

COMPUESTOS BICÍCLICOS COMO PLAGUICIDAS

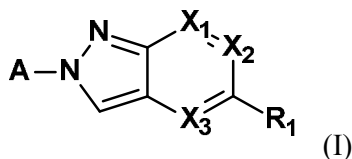
La presente solicitud se refiere a novedosos compuestos bicíclicos, a composiciones que comprenden estos compuestos, a su uso para controlar plagas animales y a procesos e intermediarios para su preparación.

Hay compuestos bicíclicos ya conocidos que tienen propiedades insecticidas (WO 2015/038503 A1, WO 2016/087363 A1, WO 2016/087368 A1, WO 2016/087421 A1, WO 2016/087422 A1).

Las composiciones para protección de los cultivos modernas han cumplido muchas demandas, por ejemplo con relación a la extensión, la persistencia y el espectro de su acción y posible uso. Las cuestiones de toxicidad y de capacidad de combinación con otros principios activos o auxiliares de formulación cumplen una función, como lo hace la cuestión del costo y de la complejidad involucrados en la síntesis de un principio activo. Además, pueden ocurrir resistencias. Por todos estos motivos solamente, la búsqueda de novedosas composiciones para la protección de cultivos no puede considerarse completa, y existe una necesidad constante de lograr novedosos compuestos que tengan propiedades mejoradas en comparación con los compuestos conocidos, al menos con relación a los aspectos individuales.

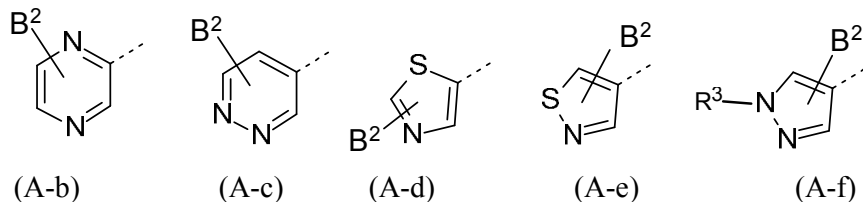
Uno de los objetivos de la presente invención era proporcionar compuestos que amplíen el espectro de los plaguicidas bajo varios aspectos.

El objetivo, y los objetivos adicionales que no se indican de manera explícita pero pueden discernirse o derivarse de las conexiones discutidas en este documento, se logran mediante los compuestos de la fórmula (I)



donde

A es un radical A del grupo de (A-b) a (A-f)



en las cuales la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I) y

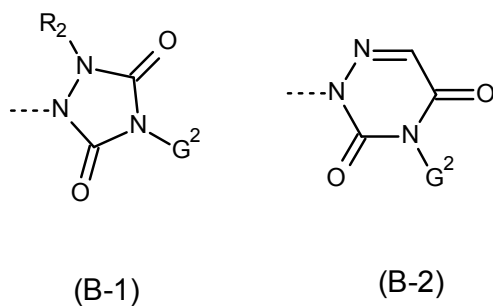
B² es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi y en cada caso cicloalquilo y cicloalquenilo opcionalmente sustituidos,

X₁ es nitrógeno (N) o CH,

X₂ es nitrógeno o CH,

X₃ es nitrógeno o CH, done ninguna o solamente una de las variables X₁, X₂ y X₃ es nitrógeno,

R₁ es un radical B del grupo de



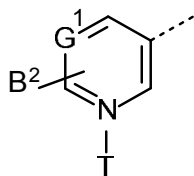
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I),

R_2 es un radical del grupo de hidrógeno, alquilo, haloalquilo, alqueno, alquino, alcoxialquilo, alquil-S-alquilo, alquil-S(O)-alquilo, alquil-S(O)₂-alquilo, cicloalquilo, halocicloalquilo y cicloalqueno,

G^2 es un radical del grupo de hidrógeno, alquilo, haloalquilo, alqueno, alquino, alcoxialquilo, alquil-S-alquilo, alquil-S(O)-alquilo, alquil-S(O)₂-alquilo, cicloalquilo, halocicloalquilo, cicloalqueno, halocicloalqueno, cicloalquilalquilo, cicloalquenalquilo, halocicloalquenalquilo y en cada caso arilo, arilalquilo, piridilo y pridilalquilo opcionalmente sustituidos,

y los compuestos de la fórmula (I) en los cuales

A es el radical (A-a)



(A-a)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I) y

G^1 es N o C- B^1 ,

B^1 es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi y en cada caso cicloalquilo y cicloalqueno opcionalmente sustituidos,

B^2 es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi y en cada caso cicloalquilo y cicloalqueno opcionalmente sustituidos,

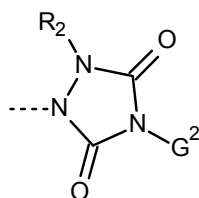
T es oxígeno o un par de electrones,

X_1 es nitrógeno o CH,

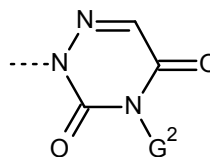
X₂ es nitrógeno o CH,

X₃ es nitrógeno o CH, done ninguna o solamente una de las variables X₁, X₂ y X₃ es nitrógeno,

R₁ es uno de los siguientes radicales B:



(B-1)



(B-2)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I) en la cual

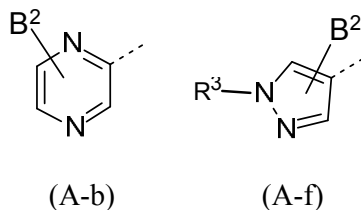
R₂ es un radical del grupo de hidrógeno, alquilo, haloalquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxialquilo, alquil-S-alquilo, alquil-S(O)-alquilo, alquil-S(O)₂-alquilo, cicloalquilo, halocicloalquilo y cicloalquenilo,

G² es un radical del grupo de hidrógeno, alquilo, haloalquilo, alquenilo, alquinilo, alcoxialquilo, alquil-S-alquilo, alquil-S(O)-alquilo, alquil-S(O)₂-alquilo, cicloalquilo, halocicloalquilo, cicloalquenilo, halocicloalquenilo, cicloalquilalquilo, cicloalquenilalquilo, halocicloalquenilalquilo y en cada caso arilo, arilalquilo, piridilo y pridilalquilo opcionalmente sustituidos.

Se ha encontrado, además, que los compuestos de la fórmula (I) tienen buena eficacia como plaguicidas, por ejemplo contra los artrópodos y especialmente contra los insectos, y además, generalmente tienen muy buena compatibilidad con las plantas, especialmente plantas de cultivo, y/o tienen propiedades toxicológicas favorables y/o ambientalmente favorables.

Rango de preferencia (1): Se da preferencia a los compuestos de la fórmula (I) en la cual

A es uno de los siguientes radicales A:



en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), y

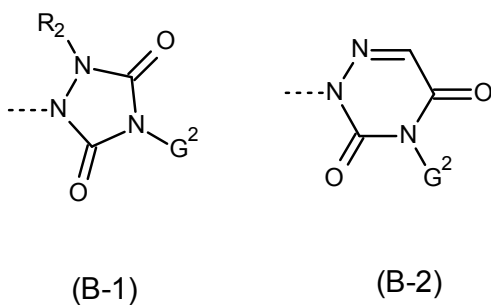
B² es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, C₁-C₆-alquilo y C₁-C₄-haloalquilo,

X₁ es CH,

X₂ es CH,

X₃ es CH,

R₁ es uno de los siguientes radicales B:



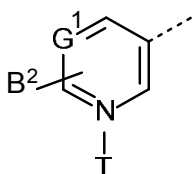
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I) en la cual

R₂ es hidrógeno o C₁-C₆ alquilo,

G^2 es un radical del grupo de hidrógeno, C_1 - C_6 -alquilo, halo- C_1 - C_6 -alquilo, C_3 - C_6 -cicloalquilo, halo- C_3 - C_6 -cicloalquilo, C_3 - C_6 -cicloalquenilo, halo- C_3 - C_6 -cicloalquenilo, fenilo o bencilo (donde los mismos fenilo y bencilo pueden, a su vez sustituirse por halógeno, ciano, nitro, C_1 - C_6 -alquilo, halo- C_1 - C_6 -alquilo y C_3 - C_6 -cicloalquilo), piridilo o piridilmetilo (donde el piridilo y el piridilmetilo mismos pueden a su vez estar sustituidos por halógeno, ciano, nitro, C_1 - C_6 -alquilo, halo- C_1 - C_6 -alquilo y C_3 - C_6 -cicloalquilo), y

los compuestos de la fórmula (I) en los cuales

A es el siguiente radical A:



(A-a)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), y

G^1 es N o $C-B^1$,

B^1 es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, C_1 - C_6 -alquilo y C_1 - C_4 -haloalquilo,

B^2 es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, C_1 - C_6 -alquilo y C_1 - C_4 -haloalquilo,

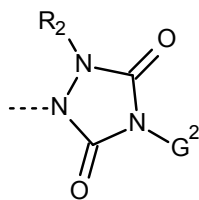
T es oxígeno o un par de electrones,

X_1 es CH,

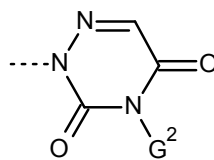
X_2 es CH,

X_3 es CH,

R₁ es uno de los siguientes radicales B:



(B-1)



(B-2)

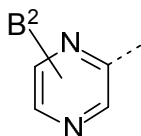
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), donde

R₂ es hidrógeno o C₁-C₆ alquilo,

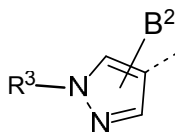
G² es un radical del grupo de hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo, halo-C₃-C₆-cicloalquilo, C₃-C₆-cicloalquenilo, halo-C₃-C₆-cicloalquenilo, fenilo o bencilo (donde los mismos fenilo y bencilo pueden, a su vez sustituirse por halógeno, ciano, nitro, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo y C₃-C₆-cicloalquilo), piridilo o piridilmetilo (donde el piridilo y el piridilmetilo mismos pueden a su vez estar sustituidos por halógeno, ciano, nitro, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo y C₃-C₆-cicloalquilo).

Rango de preferencia (2): Se da preferencia particular a los compuestos de la fórmula (I) en la cual

A es un radical A del grupo de (A-b) y (A-f)



(A-b)



(A-f)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I),

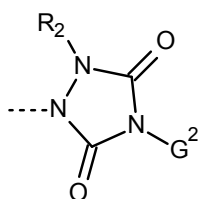
B² es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, C₁-C₆-alquilo y C₁-C₄-haloalquilo,

X₁ es CH,

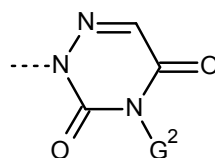
X₂ es CH,

X₃ es CH,

R₁ es un radical B del grupo de



(B-1)



(B-2)

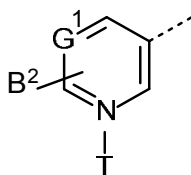
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I) en la cual

R₂ es hidrógeno o C₁-C₆ alquilo,

G² es un radical del grupo de hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo, halo-C₃-C₆-cicloalquilo, C₃-C₆-cicloalquenilo y halo-C₃-C₆-cicloalquenilo, y

los compuestos de la fórmula (I) en los cuales

A es el radical A



(A-a)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I),

G^1 es N o C- B^1 ,

B^1 es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, C_1 - C_6 -alquilo y C_1 - C_4 -haloalquilo,

B^2 es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, C_1 - C_6 -alquilo y C_1 - C_4 -haloalquilo,

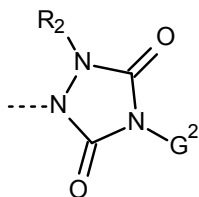
T es oxígeno o un par de electrones,

X_1 es CH,

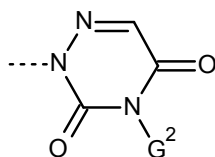
X_2 es CH,

X_3 es CH,

R_1 es un radical B del grupo de



(B-1)



(B-2)

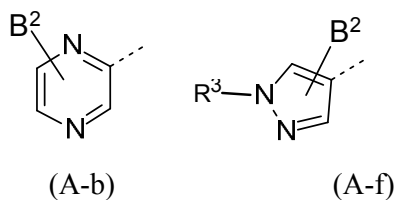
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), donde

R_2 es hidrógeno o C_1 - C_6 alquilo,

G^2 es un radical del grupo de hidrógeno, C_1 - C_6 -alquilo, halo- C_1 - C_6 -alquilo, C_3 - C_6 -cicloalquilo, halo- C_3 - C_6 -cicloalquilo, C_3 - C_6 -cicloalquenilo y halo- C_3 - C_6 -cicloalquenilo.

Rango de preferencia (3): Se da preferencia muy particular a los compuestos de la fórmula (I) en la cual

A es uno de los siguientes radicales A:



en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I),

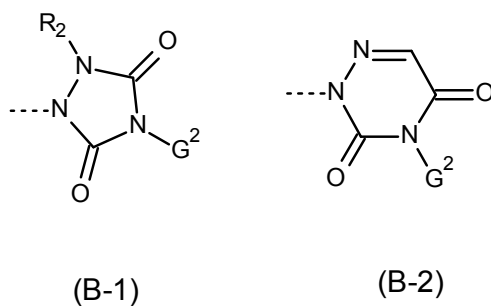
B² es hidrógeno,

X₁ es CH,

X₂ es CH,

X₃ es CH,

R₁ es un radical B del grupo de



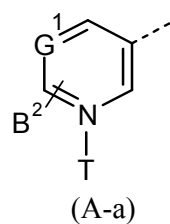
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I) en la cual

R₂ es hidrógeno o C₁-C₆ alquilo,

G^2 es un radical del grupo de hidrógeno, C_1 - C_6 -alquilo, halo- C_1 - C_6 -alquilo y C_3 - C_6 -cicloalquilo, y

los compuestos de la fórmula (I) en los cuales

A es el radical A



en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I),

G^1 es N o $C-B^1$,

R^1 es un radical del grupo de hidrógeno y flúor,

B^2 es hidrógeno,

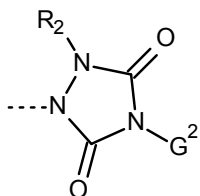
T es oxígeno o un par de electrones,

X_1 es CH,

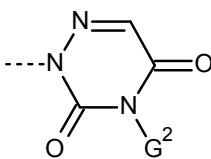
X_2 es CH,

X_3 es CH,

R_1 es un radical B del grupo de



(B-1)



(B-2)

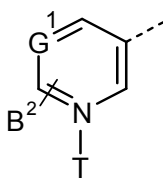
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), donde

R₂ es hidrógeno o C₁-C₆ alquilo,

G² es un radical del grupo de hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo y C₃-C₆-cicloalquilo.

