustituyentes seleccionados, de modo independiente, del grupo formado por alquilo C_1-C_4, alquenilo C_2-C_4, alquinilo C_2-C_4, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_4, haloalquenilo C_2-C_4, haloalquinilo C_2-C_4, halocicloalquilo C_2-C_6, halógeno, ciano, nitro, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-sulfoximino, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_6-amino, cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_1-C_4-cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_2-C_4-carbonilo, alcoxi C_2-C_6-carbonilo, alquil C_2-C_6-aminocarbonilo, dialquil C_2-C_8-aminocarbonilo y trialquil C_2-C_6-sililo;

donde es posible que dicho sistema de anillos monocíclicos o bicíclicos fusionados de 3 a 10 miembros esté unido de forma espiro con el grupo cicloalquilo C_3-C_6;

o R_{20} es alcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_8-amino, cicloalquil C_2-C_6-amino, alcoxi C_2-C_6-carbonilo o alquil C_2-C_6-carbonilo;

o R_{20} es 3-oxetanilo, 3-tietanilo, 1-oxo-3-tietanilo, 1,1-dioxo-3-tietanilo, 1-imino-1-oxo-3-tietanilo, 3-azetdinilo, cada uno opcionalmente sustituido con uno a cinco sustituyentes seleccionados, de modo independiente, de alquilo C_1-C_4, haloalquilo C_1-C_4, halógeno, ciano;

cada uno de Z_1 y Z_2, que pueden ser iguales o diferentes, representa oxígeno o azufre;

y sales/isómeros/enantiómeros/tautómeros/N-óxidos de esos compuestos aceptables en agronomía.

2. Un compuesto de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1, donde R_{20} es hidrógeno, alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6 o cicloalquilo C_3-C_6; o es alquilo C_1-C_6, alquenilo C_2-C_6, alquinilo C_2-C_6 o cicloalquilo C_3-C_6 sustituido con uno, dos o tres sustituyentes seleccionados del grupo formado por halógeno, ciano, nitro, hidroxi, alquilo C_1-C_4, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-sulfoximino, alcoxi C_2-C_6-carbonilo, alquil C_2-C_6-carbonilo, trialquil C_2-C_6-sililo, bencilo, fenoxi y un sistema de anillos monocíclicos o bicíclicos fusionados de 3 a 10 miembros que puede ser aromático, parcialmente saturado o completamente saturado, donde el sistema de anillos aromáticos de 6 miembros contiene al menos un heteroátomo seleccionado del grupo formado por oxígeno, nitro y azufre; donde es posible que dicho bencilo, fenoxi y sistema de anillos monocíclicos o bicíclicos fusionados de 3 a 10 miembros esté sustituido, a su vez, con uno a tres sustituyentes seleccionados, de modo independiente, del grupo formado por alquilo C_1-C_4, alquenilo C_2-C_4, alquinilo C_2-C_4, cicloalquilo C_3-C_6, haloalquilo C_1-C_4, haloalquenilo C_2-C_4, haloalquinilo C_2-C_4, halocicloalquilo C_2-C_6, halógeno, ciano, nitro, alcoxi C_1-C_4, haloalcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-tio, alquil C_1-C_4-sulfinilo, alquil C_1-C_4-sulfonilo, alquil C_1-C_4-sulfoximino, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_6-amino, cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_1-C_4-cicloalquil C_3-C_6-amino, alquil C_2-C_4-carbonilo, alcoxi C_2-C_6-carbonilo, alquil C_2-C_6-aminocarbonilo, dialquil C_2-C_8-aminocarbonilo y trialquil C_2-C_6-sililo;

donde es posible que dicho sistema de anillos monocíclicos o bicíclicos fusionados de 3 a 10 miembros esté unido de forma espiro con el grupo cicloalquilo C_3-C_6;

o R_{20} es alcoxi C_1-C_4, alquil C_1-C_4-amino, dialquil C_2-C_8-amino, cicloalquil C_2-C_6-amino, alcoxi C_2-C_6-carbonilo o alquil C_2-C_6-carbonilo.

3. Una composición pesticida que comprende al menos un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 de la fórmula I o, de ser apropiado, uno de sus tautómeros, en cada caso en forma libre o en una forma de sal agroquímicamente utilizable, como ingrediente activo y al menos un auxiliar.

4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 3 para controlar insectos o representantes del orden de los ácaros.

5. Un método para controlar plagas que comprende la aplicación de una composición de acuerdo con la reivindicación 3 a las plagas o su medio ambiente.

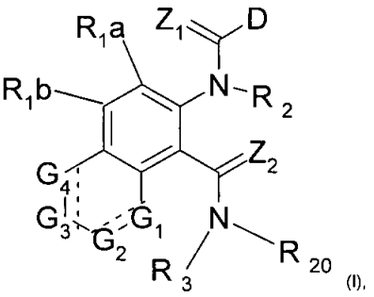
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5 para controlar insectos o representantes del orden de los ácaros.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 4 para la protección del material de propagación vegetal del ataque por plagas, que comprende el tratamiento del material de propagación o el sitio donde se planta el material de propagación.