Rango de preferencia (4): Un grupo particular de compuestos de la fórmula (I) es el de aquellos en los cuales

A es



(A-a)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I),

G¹ es C-B¹,

B¹ es hidrógeno o flúor,

B² es hidrógeno,

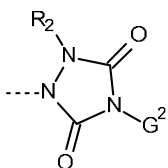
T es un par de electrones,

X₁ es CH,

X₂ es CH,

X₃ es CH,

R₁ es el radical (B-1)



(B-1)

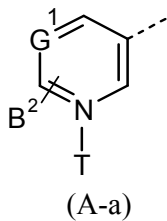
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I) en la cual

R₂ es hidrógeno o C₁-C₆ alquilo y

G² es un radical del grupo de hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo y C₃-C₆-cicloalquilo.

Rango de preferencia (5): Un grupo particular adicional de compuestos de la fórmula (I) es el de aquellos en los cuales

A es el radical A



(A-a)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I),

G¹ es N o C-B¹,

B¹ es hidrógeno o flúor,

B² es hidrógeno,

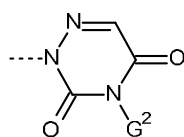
T es un par de electrones,

X₁ es CH,

X₂ es CH,

X₃ es CH,

R₁ es el radical (B-2)



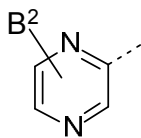
(B-2)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), donde

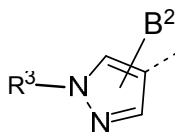
G² es un radical del grupo de hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo y C₃-C₆-cicloalquilo.

Rango de preferencia (1a): Los compuestos preferidos de la fórmula (I) también son aquellos en los cuales

A es uno de los siguientes radicales A:



(A-b)



(A-f)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), y

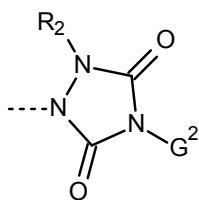
B² es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, C₁-C₆-alquilo y C₁-C₄-haloalquilo,

X₁ es CH,

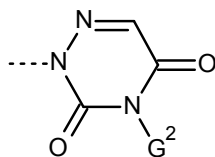
X₂ es CH,

X₃ es CH,

R₁ es uno de los siguientes radicales B:



(B-1)



(B-2)

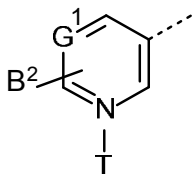
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), donde

R₂ es hidrógeno o C₁-C₆ alquilo,

G² es un radical del grupo de hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo, halo-C₃-C₆-cicloalquilo, C₃-C₆-cicloalquenilo, halo-C₃-C₆-cicloalquenilo, fenilo o bencilo (donde los mismos fenilo y bencilo pueden, a su vez sustituirse por halógeno, ciano, nitro, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo y C₃-C₆-cicloalquilo), piridilo o piridilmetilo (donde el piridilo y el piridilmetilo mismos pueden a su vez estar sustituidos por halógeno, ciano, nitro, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo y C₃-C₆-cicloalquilo), y

los compuestos de la fórmula (I) en los cuales

A es el siguiente radical A:



(A-a)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), y

G^1 es N o C- B^1 ,

B^1 es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, C_1 - C_6 -alquilo y C_1 - C_4 -haloalquilo,

B^2 es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, C_1 - C_6 -alquilo y C_1 - C_4 -haloalquilo,

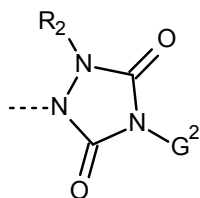
T es oxígeno o un par de electrones,

X_1 es N o CH,

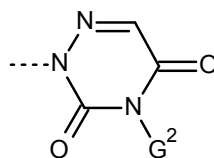
X_2 es CH,

X_3 es CH,

R_1 es uno de los siguientes radicales B:



(B-1)



(B-2)

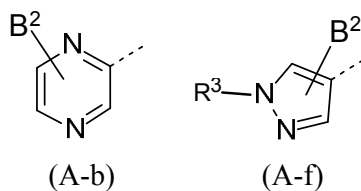
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), donde

R₂ es hidrógeno, C₁-C₆-alquilo o halo-C₁-C₆-alquilo, y

G² es un radical del grupo de hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi-C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alquil-S-C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alquil-S(O)-C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alquil-S(O₂)-C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo, C₃-C₆-cicloalquil-C₁-C₆-alquilo, halo-C₃-C₆-cicloalquilo, C₃-C₆-cicloalquenilo, halo-C₃-C₆-cicloalquenilo, fenilo o bencilo (donde el fenilo y el bencilo por su cuenta pueden a su vez estar sustituidos por halógeno, ciano, nitro, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo y C₃-C₆-cicloalquilo), piridilo o piridilmetilo (donde el piridilo y el piridilmetilo por su cuenta pueden a su vez estar sustituidos por halógeno, ciano, nitro, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo y C₃-C₆-cicloalquilo).

Rango de preferencia (2a): Se da preferencia particular también a los compuestos de la fórmula (I) en la cual

A es un radical A del grupo de (A-b) y (A-f)



en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I),

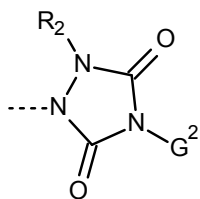
B² es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, C₁-C₆-alquilo y C₁-C₄-haloalquilo,

X₁ es CH,

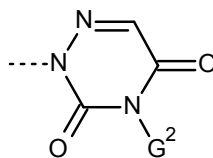
X₂ es CH,

X₃ es CH,

R₁ es un radical B del grupo de



(B-1)



(B-2)

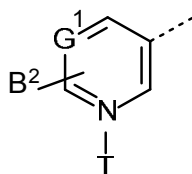
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), donde

R₂ es hidrógeno o C₁-C₆ alquilo,

G² es un radical del grupo de hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo, halo-C₃-C₆-cicloalquilo, C₃-C₆-cicloalquenilo y halo-C₃-C₆-cicloalquenilo, y

los compuestos de la fórmula (I) en los cuales

A es el radical A



(A-a)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I),

G¹ es N o C-B¹,

B¹ es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, C₁-C₆-alquilo y C₁-C₄-haloalquilo,

B² es un radical del grupo de hidrógeno, halógeno, C₁-C₆-alquilo y C₁-C₄-haloalquilo,

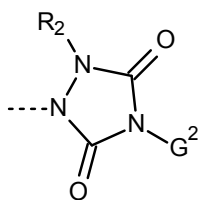
T es oxígeno o un par de electrones,

X₁ es N o CH,

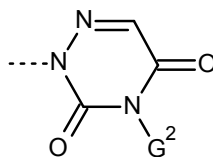
X₂ es CH,

X₃ es CH,

R₁ es un radical B del grupo de



(B-1)



(B-2)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), donde

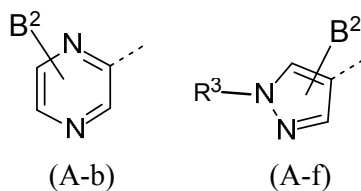
R₂ es hidrógeno, C₁-C₆-alquilo o halo-C₁-C₆-alquilo,

G² es un radical del grupo de hidrógeno, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alcoxi-C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alquil-S-C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alquil-S(O)-C₁-C₆-alquilo, C₁-C₆-alquil-S(O₂)-C₁-C₆-alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo, C₃-C₆-cicloalquil-C₁-C₆-alquilo, fenilo o bencilo (donde el fenilo y el bencilo por su cuenta pueden a su vez estar sustituidos por halógeno, ciano, nitro, C₁-C₆-alquilo, halo-C₁-C₆-alquilo y C₃-C₆-cicloalquilo), piridilmetilo que pueden

estar sustituidos por halógeno, y halo-C₃-C₆-cicloalquilo, C₃-C₆-cicloalquenilo y halo-C₃-C₆-cicloalquenilo.

Rango de preferencia (3a): Se da preferencia muy particular también a los compuestos de la fórmula (I) en la cual

A es uno de los siguientes radicales A:



en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I),

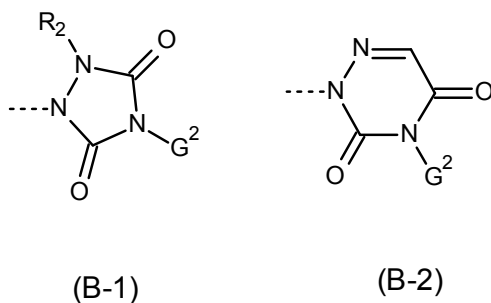
B² es hidrógeno,

X₁ es CH,

X₂ es CH,

X₃ es CH,

R₁ es un radical B del grupo de



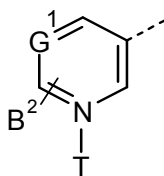
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), donde

R_2 es hidrógeno o C_1 - C_6 alquilo,

G^2 es un radical del grupo de hidrógeno, C_1 - C_6 -alquilo, halo- C_1 - C_6 -alquilo y C_3 - C_6 -cicloalquilo, y

los compuestos de la fórmula (I) en los cuales

A es el radical A



(A-a)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I),

G^1 es N o C - B^1 ,

R^1 es un radical del grupo de hidrógeno y flúor,

B^2 es hidrógeno,

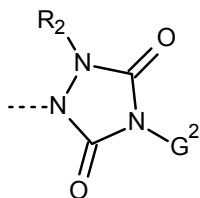
T es oxígeno o un par de electrones,

X_1 es N o CH,

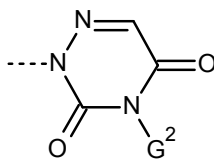
X_2 es CH,

X_3 es CH,

R_1 es un radical B del grupo de



(B-1)



(B-2)

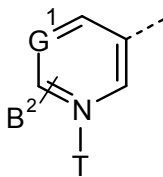
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I), donde

R_2 es hidrógeno, C_1 - C_6 -alquilo o halo- C_1 - C_6 -alquilo,

G^2 es un radical del grupo de C_1 - C_4 -alquilo, halo- C_1 - C_4 -alquilo, C_1 - C_4 -alcoxi- C_1 - C_4 -alquilo, C_1 - C_4 -alquil-S- C_1 - C_4 -alquilo, C_1 - C_4 -alquil-S(O)- C_1 - C_4 -alquilo, C_1 - C_4 -alquil-S(O₂)- C_1 - C_4 -alquilo, C_3 - C_6 -cicloalquilo, C_3 - C_6 -cicloalquil- C_1 - C_4 -alquilo, fenilo o bencilo (donde el fenilo y el bencilo por su cuenta pueden a su vez estar sustituidos por halógeno y ciano), piridilmetilo que pueden estar sustituidos por halógeno.

Rango de preferencia (4a): Un grupo particular de compuestos de la fórmula (I) es el de aquellos en los cuales

A es



(A-a)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema bicíclico de la fórmula (I),

G^1 es C- B^1 ,

B¹ es hidrógeno,

B² es hidrógeno,

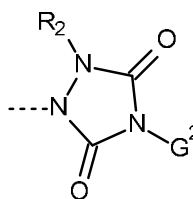
T es un par de electrones,

X₁ es N o CH,

X₂ es CH,

X₃ es CH,

R₁ es el radical (B-1)



(B-1)

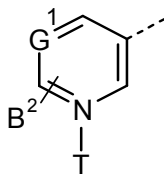
en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema
bicíclico de la fórmula (I), donde

R₂ es hidrógeno, C₁-C₄-alquilo o halo-C₁-C₄-alquilo, y

G² es un radical del grupo de C₁-C₄-alquilo, halo-C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alcoxi-
C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alquil-S-C₁-C₄-alquilo, C₁-C₄-alquil-S(O)-C₁-C₄-
alquilo, C₃-C₆-cicloalquilo, C₃-C₆-cicloalquil-C₁-C₄-alquilo, fenilo, bencilo y
piridilmetilo (donde el fenilo, bencilo y piridilmetilo mismos pueden a su vez
estar sustituidos por halógeno).

Rango de preferencia (5a): Un grupo particular adicional de compuestos de la
fórmula (I) es el de aquellos en los cuales

A es el radical A



(A-a)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema
bicíclico de la fórmula (I),

G^1 es C- B^1 ,

B^1 es hidrógeno,

B^2 es hidrógeno,

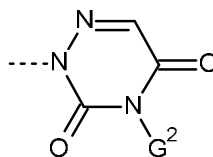
T es un par de electrones,

X_1 es N o CH,

X_2 es CH,

X_3 es CH,

R_1 es el radical (B-2)



(B-2)

en donde la línea intermitente denota la unión al átomo de carbono del sistema
bicíclico de la fórmula (I), donde

G² es un radical del grupo de C₁-C₄-alquilo, halo-C₁-C₄-alquilo, C₃-C₆-cicloalquil-C₁-C₄-alquilo, fenilo o bencilo (donde el fenilo y el bencilo mismos pueden, a su vez estar sustituidos por halógeno).

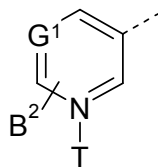
En las definiciones aducidas más arriba, a menos que se indique de otro modo, halógeno se selecciona del grupo de flúor, cloro, bromo y yodo, preferentemente a su vez del grupo de flúor, cloro y bromo,

Los radicales sustituidos por halógeno, por ejemplo, haloalquilo, son, mono- o polihalogenados hasta el número máximo de sustituyentes posibles. En el caso de la polihalogenación, los átomos de halógeno pueden ser idénticos o diferentes. El halógeno aquí es flúor, cloro, bromo o yodo, especialmente flúor, cloro o bromo.

Los radicales de hidrocarburo saturados o insaturados, tales como alquilo o alqueniilo, pueden ser cada uno de cadena recta o ramificada si es posible, incluso en combinación con heteroátomos como, por ejemplo, en el caso del alcoxi.

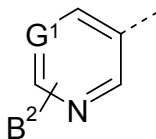
A menos que se indique de otro modo, los radicales opcionalmente sustituidos pueden ser mono- o polisustituidos, donde los sustituyentes en el caso de las polisustituciones pueden ser iguales o diferentes.

Si T en el radical A de la fórmula (A-a)

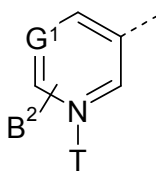


(A-a)

es un par de electrones, el radical toma la forma de un derivado de piridina de la fórmula

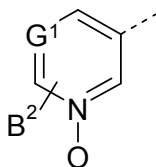


Si T en el radical A de la fórmula (A-a)



(A-a)

es oxígeno, el radical toma la forma de un derivado *N*-óxido de piridina de la fórmula



La representación de las cargas formales (+ en el nitrógeno y - en el oxígeno) se omitió aquí.

Las definiciones y las representaciones de radicales dados en términos generales o enumerados dentro de los rangos de preferencia aplican de manera correspondiente a los productos finales y a los materiales de partida y a los intermediarios. Estas definiciones de radicales pueden combinarse entre sí según se desee, es decir, incluyendo combinaciones entre los rangos de preferencia respectivos.

Se da preferencia de acuerdo con la invención a los compuestos de la fórmula (I) en los cuales hay una combinación de las definiciones enumeradas más arriba como preferidas (rango de preferencia (1)).

Se da preferencia particular de acuerdo con la invención a los compuestos de la fórmula (I) en los cuales hay una combinación de las definiciones enumeradas más arriba como muy particularmente preferidas (rango de preferencia (2)).

Se da preferencia muy particular de acuerdo con la invención a los compuestos de la fórmula (I) en los cuales hay una combinación de las definiciones enumeradas más arriba como muy particularmente preferidas (rango de preferencia (3)).

Se da preferencia especial de acuerdo con la invención a los compuestos de la fórmula (I) en los cuales hay una combinación de las definiciones enumeradas como definiciones particulares (rango de preferencia (4)).

Se da preferencia especial también de acuerdo con la invención a los compuestos de la fórmula (I) en los cuales hay una combinación de las definiciones enumeradas como definiciones particulares (rango de preferencia (5)).

Se da preferencia también de acuerdo con la invención a los compuestos de la fórmula (I) en los cuales hay una combinación de las definiciones enumeradas más arriba como preferidas (rango de preferencia (1a)).

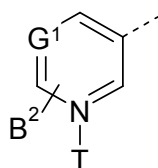
Se da preferencia particular también de acuerdo con la invención a los compuestos de la fórmula (I) en los cuales hay una combinación de las definiciones enumeradas más arriba como particularmente preferidas (rango de preferencia (2a)).

Se da preferencia muy particular también de acuerdo con la invención a los compuestos de la fórmula (I) en los cuales hay una combinación de las definiciones enumeradas más arriba como muy particularmente preferidas (rango de preferencia (3)).

Se da preferencia especial también de acuerdo con la invención a los compuestos de la fórmula (I) en los cuales hay una combinación de las definiciones enumeradas como definiciones particulares (rango de preferencia (4a)).

Se da preferencia especial también de acuerdo con la invención a los compuestos de la fórmula (I) en los cuales hay una combinación de las definiciones enumeradas como definiciones particulares (rango de preferencia (5a)).

Una forma de realización preferida de la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I) en los cuales A es el radical de la fórmula (A-a)



(A-a)

Una forma de realización preferida adicional de la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I) en los cuales A es piridin-3-ilo.

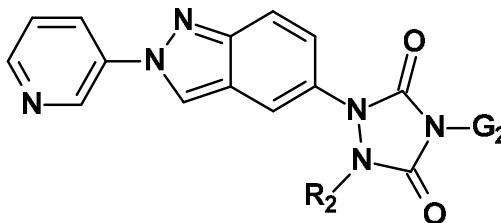
Una forma de realización preferida adicional de la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I) en los cuales A es 5-fluoropiridin-3-ilo.

Una forma de realización preferida adicional de la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I) en los cuales A es piridmiin-5-ilo.

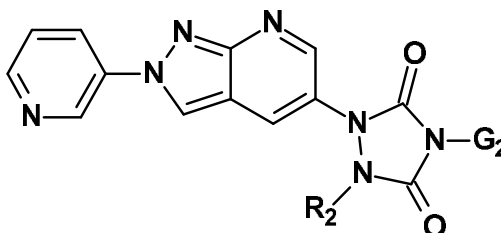
Una forma de realización preferida adicional de la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I) en los cuales A es piridazin-4-ilo.

Las definiciones o elucidaciones a radicales dadas más arriba en términos generales o dentro de las áreas de preferencia aplican de manera correspondiente a los productos finales (incluyendo los compuestos de las fórmulas (I-A) a (I-P) que se muestran más abajo y a los materiales de partida y a los intermediarios. Estas definiciones de radicales pueden combinarse entre sí según se desee, es decir, incluyendo combinaciones entre los rangos de preferencia respectivos.

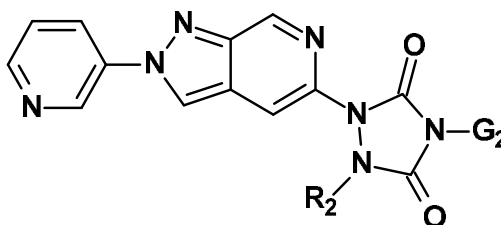
En una forma de realización preferida, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-A).



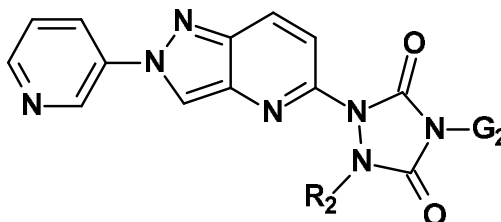
En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-B).



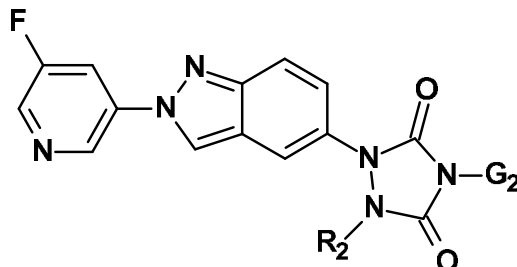
En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-C).



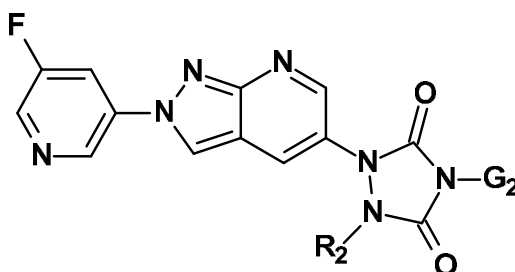
En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-D).



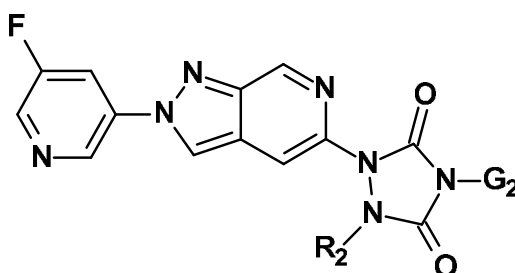
En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-E).



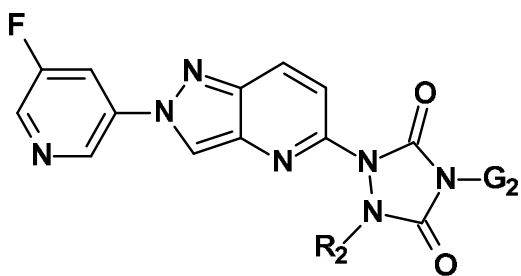
En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-F).



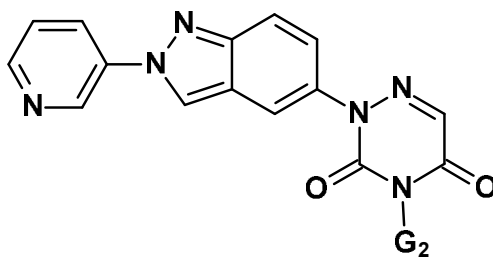
En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-G).



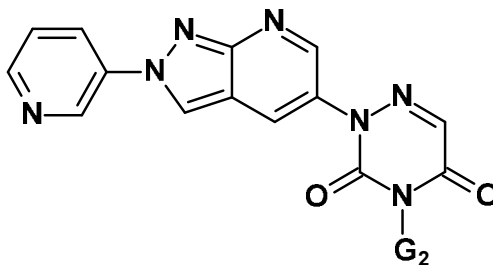
En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-H).



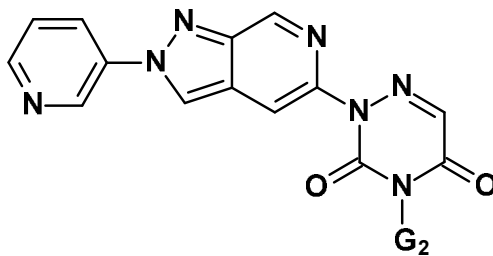
En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-I).



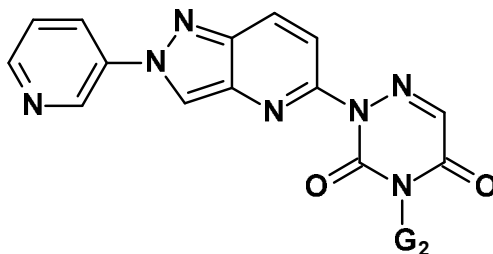
En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-J).



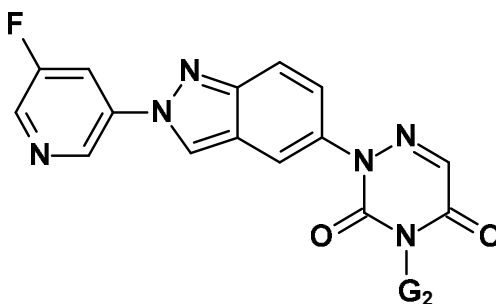
En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-K).



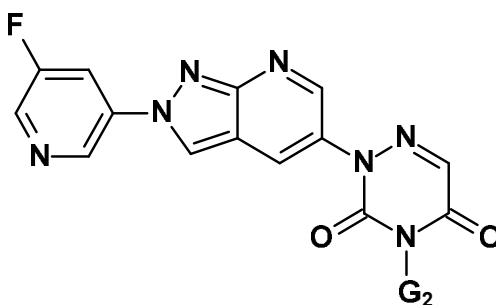
En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-L).



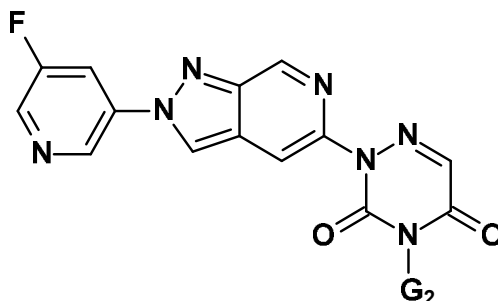
En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-M).



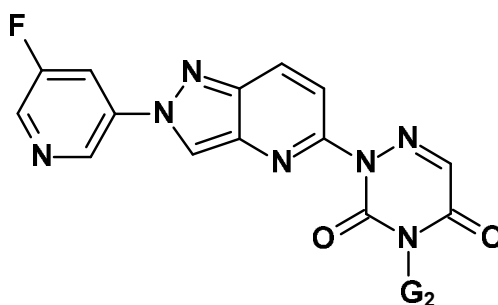
En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-N).



En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-O).



En una forma de realización preferida adicional, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I-P).



En las fórmulas (I-A) a (I-P), las variables tienen las definiciones dadas más arriba, incluyendo en las áreas de preferencia.

Los compuestos de la fórmula (I) y sus sales de adición con ácido y complejos de sales metálicas tienen buena eficacia, especialmente para el control de plagas animales, incluyendo los artrópodos y especialmente los insectos.

Las sales adecuadas de los compuestos de la fórmula (I) que pueden mencionarse son habitualmente sales no tóxicas, es decir, sales con las bases apropiadas y las sales con ácidos agregados. Se da preferencia a las sales con bases inorgánicas, tales como las sales de metales alcalinas, por ejemplo sales de sodio, potasio o cesio, sales de metales alcalino térreos, por ejemplo, sales de calcio o magnesio, sales de amonio, sales con bases inorgánicas y con aminas inorgánicas, por ejemplo sales de trietilamonio, dicitlohexilamonio, N,N'-dibenciletilenediamonio, piridinio, picolinio o etanolamonio, sales con ácido inorgánicos, por ejemplo, clorhidratos,

bromhidratos, dihidrosulfatos, trihidrosulfatos o fosfatos, sales con ácidos carboxílicos orgánicos o ácidos sulfónicos orgánicos, por ejemplo, formiatos, acetatos, trifluoroacetatos, maleatos, tartratos, metansulfonatos, bencensulfonatos o para-toluensulfonatos, sales con aminoácidos alcalinos, por ejemplo, arginatos, aspartatos o glutamatos, y lo similar.

Los compuestos de la fórmula (I) también pueden posiblemente, dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes, estar en forma de estereoisómeros, es decir, en la forma de isómeros geométricos y/u ópticos o mezclas de isómeros de composiciones variadas. La invención proporciona tanto los estereoisómeros puros como cualquier mezcla deseada de estos estereoisómeros, aunque generalmente son solo compuestos de la fórmula I) los que se analizan aquí.

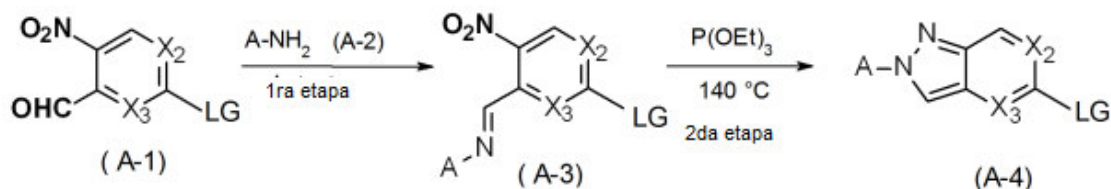
La invención se refiere, por lo tanto, tanto a los enantiómeros puros como a los diasterómeros y a sus mezclas para controlar las plagas animales, incluyendo los artrópodos y particularmente los insectos.

Sin embargo, se da preferencia de acuerdo con la invención al uso de las formas estereoisoméricas ópticamente activas de los compuestos de la fórmula (I) y sus sales.

Los términos "ejemplo de síntesis" y "ejemplo de uso" se usan como sinónimos aquí, a menos que se indique de otro modo y a menos que cualquier otra cosa sea evidente a partir del contexto.

Los precursores (A-4) para los compuestos de la fórmula (I) en la cual el heterociclo A es pirimidin-5-ilo opcionalmente sustituido por el radical B² (A-a; G¹ = N), piridin-3-ilo (A-a; G¹ = C-B¹), pirazin-2-ilo (A-b), piridazin-3-ilo (A-c), tiazol-5-ilo (A-d), isotiazol-4-ilo (A-e) y pirazol-4-ilo (A-f), X₁ es CH, X₂ y X₃ son cada uno independientemente nitrógeno o CH pueden, por ejemplo, prepararse de acuerdo con el Esquema de Reacción I en dos etapas.

Esquema de reacción I



En el Esquema de Reacción I, A, X_2 and X_3 tienen las definiciones dadas anteriormente y LG es un grupo saliente nucleofílico, preferentemente halógeno.

Por ejemplo, los 2-nitrobenzaldehídos sustituidos de la fórmula (A-1; por ej., X_2 , $\text{X}_3 = \text{CH}$) pueden hacerse reaccionar con los heterociclos 3-amino sustituidos apropiados de la fórmula (A-2) en presencia de auxiliares de reacción ácidos en la primera etapa de reacción para dar los compuestos de la fórmula (A-3; por ej., X_2 , $\text{X}_3 = \text{CH}$), que luego, en una segunda etapa de reacción, se someten a ciclación reductiva en presencia de un reactivo fósforo(III) adecuado, por ejemplo trietil fosfita, para formar los compuestos (A-4; por ej., X_2 , $\text{X}_3 = \text{CH}$).