8. Material de propagación vegetal tratado de acuerdo con el método descrito en la reivindicación 6.

RESUMEN

Compuestos de la fórmula I



(I),

donde los sustituyentes son como se definen en la reivindicación 1 y las sales agroquímicamente aceptables sales y todas las formas estereoisoméricas y tautoméricas de los compuestos de la fórmula I se pueden usar como ingredientes activos agroquímicos y se pueden preparar de una manera conocida en sí.

CASTELLANOS & CO LTDA
A B O G A D O S
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: **"PESTICIDAS QUE CONTIENEN UNA ESTRUCTURA DE BISAMIDA BICICLICA".**

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 (PBX): 610 7420

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 (PBX): 610 7420

Bogotá, D.C.
XCA/MCA/P1634

AUTENTICACION DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL
(Art. 84 C.P.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 36)
Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del círculo de esta ciudad compareció personalmente:
Ximena Castellanos A.
identificado con C.C. 39773330
expedida en: Usaquen y tarjeta profesional de abogado(a) No. 58236 del Consejo Superior de la Judicatura, con documento dirigido a: Superintendencia de In.
y declaró que la firma puesta en este escrito es suya.

Firma del declarante

En Bogotá D.C. a 12 AGO. 2008
AUTORIZÓ ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO

REPUBLICA DE COLOMBIA
Círculo de Santafé de Bogotá, D.C.
NOTARIA 41
Carrera 12 Nº 93-26
AGUSTIN MORALES RIVERA
OFC. N

AUTENTICACION DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL
(Art. 84 C.P.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 36)
Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del círculo de esta ciudad compareció personalmente:
Margarita Castellanos
identificado con C.C. 39779654
expedida en: Usaquen y tarjeta profesional de abogado(a) No. 20819 del Consejo Superior de la Judicatura, con documento dirigido a: Superintendencia de
y declaró que la firma puesta en éste escrito es suya.

Firma del declarante

En Bogotá D.C. a 12 AGO. 2008
AUTORIZÓ ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO

REPUBLICA DE COLOMBIA
Círculo de Santafé de Bogotá, D.C.
NOTARIA 41
Carrera 12 Nº 93-26
AGUSTIN MORALES RIVERA
OFC. N

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)

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

11 AGO. 2008
AGUSTIN MORALES RIVEIRA
NOTARIO CUARENTA Y UNO

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.

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

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.

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



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

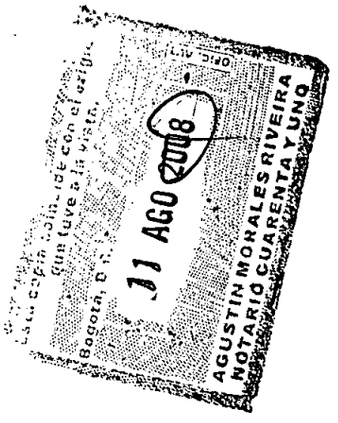
I, LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS OF THE AFORESAID COUNTY AND STATE, DO HEREBY CERTIFY THAT Laneisha C. Hayes WAS, AT THE TIME OF SIGNING THE FOREGOING (OR ANNEXED) CERTIFICATE, A DULY COMMISSIONED AND QUALIFIED NOTARY PUBLIC IN AND FOR THE COUNTY OF WAKE, STATE OF NORTH CAROLINA, AND AS SUCH FULL 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.



4915-FNPCT 453

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**
4. bears the seal/stamp of **~~LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS~~ 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. Moodalof

Esta copia es fiel a la vista.
Bogotá, D.C.
11 AGO 2008
AGUSTIN MORALES RIVEIRA
NOTARIO CUARENTA Y UNO

----------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

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE

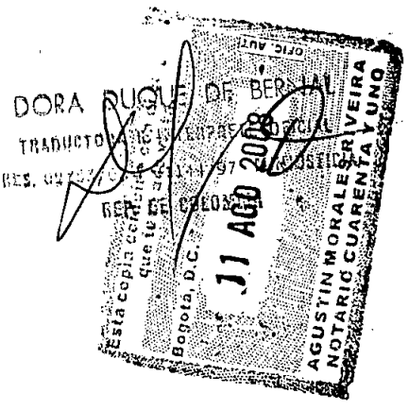
CONDADO DE WAKE

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



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

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

Esta copia coincide con el original que tuve a la vista.
Bogotá, D.C.
11 AGO 2008
AGUSTIN MORALES RIVEIRA
NOTARIO CUARENTA Y UNO



MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

21 9 9 9 2

Dora Duque
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD POR EL TEXTO
ECONÓMICO 12:42
LUNES

456

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CASTELLANOS ABONDANO MARGARITA
Apoderado(a) y/o Representante de
SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

REFERENCIA	Radicación No.	8 83539
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/001283
	Fecha inicio fase nacional	16/09/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	11848

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 19 SET. 2008
jfernand