Si, por ejemplo, para la preparación de los precursores (A-4; por ej., X_2 , $\text{X}_3 = \text{CH}$), el compuesto de la fórmula (A-1) usado es 5-bromo-2-nitrobenzaldehído ($\text{LG} = \text{Br}$) y el compuesto de la fórmula (A-2) es 3-piridinamina ($\text{A-a} = \text{piridin-3-ilo}$), lo que se forma primero es *N*-[(5-bromo-2-nitrofenil)metilén]-3-piridinamina de la fórmula (A-3) ($\text{A-a} = \text{piridin-3-ilo}$, X_2 , $\text{X}_3 = \text{CH}$, $\text{LG} = \text{Br}$). La posterior reducción y ciclación luego conduce a 5-bromo-2-(piridin-3-il)-2*H*-indazol (A-4, $\text{A-a} = \text{piridin-3-ilo}$, X_2 , $\text{X}_3 = \text{CH}$, $\text{LG} = \text{Br}$) (llámese el material de partida para los Ejemplos de Preparación 1 y 2).

Algunos de los compuestos de la fórmula (A-1) son conocidos y se encuentran disponibles en el mercado o pueden obtenerse mediante procesos de preparación conocidos en principio (para X_2 , $\text{X}_3 = \text{CH}$, $\text{LG} = \text{Br}$; 5-bromo-2-nitrobenzaldehído (WO 2014/121416 A1)).

Algunos de los compuestos de la fórmula (A-2) son conocidos y están disponibles en el mercado o pueden obtenerse mediante procesos de preparación conocidos en principio; es decir, por ejemplo, para A = 5-fluoropiridin-3-ilo (A-a; B² = H, G¹ = C-F; T = par de electrones) (WO 2011/ 123751 A2); pirazin-2-ilo (A-b; B² = H) (WO 2012/ 151567 A1); piridazin-4-ilo (A-c; B² = H) (WO 2011/038572 A1); tiazol-5-ilo (A-d; B² = H) (JP 4600 6049 B4); isotiazol-4-ilo (A-e; B² = H) (US 2.839.529) o 1-metil-1*H*-pirazol-4-ilo (A-f; B² = H, R³ = CH₃).

Los precursores (A-4) pueden obtenerse mediante métodos de síntesis conocidos en principio; es decir, por ejemplo, para A = piridin-3-ilo (A-a; B² = H, G¹ = CH; T = par de electrones; R₁, R₂ = H) (S. Ostrowski, A. M. Wolniewicz, *Chem. Het. Compd. (New York) (Transl. Khim. Geterotsikl. Soedin.)* **2000**, 36(6), 705-713) o para A = pirimid-2-ilo (A-b; B², R₁, R₂ = H) (A. L. El-Ansary et al., *Egypt. J. Chem.* **1991**, 33(2), 129-145).

Una selección de precursores (A-4) para los compuestos de la fórmula (I) se cita a modo de ejemplo:

- 5-Bromo-2-(3-piridinil)-2*H*-indazol (A-a = piridin-3-ilo; X₁, X₂, X₃ = CH; LG = Br) (véase WO 2016/071499 A1 y WO 2016/087421 A1), y
- 5-Bromo-2-(3-piridinil)-2*H*-pirazolo[3,4-*b*]piridina (A-a = piridin-3-ilo; X₁ = N, X₂, X₃ = CH; LG = Br) (véase WO 2016087368 A1).

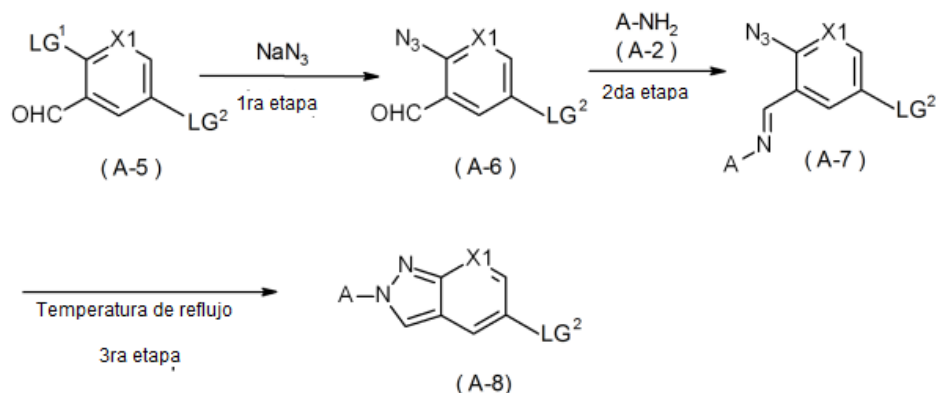
Finalmente, los precursores *orto*-iminonitrobenceno (A-3) pueden obtenerse en la segunda etapa de la reacción por medio de una ciclación reductiva, por ejemplo, mediante la síntesis de indazol de Candogan en presencia de fosfito de trietilo (véase J. I. G. Candogan et al., *J. Chem. Soc.* **1965**, 4831).

Alternativamente, también es posible utilizar las condiciones de reacción de ciclación reductiva modificadas de acuerdo con Candogan *et al.* o usar las correspondientes condiciones de reacción alternativas, por ejemplo la ciclación reductiva catalizada con metal de transición de iminonitroaromáticos y la ciclación

catalizada por metal de transición térmica de 2-azidoiminas (véase N. E. Genung *et al.*, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3114-3117 y la bibliografía citada allí).

Alternativamente, los 3-piridincarboxaldehídos 2-halógeno sustituidos de la fórmula (A-5; $X_1 = N$) pueden convertirse en una primera etapa de reacción con azida de sodio en los correspondientes 2-azido-3-piridincarboxaldehídos de la fórmula (A-6; $X_1 = N$), que luego reaccionan con heterociclos 3-amino-sustituídos de la fórmula (A-2) en una segunda etapa de reacción para dar los compuestos de la fórmula (A-7; $X_1 = N$), llamados "*bases de Schiff*", y, en una tercera etapa de reacción, éstos pueden ciclarse a temperatura de reflujo en un en un solvente adecuado para formar los precursores (A-8; $X_1 = N$) (véase, por ejemplo, para 5-bromo-2-(3-piridil)pirazolo[3,4-*b*]piridina (A-a; $B^2 = H$; $X_1 = N$, $X_2, X_3 = CH$; $G^1 = C-H$; T = par de electrones; Esquema de Reacción II).

Esquema de reacción II

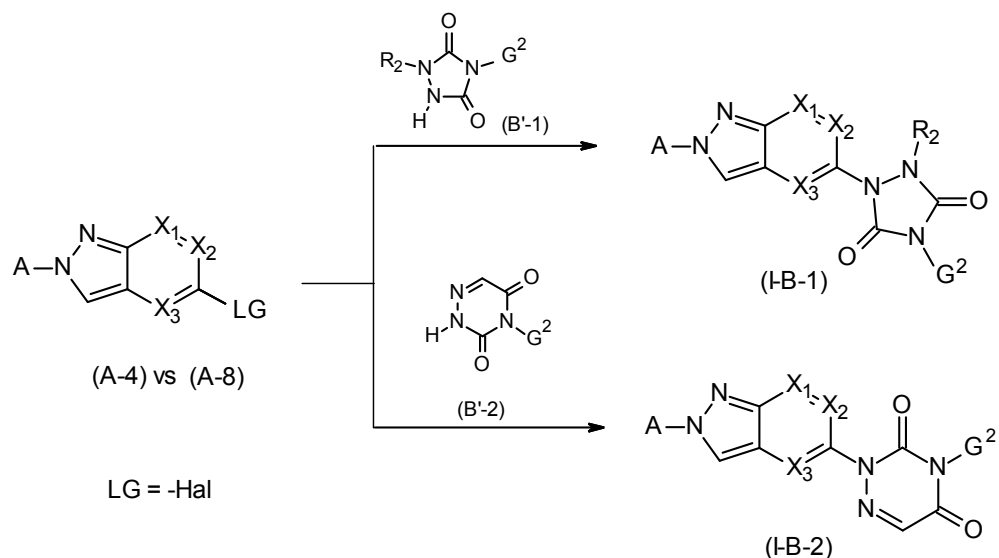


En el Esquema de Reacción II, A y X_1 tienen la definición dada anteriormente y LG^1 y LG^2 son grupos salientes nucleofílicos adecuados, preferentemente halógeno.

Los compuestos de la fórmula (I) en los cuales A, X_1 , X_2 , X_3 y R_1 tienen la definición dada más arriba pueden obtenerse de acuerdo con el Esquema de Reacción III a partir de los correspondientes precursores (A-4) y (A-8).

Por ejemplo, los compuestos de la fórmula (I) en la cual A, G², R₂, X₁, X₂ y X₃ tienen la definición dada más arriba y R₁ es un radical (B-1) y (B-2) puede obtenerse de acuerdo con el Esquema de Reacción III (Véase también Ejemplos de Preparación 1 a 29).

Esquema de reacción III



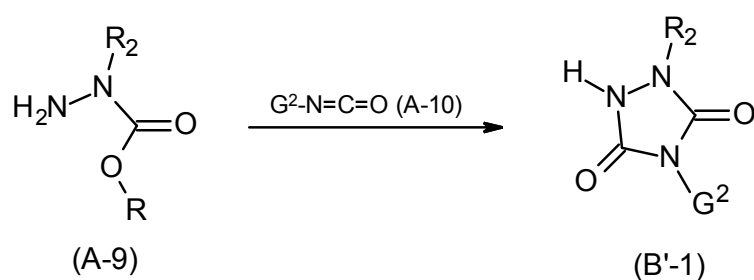
En el Esquema de Reacción III, los precursores (A-4) y (A-8) de los compuestos (I) en los cuales A, X₁, X₂ y X₃ tienen la definición dada más arriba tienen un grupo LG saliente nucleofílico posiblemente generado *in situ* o un halógeno, por ejemplo bromo.

Por ejemplo, las 1,2,4-triazolidin-3,5-dionas 1,4-sustituidas de la fórmula (B'-1) o 1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-dionas 4-sustituidas de la fórmula (B'-2) pueden hacerse reaccionar con los precursores apropiados (A-4) y (A-8) para dar los compuestos de la fórmula (I).

Algunos de los compuestos de la fórmula (B'-1) son conocidos y se encuentran disponibles en el mercado o pueden obtenerse mediante procesos de preparación conocidos en principio (véase también los Ejemplos (B'-1)-1 a (B'-1)-10 en la sección Experimental).

Los compuestos de la fórmula (B'-1) en la cual R_2 y G^2 tienen la definición dada más arriba pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de los correspondientes ésteres hidrazincarboxílicos N-sustituídos de la fórmula (A-9) y los isocianatos de la fórmula (I-10) de acuerdo con el Esquema de Reacción IV (véase por ejemplo en la WO 99/07687 con R = etilo, R_2 = metilo; G^2 = 3-bromobencilo).

Esquema de reacción IV



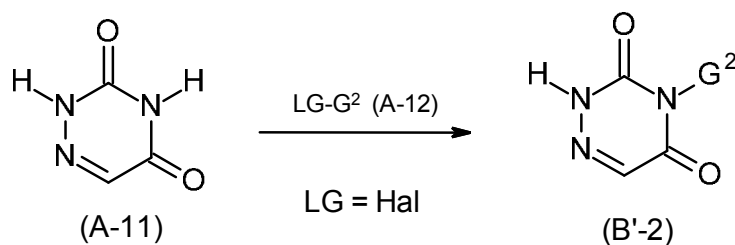
A modo de ejemplo, se cita una selección de las 1,2,4-triazolidin-3,5-dionas de la fórmula (B'-1) para usar de acuerdo con la invención, las cuales se han descrito o se encuentran disponibles en el mercado:

- 1,4-dimetil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona (No. de CAS 34771-26-1; Apichemical (Shanghai)),
- 1-metil-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona (No. de CAS 28538-67-2; Apichemical (Shanghai)),
- 1-metil-4-(1-metiletil)-1,2,4-triazolidin-3,5-diona (No. de CAS 1641986-25-5; véase WO 2014/202505 A1),
- 4-etil-1-metil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona (No. de CAS 1641986-30-2; véase WO 2014/202505 A1),
- 1-metil-4-(2-propen-1-il)-1,2,4-triazolidin-3,5-diona (No. de CAS 801213-17-2; véase WO 99/07687 A1),

- 4-(1,1-dimetiletil)-1-metil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona (No. de CAS 1641986-16-4; véase WO 2014/202505 A1),
- 4-butil-1-metil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona (No. de CAS 10270-05-0; véase W. S. Jr. Wadsworth, W. D. Emmons, *J. Org. Chem.* **1967**, 32(5), 1279-85),
- 1-metil-4-fenil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona (No. de CAS 28538-67-2, Apichemical (Shanghai)),
- 4-[(3-bromofenil)metil]-1-metil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona (No. de CAS 220464-61-9; véase WO 99/07687 A1).

Los compuestos de la fórmula (B'-2) en la cual G² tiene la definición dada más arriba pueden obtenerse, por ejemplo, de la 1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diona disponible en el mercado de la fórmula (A-11) y los compuestos de la fórmula (A-12) en los cuales LG es un grupo LG saliente nucleofúgico posiblemente generado *in situ* (por e., halógeno), de acuerdo con el Esquema de Reacción V (véase J. S. D. Kumar et al., *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 125-134; véase también los Ejemplos (B'-2)-1 y (B'-2)-2 en la sección Experimental).

Esquema de reacción V



A modo de ejemplo, se cita una selección de las 1,2,4-triazolidin-3,5(2*H*,4*H*)-dionas de la fórmula (B'-2), las cuales se han descrito o se encuentran disponibles en el mercado:

- 4-metil-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diona (No. de CAS 1627-30-1; AK Scientific)
- 4-etil-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diona (No. de CAS 1627-31-1; Apichemical (Shanghai)),
- 4-(2-propen-1-il)-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diona (No. de CAS 79944-17-5; Apichemical (Shanghai)),
- 4-(2-propin-1-il)-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diona (No. de CAS 79944-18-6; véase EP 33163 A2),
- 4-butil-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diona (No. de CAS 61958-55-1; Apichemical (Shanghai)),
- 4-(2-fluoroetil)-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diona (No. de CAS 1351411-61-4 ; FCH Group Reagents for Synthesis),
- 4-(fenilmetil)-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diona (No. de CAS 5579-47-5; Shanghai Chemhere)
- 4-[(4-clorofenil)metil]-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diona (No. de CAS 1207441-70-0; Hong Kong Chemhere).

Los compuestos de la fórmula (I) pueden prepararse de manera análoga a los métodos conocidos de la bibliografía, mediante la reacción de los haluros de la fórmula (A-4) (por ej., LG = Br) o (A-8) (por ej., LG = Br) con los compuestos heterocíclicos de la fórmula (B'-1) o (B'-2).

La reacción preferentemente tiene lugar a través de la catálisis o la mediación con metales de transición. Numerosos grupos de condiciones de reacción ilustrativas para la reacción de los bromuros de arilo con triazolinonas se conocen en la bibliografía, por ejemplo, en la WO 2013/062027 A1 y WO 2015/035059 A1.

Se da preferencia al uso de cobre o sales de cobre, por ejemplo yoduro de cobre(I), óxido de cobre(I) o triflato de cobre(I) como catalizador, con frecuencia en presencia de un ligando, por ejemplo los ligandos diamina tales como *N,N'*-dimetiletilendiamina o *trans-N,N'*-dimetil-1,2-ciclohexandiamina (véase, por ejemplo, WO 2013/062027 A1). Como alternativa, es posible usar 1,3-dicetonas, por ejemplo 2,4-pentandiona, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandiona o dibenzoilmetano, aminoácidos tales como, por ejemplo, L-prolina o glicina (véase WO 2015/035059 A1), u otros compuestos tales como 8-hidroxiquinolina o bipyridina. En general, la reacción se realiza en presencia de una base, con frecuencia bases de carbonato o fosfato, por ejemplo carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio o fosfato de potasio, en solventes adecuados, por ejemplo dioxano, tolueno, dimetilsulfóxido o *N,N*-dimetilformamida. Además es posible usar otros aditivos, por ejemplo yoduro de potasio, fluoruro de cesio u otras sales.

Alternativamente, es posible realizar reacciones de esta clase bajo catalizadores de paladio en analogía con los métodos de la bibliografía, por ejemplo, con el uso de catalizadores a base de paladio, por ejemplo acetato de paladio, tetrakis(trifenilfosfin)paladio, cloruro de bis(trifenilfosfin)paladio(II), tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0) en presencia de ligandos, por ejemplo 2,2'-bis(difenilfosfin)-1,1'-binaftil (BINAP), 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfin)xanteno, 1,1'-bis(difenilfosfin)ferroceno, y bases, por ejemplo carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio o fosfato de potasio, en solventes adecuados, por ejemplo dioxano, tolueno, dimetil sulfóxido o *N,N*-dimetilformamida.

Las condiciones de reacción ilustrativas pueden encontrarse en la bibliografía, por ejemplo en la WO 2005/085226 y WO 2006/067139 A1. El uso de fuentes de paladio(0), por ejemplo tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0), en combinación con ligandos tales como 5-(di-*ter*-butilfosfin)-1,3,5-trifenil-1-*H*-[1,4]bipirazol para el acoplamiento entre los haluros de arilo y amidas, preferentemente tiene lugar en solventes tales como éteres, por ej., dimetoxietano, y alcoholes tales como alcohol *ter*-butílico o alcohol *ter*-amílico, y se describe, por ejemplo, en US 20070244178

A1, T. Ikawa, *et al. J. Amer. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13001-13007, y A. J. Rosenberg, *et al. Org. Lett.* **2012**, 14, 1764-1767.

Los compuestos de la fórmula (I) pueden prepararse también de manera análoga a los métodos conocidos de la bibliografía, mediante la reacción de los ácidos borónicos de la fórmula (A-4 o A-8 en las cuales LG es B(OH)₂) con los compuestos heterocíclicos de la fórmula (B'-1) o (B'-2).

En general, las reacciones tienen lugar con catálisis o mediación mediante sales de cobre(II), por ejemplo acetato de cobre(II), triflato de cobre(II), o bien mediante sales de cobre(I), por ejemplo cloruro de cobre(I), acetato de cobre(I), bajo atmósfera de aire u oxígeno, con frecuencia en condiciones de deshidratación (por ejemplo con tamiz molecular).

Las bases usadas son, por ejemplo, trietilamina, *N*-etildiisopropilamina, piridina, 2,6-lutidina, *N*-metilmorfolina o 1,8-diazabicycloundec-7-eno en solventes adecuados, por ejemplo diclorometano, dicloroetano, metanol, *N,N*-dimetilformamida, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, acetato de etilo o tolueno. La bibliografía describe numerosos ejemplos, incluso en Q. Tan Darlene, *et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, 108 (17), 6781-6786, en WO 2005/85226 o en WO 2008/62905 A2. Las revisiones exhaustivas pueden encontrarse, por ejemplo, en J. X. Qiao, P. Y. S. Lam *Synthesis* **2011**, 6, 829-856 o en R. Sanjeeva, T.-S. Wu *Tetrahedron* **2012**, 68, 7735-7754.

En lugar del ácido borónico, también es posible usar otros compuestos boro, por ejemplo trifluoroborato de potasio, ésteres borónicos, etc., o bien otros compuestos organometálicos por ejemplo estananos, silanos o bismutanos.

Los enantiómeros también pueden obtenerse a partir del racemato, por ejemplo, mediante la separación preparativa por medio de HPLC quiral.

Isómeros

Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes, los compuestos de la fórmula (I)

pueden tomar opcionalmente la forma de los isómeros geométricos y/u ópticamente activos o las correspondientes mezclas isoméricas en composiciones diferentes. Estos estereoisómeros son, por ejemplo, enantiómeros, diasterómeros, atropisómeros o isómeros geométricos. La invención, por lo tanto, abarca los estereoisómeros puros y cualquier mezcla deseada de estos isómeros.

Métodos y usos

La invención se refiere también a métodos para controlar las plagas animales, en los cuales los compuestos de la fórmula (I) se dejan actuar sobre las plagas animales y/o sobre su hábitat. El control de las plagas animales se lleva a cabo preferentemente en la agricultura y la silvicultura. Esto preferentemente excluye métodos para el tratamiento quirúrgico y terapéutico del cuerpo humano o animal y los métodos de diagnóstico llevados a cabo en el cuerpo humano o animal.

La invención se refiere, además, al uso de los compuestos de la fórmula (I) como plaguicidas, especialmente como agentes para protección de cultivos.

En el contexto de la presente solicitud, el término "plaguicida" también abarca el término "agente para protección de cultivos".

Los compuestos de la fórmula (I), dada la buena tolerancia de la planta, la toxicidad homeotérmica favorable y buena compatibilidad con el medio ambiente, son adecuados para proteger las plantas y los órganos de la planta contra los factores de estrés biótico y abiótico, para aumentar los rendimientos de las cosechas, para mejorar la calidad del material cosechado y para controlar las plagas animales, especialmente los insectos, arácnidos, termitas, nematodos y moluscos, que se encuentran en la agricultura, en horticultura, en la reproducción animal, en cultivos acuáticos, en bosques, en jardines, en lugares de esparcimiento, en la protección de productos almacenados y de materiales y en el sector de higiene. Pueden usarse preferentemente como plaguicidas. Son activos contra especies normalmente sensibles y resistentes y también contra todas las etapas o contra etapas específicas del desarrollo. Las plagas mencionadas con anterioridad incluyen:

las plagas del filo de Artrópodos, especialmente de la clase de los arácnidos, por ej., *Acarus* spp., por ej., *Acarus siro*, *Aceria kuko*, *Aceria sheldoni*, *Aculops* spp., *Aculus* spp., por ej., *Aculus fockeui*, *Aculus schlechtendali*, *Amblyomma* spp., *Amphitetranychus viennensis*, *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., por ej., *Brevipalpus phoenicis*, *Bryobia graminum*, *Bryobia praetiosa*, *Centruroides* spp., *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Dermatophagoides pteronyssinus*, *Dermatophagoides farinae*, *Dermacentor* spp., *Eotetranychus* spp., por ej., *Eotetranychus hicoriae*, *Epitrimerus pyri*, *Eutetranychus* spp., por ej., *Eutetranychus banksi*, *Eriophyes* spp., por ej., *Eriophyes pyri*, *Glycyphagus domesticus*, *Halotydeus destructor*, *Hemitarsonemus* spp., por ej., *Hemitarsonemus latus* (=Polyphagotarsonemus latus), *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Latrodectus* spp., *Loxosceles* spp., *Neutrombicula autumnalis*, *Nuphessa* spp., *Oligonychus* spp., por ej., *Oligonychus coniferarum*, *Oligonychus ilicis*, *Oligonychus indicus*, *Oligonychus mangiferus*, *Oligonychus pratensis*, *Oligonychus punicae*, *Oligonychus yothersi*, *Ornithodorus* spp., *Ornithonyssus* spp., *Panonychus* spp., por ej., *Panonychus citri* (=Metatetranychus citri), *Panonychus ulmi* (=Metatetranychus ulmi), *Phyllocoptruta oleivora*, *Platytetranychus multidigituli*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Scorpio maurus*, *Steneotarsonemus* spp., *Steneotarsonemus spinki*, *Tarsonemus* spp., por ej., *Tarsonemus confusus*, *Tarsonemus pallidus*, *Tetranychus* spp., por ej., *Tetranychus canadensis*, *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus turkestani*, *Tetranychus urticae*, *Trombicula alfreddugesi*, *Vaejovis* spp., *Vasates lycopersici*,

de la clase de las Chilópodos, por ej., *Geophilus* spp., *Scutigera* spp.;

del orden o de la clase de las Collembola, por ej., *Onychiurus armatus*; *Sminthurus viridis*;

de la clase de las Diplopoda, por ej., *Blaniulus guttulatus*;

de la clase de las Insecta, por ej., del orden de las Blatódeas, por ej., *Blattella asahinai*, *Blattella germanica*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta*

spp., *Periplaneta* spp., por ej., *Periplaneta americana*, *Periplaneta australasiae*, *Supella longipalpa*;

del orden de las Coleópteras, por ej., *Acalymma vittatum*, *Acanthoscelides obtectus*, *Adoretus* spp., *Agelastica alni*, *Agriotes* spp., por ej., *Agriotes linneatus*, *Agriotes mancus*, *Alphitobius diaperinus*, *Amphimallon solstitialis*, *Anobium punctatum*, *Anoplophora* spp., *Anthonomus* spp., por ej., *Anthonomus grandis*, *Anthrenus* spp., *Apion* spp., *Apogonia* spp., *Atomaria* spp., por ej., *Atomaria linearis*, *Attagenus* spp., *Baris caerulescens*, *Bruchidius obtectus*, *Bruchus* spp., por ej., *Bruchus pisorum*, *Bruchus rufimanus*, *Cassida* spp., *Cerotoma trifurcata*, *Ceutorrhynchus* spp., por ej., *Ceutorrhynchus assimilis*, *Ceutorrhynchus quadridens*, *Ceutorrhynchus rapae*, *Chaetocnema* spp., por ej., *Chaetocnema confinis*, *Chaetocnema denticulata*, *Chaetocnema ectypa*, *Cleonus mendicus*, *Conoderus* spp., *Cosmopolites* spp., por ej., *Cosmopolites sordidus*, *Costelytra zealandica*, *Ctenicera* spp., *Curculio* spp., por ej., *Curculio caryae*, *Curculio caryatrypes*, *Curculio obtusus*, *Curculio sayi*, *Cryptolestes ferrugineus*, *Cryptolestes pusillus*, *Cryptorhynchus lapathi*, *Cryptorhynchus mangiferae*, *Cylindrocopturus* spp., *Cylindrocopturus adspersus*, *Cylindrocopturus furnissi*, *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., por ej., *Diabrotica balteata*, *Diabrotica barberi*, *Diabrotica undecimpunctata howardi*, *Diabrotica undecimpunctata undecimpunctata*, *Diabrotica virgifera virgifera*, *Diabrotica virgifera zea*, *Dichocrocis* spp., *Dicladispa armigera*, *Diloboderus* spp., *Epilachna* spp., por ej., *Epilachna borealis*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix* spp., por ej., *Epitrix cucumeris*, *Epitrix fuscula*, *Epitrix hirtipennis*, *Epitrix subcrinita*, *Epitrix tuberis*, *Faustinus* spp., *Gibbium psylloides*, *Gnathocerus cornutus*, *Hellula undalis*, *Heteronychus arator*, *Heteronyx* spp., *Hylamorpha elegans*, *Hylotrupes bajulus*, *Hypera postica*, *Hypomeces squamosus*, *Hypothenemus* spp., por ej., *Hypothenemus hampei*, *Hypothenemus obscurus*, *Hypothenemus pubescens*, *Lachnosterna consanguinea*, *Lasioderma serricorne*, *Latheticus oryzae*, *Lathridius* spp., *Lema* spp., *Leptinotarsa decemlineata*, *Leucoptera* spp., por ej., *Leucoptera coffeella*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Lixus* spp., *Luperomopha xanthodera*, *Luperodes* spp., *Lyctus* spp.,

Megascelis spp., *Melanotus* spp., por ej., *Melanotus longulus oregonensis*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha* spp., por ej., *Melolontha melolontha*, *Migdolus* spp., *Monochamus* spp., *Naupactus xanthographus*, *Necrobia* spp., *Niptus hololeucus*, *Oryctes rhinoceros*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Oryzaphagus oryzae*, *Otiorhynchus* spp., por ej., *Otiorhynchus cribricollis*, *Otiorhynchus ligustici*, *Otiorhynchus ovatus*, *Otiorhynchus rugosostriatus*, *Otiorhynchus sulcatus*, *Oxycetonia jucunda*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllophaga* spp., *Phyllophaga helleri*, *Phyllotreta* spp., por ej., *Phyllotreta armoraciae*, *Phyllotreta pusilla*, *Phyllotreta ramosa*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Premnotrypes* spp., *Prostephanus truncatus*, *Psylliodes* spp., por ej., *Psylliodes affinis*, *Psylliodes chrysocephala*, *Psylliodes punctulata*, *Ptinus* spp., *Rhizobius ventralis*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus* spp., por ej., *Sitophilus granarius*, *Sitophilus linearis*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Sphenophorus* spp., *Stegobium paniceum*, *Sternechus* spp., por ej., *Sternechus paludatus*, *Symphyletes* spp., *Tanymecus* spp., por ej., *Tanymecus dilaticollis*, *Tanymecus indicus*, *Tanymecus palliatus*, *Tenebrio molitor*, *Tenebrioides mauretanicus*, *Tribolium* spp., por ej., *Tribolium audax*, *Tribolium castaneum*, *Tribolium confusum*, *Trogoderma* spp., *Tychius* spp., *Xylotrechus* spp., *Zabrus* spp., por ej., *Zabrus tenebrioides*;

del orden de las dípteras, por ej., *Aedes* spp., por ej., *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes sticticus*, *Aedes vexans*, *Agromyza* spp., por ej., *Agromyza frontella*, *Agromyza parvicornis*, *Anastrepha* spp., *Anopheles* spp., por ej., *Anopheles quadrimaculatus*, *Anopheles gambiae*, *Asphondylia* spp., *Bactrocera* spp., por ej., *Bactrocera cucurbitae*, *Bactrocera dorsalis*, *Bactrocera oleae*, *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Calliphora vicina*, *Ceratitis capitata*, *Chironomus* spp., *Chrysomya* spp., *Chrysops* spp., *Chrysosona pluvialis*, *Cochliomya* spp., *Contarinia* spp., por ej., *Contarinia johnsoni*, *Contarinia nasturtii*, *Contarinia pyrivora*, *Contarinia schulzi*, *Contarinia sorghicola*, *Contarinia tritici*, *Cordylobia anthropophaga*, *Cricotopus sylvestris*, *Culex* spp., por ej., *Culex pipiens*, *Culex quinquefasciatus*, *Culicoides* spp., *Culiseta* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus oleae*, *Dasineura* spp., por ej., *Dasineura brassicae*, *Delia* spp., por ej., *Delia*

antiqua, *Delia coarctata*, *Delia florilega*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Dermatobia hominis*, *Drosophila* spp., por ej., *Drosophila melanogaster*, *Drosophila suzukii*, *Echinocnemus* spp., *Fannia* spp., *Gasterophilus* spp., *Glossina* spp., *Haematopota* spp., *Hydrellia* spp., *Hydrellia griseola*, *Hylemya* spp., *Hippobosca* spp., *Hypoderma* spp., *Liriomyza* spp., por ej., *Liriomyza brassicae*, *Liriomyza huidobrensis*, *Liriomyza sativae*, *Lucilia* spp., por ej., *Lucilia cuprina*, *Lutzomyia* spp., *Mansonia* spp., *Musca* spp., por ej., *Musca domestica*, *Musca domestica vicina*, *Oestrus* spp., *Oscinella frit*, *Paratanytarsus* spp., *Paralauterborniella subcincta*, *Pegomya* spp., por ej., *Pegomya betae*, *Pegomya hyoscyami*, *Pegomya rubivora*, *Phlebotomus* spp., *Phorbia* spp., *Phormia* spp., *Piophilina casei*, *Prodiptosis* spp., *Psila rosae*, *Rhagoletis* spp., por ej., *Rhagoletis cingulata*, *Rhagoletis completa*, *Rhagoletis fausta*, *Rhagoletis indifferens*, *Rhagoletis mendax*, *Rhagoletis pomonella*, *Sarcophaga* spp., *Simulium* spp., por ej., *Simulium meridionale*, *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tetanops* spp., *Tipula* spp., por ej., *Tipula paludosa*, *Tipula simplex*;

del orden de las Hemípteras por ej., *Acizzia acaciaebaileyanae*, *Acizzia dodonaeae*, *Acizzia uncatoides*, *Acrida turrita*, *Acyrtosiphon* spp., por ej., *Acyrtosiphon pisum*, *Acrogonia* spp., *Aeneolamia* spp., *Agonoscena* spp., *Aleyrodes proletella*, *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus floccosus*, *Allocaridara malayensis*, *Amrasca* spp., por ej., *Amrasca bigutulla*, *Amrasca devastans*, *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., por ej., *Aonidiella aurantii*, *Aonidiella citrina*, *Aonidiella inornata*, *Aphanostigma piri*, *Aphis* spp., por ej., *Aphis citricola*, *Aphis craccivora*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis glycines*, *Aphis gossypii*, *Aphis hederarum*, *Aphis illinoisensis*, *Aphis middletoni*, *Aphis nasturtii*, *Aphis nerii*, *Aphis pomi*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis viburniphila*, *Arboridia apicalis*, *Arytainilla* spp., *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., por ej., *Aspidiotus nerii*, *Atanus* spp., *Aulacorthum solani*, *Bemisia tabaci*, *Blastopsylla occidentalis*, *Boreioglycaspis melaleucarum*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycolus* spp., *Brevicoryne brassicae*, *Cacopsylla* spp., por ej., *Cacopsylla pyricola*, *Calligypona marginata*, *Carneocephala fulgida*, *Ceratovacuna lanigera*, *Cercopidae*, *Ceroplastes* spp., *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis*

tegalensis, Chlorita onukii, Chondracris rosea, Chromaphis juglandicola, Chrysomphalus ficus, Cicadulina mbila, Cocomytilus halli, Coccus spp., por ej., Coccus hesperidum, Coccus longulus, Coccus pseudomagnoliarum, Coccus viridis, Cryptomyzus ribis, Cryptoneossa spp., Ctenarytaina spp., Dalbulus spp., Dialeurodes citri, Diaphorina citri, Diaspis spp., Drosicha spp., Dysaphis spp., por ej., Dysaphis apiifolia, Dysaphis plantaginea, Dysaphis tulipae, Dysmicoccus spp., Empoasca spp., por ej., Empoasca abrupta, Empoasca fabae, Empoasca maligna, Empoasca solana, Empoasca stevensi, Eriosoma spp., por ej., Eriosoma americanum, Eriosoma lanigerum, Eriosoma pyricola, Erythroneura spp., Eucalyptolyma spp., Euphyllura spp., Euscelis bilobatus, Ferrisia spp., Geococcus coffeae, Glycaspis spp., Heteropsylla cubana, Heteropsylla spinulosa, Homalodisca coagulata, Hyalopterus arundinis, Hyalopterus pruni, Icerya spp., por ej., Icerya purchasi, Idiocerus spp., Idioscopus spp., Laodelphax striatellus, Lecanium spp., por ej., Lecanium corni (=Parthenolecanium corni), Lepidosaphes spp., por ej., Lepidosaphes ulmi, Lipaphis erysimi, Lycorma delicatula, Macrosiphum spp., por ej., Macrosiphum euphorbiae, Macrosiphum lili, Macrosiphum rosae, Macrosteles facifrons, Mahanarva spp., Melanaphis sacchari, Metcalfiella spp., Metcalfa pruinosa, Metopolophium dirhodum, Monellia costalis, Monelliopsis pecanis, Myzus spp., por ej., Myzus ascalonicus, Myzus cerasi, Myzus ligustri, Myzus ornatus, Myzus persicae, Myzus nicotianae, Nasonovia ribisnigri, Nephrotettix spp., por ej., Nephrotettix cincticeps, Nephrotettix nigropictus, Nilaparvata lugens, Oncometopia spp., Orthezia praelonga, Oxya chinensis, Pachyipsylla spp., Parabemisia myricae, Paratrioza spp., por ej., Paratrioza cockerelli, Parlatoria spp., Pemphigus spp., por ej., Pemphigus bursarius, Pemphigus populivenae, Peregrinus maidis, Phenacoccus spp., por ej., Phenacoccus madeirensis, Phloeomyzus passerinii, Phorodon humuli, Phylloxera spp., por ej., Phylloxera devastatrix, Phylloxera notabilis, Pinnaspis aspidistrae, Planococcus spp., por ej., Planococcus citri, Prosopidopsylla flava, Protopulvinaria pyriformis, Pseudaulacaspis pentagona, Pseudococcus spp., por ej., Pseudococcus calceolariae, Pseudococcus comstocki, Pseudococcus longispinus, Pseudococcus maritimus, Pseudococcus viburni, Psyllopsis spp., Psylla spp., por ej., Psylla buxi, Psylla mali, Psylla pyri,

Pteromalus spp., *Pyrilla* spp., *Quadraspidiotus* spp., por ej., *Quadraspidiotus juglansregiae*, *Quadraspidiotus ostreaeformis*, *Quadraspidiotus perniciosus*, *Quesada gigas*, *Rastrococcus* spp., *Rhopalosiphum* spp., por ej., *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum oxyacanthae*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum rufiabdominale*, *Saissetia* spp., por ej., *Saissetia coffeae*, *Saissetia miranda*, *Saissetia neglecta*, *Saissetia oleae*, *Scaphoideus titanus*, *Schizaphis graminum*, *Selenaspidus articulatus*, *Sitobion avenae*, *Sogata* spp., *Sogatella furcifera*, *Sogatodes* spp., *Stictocephala festina*, *Siphoninus phillyreae*, *Tenalaphara malayensis*, *Tetragonocephala* spp., *Tinocallis caryaefoliae*, *Tomaspis* spp., *Toxoptera* spp., por ej., *Toxoptera aurantii*, *Toxoptera citricidus*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Trioza* spp., por ej., *Trioza diospyri*, *Typhlocyba* spp., *Unaspis* spp., *Viteus vitifolii*, *Zygina* spp.;

del suborden de las Heterópteras, por ej., *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Boisea* spp., *Blissus* spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., por ej., *Cimex adjunctus*, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Cimex pilosellus*, *Collaria* spp., *Creontiades dilutus*, *Dasynus piperis*, *Dichelops furcatus*, *Diconocoris hewetti*, *Dysdercus* spp., *Euschistus* spp., por ej., *Euschistus heros*, *Euschistus servus*, *Euschistus tristigma*, *Euschistus variolarius*, *Eurygaster* spp., *Halyomorpha halys*, *Heliopeltis* spp., *Horcias nobilellus*, *Leptocoris* spp., *Leptocoris varicornis*, *Leptoglossus occidentalis*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygocoris* spp., por ej., *Lygocoris pabulinus*, *Lygus* spp., por ej., *Lygus elisus*, *Lygus hesperus*, *Lygus lineolaris*, *Macropes excavatus*, *Monalonion atratum*, *Nezara* spp., por ej., *Nezara viridula*, *Oebalus* spp., *Piesma quadrata*, *Piezodorus* spp., por ej., *Piezodorus guildinii*, *Psallus* spp., *Pseudacysta perseae*, *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scaptocoris castanea*, *Scotinophora* spp., *Stephanitis nashi*, *Tibraca* spp., *Triatoma* spp.;

del orden de las Himenópteras por ej., *Acromyrmex* spp., *Athalia* spp., por ej., *Athalia rosae*, *Atta* spp., *Diprion* spp., por ej., *Diprion similis*, *Hoplocampa* spp., por ej., *Hoplocampa cookei*, *Hoplocampa testudinea*, *Lasius* spp., *Linepithema*

humile, *Monomorium pharaonis*, *Sirex* spp., *Solenopsis invicta*, *Tapinoma* spp., *Urocerus* spp., *Vespa* spp., por ej., *Vespa crabro*, *Xeris* spp.;

del orden de las Isópodos, por ej., *Armadillidium vulgare*, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*;

del orden de las Isópteras por ej., *Coptotermes* spp., por ej., *Coptotermes formosanus*, *Cornitermes cumulans*, *Cryptotermes* spp., *Incisitermes* spp., *Microtermes obesi*, *Odontotermes* spp., *Reticulitermes* spp., por ej., *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes hesperus*;

del oden de las Lepidópteras por ej., *Achroia grisella*, *Acronicta major*, *Adoxophyes* spp., por ej., *Adoxophyes orana*, *Aedia leucomelas*, *Agrotis* spp., por ej., *Agrotis segetum*, *Agrotis ipsilon*, *Alabama* spp., por ej., *Alabama argillacea*, *Amyelois transitella*, *Anarsia* spp., *Anticarsia* spp., por ej., *Anticarsia gemmatilis*, *Argyroplote* spp., *Barathra brassicae*, *Borbo cinnara*, *Bucculatrix thurberiella*, *Bupalus piniarius*, *Busseola* spp., *Cacoecia* spp., *Caloptilia theivora*, *Capua reticulana*, *Carpocapsa pomonella*, *Carposina niponensis*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo* spp., por ej., *Chilo plejadellus*, *Chilo suppressalis*, *Choristoneura* spp., *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocerus* spp., *Cnaphalocrocis medinalis*, *Cnephasia* spp., *Conopomorpha* spp., *Conotrachelus* spp., *Copitarsia* spp., *Cydia* spp., por ej., *Cydia nigricana*, *Cydia pomonella*, *Dalaca noctuoides*, *Diaphania* spp., *Diatraea saccharalis*, *Earias* spp., *Ecdytolopha aurantium*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eldana saccharina*, *Ephestia* spp., por ej., *Ephestia elutella*, *Ephestia kuehniella*, *Epinotia* spp., *Epiphyas postvittana*, *Etiella* spp., *Eulia* spp., *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis* spp., por ej., *Euproctis chrysorrhoea*, *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Galleria mellonella*, *Gracillaria* spp., *Grapholitha* spp., por ej., *Grapholita molesta*, *Grapholita prunivora*, *Hedylepta* spp., *Helicoverpa* spp., por ej., *Helicoverpa armigera*, *Helicoverpa zea*, *Heliothis* spp., por ej., *Heliothis virescens*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Homoeosoma* spp., *Homona* spp., *Hyponomeuta padella*, *Kakivoria flavofasciata*, *Laphygma* spp., *Leucinodes orbonalis*, *Leucoptera* spp., por ej., *Leucoptera coffeella*, *Lithocolletis* spp., por ej., *Lithocolletis*

blancardella, *Lithophane antennata*, *Lobesia* spp., por ej., *Lobesia botrana*, *Loxagrotis albicosta*, *Lymantria* spp., por ej., *Lymantria dispar*, *Lyonetia* spp., por ej., *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Maruca testulalis*, *Mamestra brassicae*, *Melanitis leda*, *Mocis* spp., *Monopis obviella*, *Mythimna separata*, *Nemapogon cloacellus*, *Nymphula* spp., *Oiketicus* spp., *Oria* spp., *Orthaga* spp., *Ostrinia* spp., por ej., *Ostrinia nubilalis*, *Oulema melanopus*, *Oulema oryzae*, *Panolis flammea*, *Parnara* spp., *Pectinophora* spp., por ej., *Pectinophora gossypiella*, *Perileucoptera* spp., *Phthorimaea* spp., por ej., *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Phyllonorycter* spp., por ej., *Phyllonorycter blancardella*, *Phyllonorycter crataegella*, *Pieris* spp., por ej., *Pieris rapae*, *Platynota stultana*, *Plodia interpunctella*, *Plusia* spp., *Plutella xylostella* (= *Plutella maculipennis*), *Prays* spp., *Prodenia* spp., *Protoparce* spp., *Pseudaletia* spp., por ej., *Pseudaletia unipuncta*, *Pseudoplusia includens*, *Pyrausta nubilalis*, *Rachiplusia* nu, *Schoenobius* spp., por ej., *Schoenobius bipunctifer*, *Scirpophaga* spp., por ej., *Scirpophaga innotata*, *Scotia segetum*, *Sesamia* spp., por ej., *Sesamia inferens*, *Sparganothis* spp., *Spodoptera* spp., por ej., *Spodoptera eradiana*, *Spodoptera exigua*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera praefica*, *Stathmopoda* spp., *Stomopteryx subsecivella*, *Synanthedon* spp., *Tecia solanivora*, *Thermesia gemmatilis*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*, *Tortrix* spp., *Trichophaga tapetzella*, *Trichoplusia* spp., por ej., *Trichoplusia ni*, *Tryporyza incertulas*, *Tuta absoluta*, *Virachola* spp.;

del orden de las Ortópteras o Saltatorias, por ej., *Acheta domesticus*, *Dichroplus* spp., *Gryllotalpa* spp., por ej., *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Hieroglyphus* spp., *Locusta* spp., por ej., *Locusta migratoria*, *Melanoplus* spp., por ej., *Melanoplus devastator*, *Paratlanticus ussuriensis*, *Schistocerca gregaria*;

del orden de las Ftirápteras, por ej., *Damalinia* spp., *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phylloxera vastatrix*, *Phthirus pubis*, *Trichodectes* spp.;

del orden de las Psocópteras, por ej., *Lepinotus* spp., *Liposcelis* spp.;

del orden de las Sifonápteras, por ej., *Ceratophyllus* spp., *Ctenocephalides* spp., por ej., *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*;

del orden de las tisanópteras por ej., *Anaphothrips obscurus*, *Baliothrips biformis*, *Drepanothrips reuteri*, *Enneothrips flavens*, *Frankliniella* spp., por ej., *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella schultzei*, *Frankliniella tritici*, *Frankliniella vaccinii*, *Frankliniella williamsi*, *Heliothrips* spp., *Hercinothrips femoralis*, *Rhipiphorothrips cruentatus*, *Scirtothrips* spp., *Taeniothrips cardamomi*, *Thrips* spp., por ej., *Thrips palmi*, *Thrips tabaci*;

del orden de las Zygentoma (= Thysanura), por ej., *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*, *Thermobia domestica*;

de la clase de las Symphyla, por ejemplo *Scutigera* spp., por ejemplo *Scutigera immaculata*;

Plagas del filo de los Moluscos, especialmente de la clase de los bivalbos, por ejemplo *Dreissena* spp.;

y de la clase de las Gastrópodos, por ej., *Arion* spp., por ejemplo *Arion ater rufus*, *Biomphalaria* spp., *Bulinus* spp., *Deroceras* spp., por ejemplo *Deroceras laeve*, *Galba* spp., *Lymnaea* spp., *Oncomelania* spp., *Pomacea* spp., *Succinea* spp.;

parásitos animales y humanos de los filos de Plathelminths y Nemátodos, por ej., *Aelurostrongylus* spp., *Amidostomum* spp., *Ancylostoma* spp., *Angiostrongylus* spp., *Anisakis* spp., *Anoplocephala* spp., *Ascaris* spp., *Ascaridia* spp., *Baylisascaris* spp., *Brugia* spp., *Bunostomum* spp., *Capillaria* spp., *Chabertia* spp., *Clonorchis* spp., *Cooperia* spp., *Crenosoma* spp., *Cyathostoma* spp., *Dicrocoelium* spp., *Dictyocaulus* spp., *Diphyllbothrium* spp., *Dipylidium* spp., *Dirofilaria* spp., *Dracunculus* spp., *Echinococcus* spp., *Echinostoma* spp., *Enterobius* spp., *Eucoleus* spp., *Fasciola* spp., *Fascioloides* spp., *Fasciolopsis* spp., *Filaroides* spp., *Gongylonema* spp., *Gyrodactylus* spp., *Habronema* spp., *Haemonchus* spp.,

Heligmosomoides spp., *Heterakis* spp., *Hymenolepis* spp., *Hyostrongylus* spp., *Litomosoides* spp., *Loa* spp., *Metastrongylus* spp., *Metorchis* spp., *Mesocestoides* spp., *Moniezia* spp., *Muellerius* spp., *Necator* spp., *Nematodirus* spp., *Nippostrongylus* spp., *Oesophagostomum* spp., *Ollulanus* spp., *Onchocerca* spp., *Opisthorchis* spp., *Oslerus* spp., *Ostertagia* spp., *Oxyuris* spp., *Paracapillaria* spp., *Parafilaria* spp., *Paragonimus* spp., *Paramphistomum* spp., *Paranoplocephala* spp., *Parascaris* spp., *Passalurus* spp., *Protostrongylus* spp., *Schistosoma* spp., *Setaria* spp., *Spirocerca* spp., *Stephanofilaria* spp., *Stephanurus* spp., *Strongyloides* spp., *Strongylus* spp., *Syngamus* spp., *Taenia* spp., *Teladorsagia* spp., *Thelazia* spp., *Toxascaris* spp., *Toxocara* spp., *Trichinella* spp., *Trichobilharzia* spp., *Trichostrongylus* spp., *Trichuris* spp., *Uncinaria* spp., *Wuchereria* spp.;

plagas de las plantas del filo de los Nematodos, es decir nematodos fitoparasitarios, especialmente *Aglenchus* spp., por ej., *Aglenchus agricola*, *Anguina* spp., por ej., *Anguina tritici*, *Aphelenchoides* spp., por ej., *Aphelenchoides arachidis*, *Aphelenchoides fragariae*, *Belonolaimus* spp., por ej., *Belonolaimus gracilis*, *Belonolaimus longicaudatus*, *Belonolaimus nortoni*, *Bursaphelenchus* spp., por ej., *Bursaphelenchus cocophilus*, *Bursaphelenchus eremus*, *Bursaphelenchus xylophilus*, *Cacopaurus* spp., por ej., *Cacopaurus pestis*, *Criconemella* spp., por ej., *Criconemella curvata*, *Criconemella onoensis*, *Criconemella ornata*, *Criconemella rusium*, *Criconemella xenoplax* (= *Mesocriconema xenoplax*), *Criconemoides* spp., por ej., *Criconemoides ferniae*, *Criconemoides onoense*, *Criconemoides ornatum*, *Ditylenchus* spp., por ej., *Ditylenchus dipsaci*, *Dolichodorus* spp., *Globodera* spp., por ej., *Globodera pallida*, *Globodera rostochiensis*, *Helicotylenchus* spp., por ej., *Helicotylenchus dihystra*, *Hemicriconemoides* spp., *Hemicycliophora* spp., *Heterodera* spp., por ej., *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Hoplolaimus* spp., *Longidorus* spp., por ej., *Longidorus africanus*, *Meloidogyne* spp., por ej., *Meloidogyne chitwoodi*, *Meloidogyne fallax*, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloinema* spp., *Nacobbus* spp., *Neotylenchus* spp., *Paraphelenchus* spp., *Paratrichodorus* spp., por ej., *Paratrichodorus minor*, *Pratylenchus* spp., por ej., *Pratylenchus penetrans*,

Pseudohalenchus spp., *Psilenchus* spp., *Punctodera* spp., *Quinisulcius* spp., *Radopholus* spp., por ej., *Radopholus citrophilus*, *Radopholus similis*, *Rotylenchulus* spp., *Rotylenchus* spp., *Scutellonema* spp., *Subanguina* spp., *Trichodorus* spp., por ej., *Trichodorus obtusus*, *Trichodorus primitivus*, *Tylenchorhynchus* spp., por ej., *Tylenchorhynchus annulatus*, *Tylenchulus* spp., por ej., *Tylenchulus semipenetrans*, *Xiphinema* spp., por ej., *Xiphinema index*.

Además, es posible controlar, a partir del sub-reino de los Protozoarios, el orden de los Coccidios, por ejemplo *Eimeria* spp.

Los compuestos de la fórmula (I) pueden, según sea el caso, en ciertas concentraciones o tasas de aplicación, también usarse como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes para mejorar las propiedades de las plantas, como microbicidas o gametocidas, por ejemplo como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, virucidas (incluso agentes contra los viroides) o como agentes contra MLO (organismos similares al micoplasma) y RLO (organismos similares a rickettsia). Éstos pueden, según sea el caso, usarse como intermediarios o precursores para la síntesis de otros principios activos.

Formulaciones

La presente invención se refiere, además, a las formulaciones y las formas de uso preparadas a partir de éstas como plaguicidas, por ejemplo, soluciones para empear, sumergir y rociar, que comprenden por lo menos un compuesto de la fórmula (I). Opcionalmente, las formas de uso comprenden plaguicidas y/o adyuvantes adicionales que mejoran la acción, tales como penetrantes, por, ej., aceites vegetales, por ejemplo, aceite de colza, aceite de girasol, aceites minerales, por ejemplo, aceites de parafina, ésteres de alquilo de ácidos grasos vegetales, por ejemplo éster metílico del aceite de colza o éster metílico del aceite de soja, o alcoxilatos de alcohol y/o diluyentes, por ejemplo alquilsiloxanos y/o sales, por ejemplo sales de amonio o fosfonio orgánicas o inorgánicas, por ejemplo sulfato de amonio o fosfato ácido de diamonio y/o promotores de retención, por ejemplo dioctil sulfosucinato o polímeros hidroxipropilguar y/o humectantes, por ejemplo

glicerol y/o fertilizantes, por ejemplo fertilizantes que contienen amonio, potasio o fósforo.

Las formulaciones habituales son, por ejemplo, líquidos solubles en agua (SL), concentrados en emulsión (EC), emulsiones en agua (EW), concentrados en suspensión (SC, SE, FS, OD), gránulos dispersables en agua (WG), gránulos (GR) y concentrados en cápsulas (CS); Estos tipos de formulación y otras posibles se describen, por ejemplo, en Crop Life International and in Pesticide Specifications, Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides, FAO Plant Production and Protection Papers – 173, preparado por las FAO/WHO Joint Meeting on Pesticide Specifications, 2004, ISBN: 9251048576. Las formulaciones, además de uno o más compuestos de la fórmula (I), opcionalmente comprenden, además, ingredientes agroquímicamente activos.

Se da preferencia a las formulaciones o a las formas de uso que comprenden auxiliares, por ejemplo, diluyentes, disolventes, promotores de espontaneidad, portadores, emulsionantes, dispersantes, agentes para la protección de escarcha, biocidas, espesantes y/o auxiliares adicionales, por ejemplo adyuvantes. Un adyuvante en este contexto es un componente que mejora el efecto biocida de la formulación, sin que el componente mismo tenga ningún efecto biológico. Los ejemplos de adyuvantes son agentes que promueven la retención, la dispersión, la unión a la superficie de la hoja o la penetración.

Estas formulaciones se preparan de un modo conocido, por ej., mediante el mezclado de los compuestos de la fórmula (I) con auxiliares por ejemplo, diluyentes, solventes y/o portadores sólidos y/u otros auxiliares, por ejemplo, tensioactivos. Las formulaciones se producen indistintamente en las plantas adecuadas o bien antes o durante la aplicación.

Los auxiliares usados pueden ser sustancias adecuadas para impartir propiedades especiales, tales como ciertas propiedades físicas, técnicas y/o biológicas, a la formulación de los compuestos de la fórmula (I), o a las formas de uso preparadas

a partir de estas formulaciones (por ejemplo, plaguicidas listos para usar tales como soluciones para rociar o productos para revestir la semilla).

Los extendedores adecuados son, por ejemplo, agua, líquidos químicos orgánicos polares y no polares, por ejemplo, de las clases de hidrocarburos aromáticos y no aromáticos (tales como parafinas, alquilbencenos, alquilnaftalenos, clorobencenos), los alcoholes y los polioles (que pueden si es apropiado estar también sustituidos, eterificados y/o esterificados), las cetonas (tales como acetona, ciclohexanona), los ésteres (que incluyen grasas y aceites) y los (poli)éteres, las aminas simples y sustituidas, las amidas, las lactamas (tales como N-alquilpirrolidonas) y lactonas, las sulfonas y los sulfóxidos (tales como dimetil sulfóxido).

Si el extendedor utilizado es agua, también es posible usar por ejemplo, disolventes orgánicos disolventes auxiliares. Los disolventes líquidos útiles son esencialmente: aromáticos tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de aceite mineral, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol y sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares tales como dimetilformamida y dimetil sulfóxido, y agua.

En principio es posible usar todos los disolventes adecuados. Los ejemplos de disolventes adecuados son hidrocarburos aromáticos tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados tales como clorobenceno, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano, parafinas, fracciones de aceite mineral, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, butanol o glicol y sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares tales como dimetil sulfóxido y también agua.

En principio es posible usar todos los portadores adecuados. Los portadores útiles incluyen especialmente: por ejemplo sales de amonio y minerales naturales molidos tales como caolinas, talco, tiza, cuarzo, atapulgita, montmorolinita o tierra diatomácea, y minerales sintéticos molidos tales como sílice finamente dividido, alúmina y silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras y/o fertilizantes sólidos. Es posible del mismo modo usar mezclas de dichos portadores. Los portadores útiles para los gránulos incluyen: por ejemplo rocas naturales trituradas y fraccionadas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita y gránulos sintéticos o harinas inorgánicas u orgánicas, y también gránulos de material orgánico tal como aserrín, papel, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco.

También es posible usar diluyentes gaseosos licuados o disolventes. Son especialmente adecuados aquellos diluyentes o portadores que son gaseosos a temperatura estándar y a presión atmosférica, por ejemplo los propelentes de aerosol tales como hidrocarburos halogenados y también butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono.

Los ejemplos de emulsionantes y/o formadores de espuma, dispersantes o agentes humectantes que tienen propiedades iónicas o no iónicas o mezclas de estas sustancias activas en la superficie son las sales del ácido poliacrílico, las sales del ácido lignosulfónico, las sales del ácido fenolsulfónico o el ácido naftalensulfónico, los policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o con ácidos grasos o con aminas grasas, con fenoles sustituidos (preferentemente alquifenoles o arilfenoles), sales de ésteres sulfosuccínicos, derivados de taurina (preferentemente tauratos de alquilo), ésteres fosfóricos de alcoholes polietoxilados o fenoles, ésteres de ácidos grasos de polioles, y derivados de los compuestos que contienen sulfatos, sulfonatos y fosfatos, por ejemplo, éteres de alquilaril poliglicol, alquilsulfonatos, alquil sulfatos, arilsulfonatos, hidrolizados de proteína, soluciones de desecho de lignosulfito y metilcelulosa. La presencia de un tensioactivo es ventajosa si uno de los compuestos de la fórmula (I) y/o uno de los portadores inertes es insoluble en agua y si la aplicación tiene lugar en agua.

Los auxiliares adicionales que pueden estar presentes en las formulaciones y las formas de uso derivadas de éstas son tintes tales como pigmentos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio y Azul de Prusia, y tintes orgánicos tales como tintes de alizarina, tintes azo y tintes de ftalocianina de metal, y nutrientes y nutrientes en trazas tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

Los componentes adicionales que pueden estar presentes son estabilizadores, tales como estabilizadores fríos, conservantes, antioxidantes, estabilizadores de luz u otros agentes que mejoran la estabilidad química y/o física. También pueden estar presentes los generadores de espuma o los antiespumantes.

Además, las formulaciones y las formas de uso derivadas de éstas también pueden comprender, como auxiliares adicionales, adhesivos tales como carboximetilcelulosa y polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, gránulos o retículos, tales como goma arábica, alcohol polivinílico y acetato de polivinilo, o bien fosfolípidos naturales tales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Los auxiliares adicionales pueden ser aceites minerales y vegetales.

Es posible si corresponde que estén presentes incluso auxiliares adicionales en las formulaciones y las formas de uso derivadas de éstas. Los ejemplos de dichos aditivos son las fragancias, los coloides protectores, fijadores, adhesivos, espesantes agentes tixotrópicos, penetrantes, promotores de retención, estabilizadores, secuestrantes, agentes formadores de complejos, humectantes, dispersantes. En general, los compuestos de la fórmula (I) pueden combinarse con cualquier aditivo sólido o líquido comúnmente usado para fines de formulación.

Los promotores de retención útiles incluyen todas aquellas sustancias que reducen la tensión superficial dinámica, por ejemplo, doctil sulfosuccinato, o aumentan la viscoelasticidad, por ejemplo los polímeros de hidroxipropilguar.

Los penetrantes útiles en el presente contexto son todas aquellas sustancias que se usan normalmente para mejorar la penetración de los principios activos agroquímicos en las plantas. Los penetrantes se definen en este contexto por su capacidad de penetrar de la solución de aplicación (generalmente acuosa) y/o del recubrimiento por aspersión a la cutícula de la planta y por lo tanto aumentar la movilidad de los principios activos en la cutícula. El método descrito en la literatura (Baur et al., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) puede usarse para determinar esta propiedad. Los ejemplos incluyen alcoxilatos de alcohol tales como etoxilato graso de coco (10) o etoxilato de isotridecilo (12), ésteres de ácido graso, por ejemplo, éster metílico de aceite de colza o éster metílico de aceite de soja, alcoxilatos de aminas grasas, por ejemplo, etoxilato de ceboilamina (15), o sales de amonio y/o potasio, por ejemplo, sulfato de amonio o fosfato ácido de diamonio.

Las formulaciones preferentemente comprenden entre 0,00000001% y 98% en peso del compuesto de la fórmula (I), más preferentemente entre 0,01% y 95% en peso del compuesto de la fórmula (I), mucho más preferentemente entre 0,5% y 90% en peso del compuesto de la fórmula (I), en base al peso de la formulación.

El contenido del compuesto de la fórmula (I) en las formas de uso preparadas a partir de las formulaciones (en particular los plaguicidas⁹ puede variar dentro de rangos amplios. La concentración del compuesto de la fórmula (I) en las formas de uso puede ser normalmente entre 0,00000001% y 95% en peso del compuesto de la fórmula (I), preferentemente entre 0,00001% y 1% en peso, en base al peso de la forma de uso. La aplicación se logra en un modo habitual apropiado para las formas de uso.

Mezclas

Los compuestos de la fórmula (I) también pueden usarse en una mezcla con uno o más fungicidas, bactericidas, acaricidas, molusquicidas, nematocidas, insecticidas, agentes microbicidas, organismos beneficiosos, herbicidas, fertilizantes, repelentes de aves, fitotónicos, esterilizantes, protectores, semioquímicos y/o reguladores del crecimiento de las plantas adecuados, para, por ejemplo, ampliar el espectro de

acción, prolongar el período de acción, mejorar la tasa de acción, prevenir la repelencia o prevenir la evolución de resistencia. Además, las combinaciones de principios activos de esta clase pueden mejorar el crecimiento de las plantas y/o la tolerancia a factores abióticos, por ejemplo, temperaturas altas o bajas, a las inundaciones o al alto contenido de agua o a la salinidad del suelo. También es posible mejorar la floración y el rendimiento de los frutos, optimizar la capacidad de germinación y el desarrollo de la raíz, facilitar la cosecha y mejorar los rendimientos, influir en la maduración, mejorar la calidad y/o el valor nutricional de los productos cosechados, prolongar la vida durante el almacenamiento y/o mejorar la procesabilidad de los productos cosechados.

Además, los compuestos de la fórmula (I) pueden estar presentes en una mezcla con otros principios activos o semioquímicos tales como atrayentes y/o repelentes de aves y/o activadores de las plantas y/o reguladores del crecimiento y/o fertilizantes. Del mismo modo, los compuestos de la fórmula (I) pueden usarse en mezclas con agentes para mejorar las propiedades de las plantas, por ejemplo el crecimiento, el rendimiento y la calidad del material cosechado.

En una forma de realización particular de acuerdo con la invención, los compuestos de la fórmula (I) están presentes en las formulaciones o en las formas de uso preparadas a partir de estas formulaciones en una mezcla con compuestos adicionales, preferentemente aquellos descritos más abajo.

Uno de los compuestos mencionados más abajo puede ocurrir en formas tautoméricas diferentes, estas formas también se incluyen aún si no se mencionan explícitamente en cada caso.

Insecticidas / acaricidas / nematicidas

Los principios activos especificados aquí con sus nombres comunes se conocen y se describen, por ejemplo, en "The Pesticide Manual", 16th ed., British Crop Protection Council 2012, o pueden buscarse en Internet (por ej., <http://www.alanwood.net/pesticides>).

(1) Inhibidores de acetilcolinesterasa (AChE), por ejemplo, carbamatos, por ej., alanycarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarilo, carbofuran, carbosulfan, etiofencarb, fenobucarb, formetanato, furathiocarb, isoprocab, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, triazamate, trimethacarb, XMC y xililcarb; u organofosfatos, por ej., acefato, azamethifos, azinphos-etilo, azinphos-metilo, cadusafos, clorethoxifos, clorfenvinfos, clormefos, cloropyrifos, cloropirifos-metilo, coumafos, cianofos, demeton-S-metilo, diazinon, diclorvos/DDVP, dicrotofos, dimetoato, dimetilvinfos, disulfoton, EPN, etion, etoprofos, famphur, fenamifos, fenitrothion, fention, fostiazato, heptenofos, imiciafos, isofenfos, isopropil O-(methoxiaminotiofosforil) salicilato, isoxation, malation, mecarbam, metamidofos, metidation, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemeton-metilo, paration, paration-metilo, fentoato, forato, fosadona, fosmet, fosfamidon, foxim, pirimiphos-metilo, profenofos, propetamfos, protiofos, prachlorfos, piridafention, quinalfos, sulfotep, tebupirimfos, temefos, terbufos, tetrachlorvinfos, tiometon, triazofos, trichlorfon y vamidotion.

(2) Antagonistas del canal de cloruro con compuerta GABA, por ejemplo ciclodieno-organocloruros, por ej., clordano y endosulfan o fenilpirazoles (fiproles), por ej., etiprol y fipronil.

(3) Moduladores del canal de sodio/ bloqueantes del canal de sodio con compuerta de voltaje, tales como, por ejemplo piretroides, por ej., acrinatrina, aletrina, d-cis-trans aletrina, d-trans aletrina, bifentrina, bioaletrina, isómero de bioaletrin S-ciclopentenilo, bioresmetrina, cicloprotrina, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, lambda-cihalotrina, gamma-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, theta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, cifenotrina [(1R)-trans isómero], deltametrina, empentrina [(EZ)-(1R) isómero], esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, tau-fluvalinato, halfenprox, imiprotrina, kadetrina, permetrina, fenotrina [(1R)-trans isómero], praletrina, piretrinas (piretrum), resmetrina, silafluofen, teflutrina, tetrametrina, tetrametrina [(1R) isómeros)], tralometrina y transflutrina o DDT o metoxiclor.

- (4) Agonistas del receptor nicotínrgico de acetilcolina (nAChR), por ejemplo neonicotinoides, por ej., acetamiprid, clotianidin, dinotefuran, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid y tiametoxam o nicotina o sulfoxaflor o flupiradifurona.
- (5) Activadores alostéricos del receptor nicotínrgico de acetilcolina (nAChR), por ejemplo espinosinas, p. ej., espinetoram y espinosad.
- (6) Activadores del canal de cloruro, por ejemplo avermectinas/milbemicinas, p. ej., abamectina, benzoato de emamectina, lepimectina y milbemectina.
- (7) Imitadores de las hormonas juveniles, por ejemplo, análogos de la hormona juvenil, por ej., hidropreno, quinopreno y metopreno o fenoxicarb o piriproxifen.
- (8) Principios activos que tienen mecanismos de acción desconocidos o no específicos, por ejemplo
- haluros de alquilo, por ej., bromuro de metilo y otros haluros de alquilo; o cloropiricina o fluoruro de sulfurilo o bórax o emético tartárico.
- (9) Antialimentadores selectivos, por ej., pimetrozina o flonicamid.
- (10) Inhibidores del crecimiento de los ácaros, por ej., clofentezina, hexitiazox y diflovidazina o etoxazol.
- (11) Separadores microbianos de las membranas del estómago medio de los insectos, por ej., *Bacillus thuringiensis* subespecies israelensis, *Bacillus sphaericus*, *Bacillus thuringiensis* subespecies aizawai, *Bacillus thuringiensis* subespecies kurstaki, *Bacillus thuringiensis* subespecies tenebrionis, y proteínas de las plantas BT: Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1Fa, Cry2Ab, mCry3A, Cry3Ab, Cry3Bb, Cry34/35Ab1.
- (12) Inhibidores de la fosforilación oxidativa, separadores de ATP, por ejemplo diafenthion o compuestos de organoestaño, por ej., azociclotina, cihexatina y óxido de fenbutatina o propargita o tetradifon.

(13) Desacopladores de fosforilación oxidativa mediante la interrupción del gradiente protónico H, por ejemplo clorfenapyr, DNOC y sulfluramid.

(14) Antagonistas del receptor nicotínico de acetilcolina, por ejemplo bensultap, clorhidrato de cartap, tiocyclam, y tiosultap-sodio.

(15) Inhibidores de la biosíntesis de quitina, tipo 0, por ejemplo bistrifluron, clorfluazuron, diflubenzuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron, teflubenzuron y triflumuron.

(16) Inhibidores de la biosíntesis de quitina, tipo 1, por ejemplo buprofezin.

(17) Separadores de la muda (especialmente para Dípteros, es decir dipteranos), por ejemplo ciromazina.

(18) Agonistas del receptor de ecdisona, por ejemplo cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida y tebufenozida.

(19) Agonistas octopaminérgicos, por ejemplo amitraz.

(20) Inhibidores del transporte electrónico del complejo III, por ejemplo hidrametilnon o acequinocilo o fluacripirim.

(21) Inhibidores del transporte de electrones, complejo I, por ejemplo acaricidas METI, por ej., fenazaquin, fenpiroximato, pirimidifen, piridaben, tebufenpirad anyd tolfenpirad o rotenona (Derris).

(22) Bloqueantes del canal de sodio con compuerta de voltaje: por ejemplo, indoxacarb o metaflumizona.

(23) Inhibidores de la acetil-CoA carboxilasa, por ejemplo, derivados del ácido tetrónico y tetrámico, por ej., espirodiclofen, espiromesifen y espirotetramat.

(24) Inhibidores del transporte de electrones del Complejo IV, por ejemplo fosfinas, por. ej., fosfuro de aluminio, fosfuro de calcio, fosfina y fosfuro o cianuro de zinc.

(25) Inhibidores del transporte electrónico del complejo II, por ejemplo cienopirafen y ciflumetofen.

(28) Efectores del receptor de Rianodina, por ejemplo, diamidas, por ej., clorantraniliprol, ciantraniliprol y flubendiamida.

Otros ingredientes activos adicionales que tienen un mecanismo de acción desconocido o no claro, por ejemplo afidopiropeno, afoxolaner, azadiractin, benclotiaz, benzoximato, bifenazato, bromopropilato, quinometionato, criolita, ciclaniliprol, cicloxaprid, cihalodiamida, dicloromezotiaz, dicofol, diflovidazin, flometoquin, fluensulfona, flufenimer, flufenoxistrobina, flufiprol, fluhexafon, fluopiram, fluralaner, fufenozida, guadipir, heptaflutrina, imidaclozif, iprodiona, meperflutrina, paichongding, piflubumida, piridalilo, pirifluquinazon, piriminostrobin, tetrametilflutrina, tetraniliprol, tetraclorantraniliprol, tiozafent, triflumezopirim y yodometano; y además preparaciones a base de *Bacillus firmus* (I-1582, BioNeem, Votivo), y los siguientes compuestos activos conocidos: 1-{2-fluoro-4-metil-5-[(2,2,2-trifluoroetil)sulfinil]fenil}-3-(trifluorometil)-1H-1,2,4-triazol-5-amina (se conoce de la WO2006/043635), {1'-[(2E)-3-(4-clorofenil)prop-2-en-1-il]-5-fluoro-espiro[indol-3,4'-piperidin]-1(2H)-il}(2-cloropiridin-4-il)metanona (se conoce de la WO2003/106457), 2-cloro-N-[2-{1-[(2E)-3-(4-clorofenil)prop-2-en-1-il]piperidin-4-il}-4-(trifluorometil)fenil]isonicotinamida (se conoce de la WO2006/003494), 3-(2,5-dimetilfenil)-4-hidroxi-8-metoxi-1,8-diazaespiro[4.5]dec-3-en-2-ona (se conoce de la WO2009/049851), 3-(2,5-dimetilfenil)-8-metoxi-2-oxo-1,8-diazaespiro[4.5]dec-3-en-4-iletíl carbonato (se conoce de la WO2009/049851), 4-(but-2-in-1-iloxi)-6-(3,5-dimetilpiperidin-1-il)-5-fluoropirimidina (se conoce de la WO2004/099160), 4-(but-2-in-1-iloxi)-6-(3-clorofenil)pirimidina (se conoce de la WO2003/076415), PF1364 (CAS Reg. No. 1204776-60-2), metil 2-[2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)-5-cloro-3-metilbenzoil]-2-metilhidrazinacarboxilato (se conoce de la WO2005/085216), metil 2-[2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)-5-ciano-3-metilbenzoil]-2-etilhidrazinacarboxilato (se

conoce de la WO2005/085216), metil 2-[2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)-5-ciano-3-metilbenzoil]-2-metilhidrazincarboxilato (se conoce de la WO2005/085216), metil 2-[3,5-dibromo-2-({[3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il]carbonil}amino)benzoil]-2-etilhidrazincarboxilato (se conoce de la WO2005/085216), N-[2-(5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-il)-4-cloro-6-metilfenil]-3-bromo-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-carboxamida (se conoce de la CN102057925), 8-cloro-N-[(2-cloro-5-metoxifenil)sulfonil]-6-(trifluorometil)imidazo[1,2-a]piridine-2-carboxamida (se conoce de la WO2010/129500), 4-[5-(3,5-diclorofenil)-5-(trifluorometil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-2-metil-N-(1-oxidotietan-3-il)benzamida (se conoce de la WO2009/080250), N-[(2E)-1-[(6-cloropiridin-3-il)metil]piridin-2(1H)-iliden]-2,2,2-trifluoroacetamida (se conoce de la WO2012/029672), 1-[(2-cloro-1,3-thiazol-5-il)metil]-4-oxo-3-fenil-4H-pirido[1,2-a]pirimidin-1-ium-2-olato (se conoce de la WO2009/099929), 1-[(6-cloropiridin-3-il)metil]-4-oxo-3-fenil-4H-pirido[1,2-a]pirimidin-1-ium-2-olato (se conoce de la WO2009/099929), 4-(3-{2,6-dicloro-4-[(3,3-dicloroprop-2-en-1-il)oxi]fenoxi}propoxi)-2-metoxi-6-(trifluorometil)pirimidina (se conoce de la CN101337940), N-[2-(ter-butilcarbamoil)-4-cloro-6-metilfenil]-1-(3-cloropiridin-2-il)-3-(fluorometoxi)-1H-pirazol-5-carboxamida (se conoce de la WO2008/134969), 3-[benzoil(metil)amino]-N-[2-bromo-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]-6-(trifluorometil)fenil]-2-fluorobenzamida (se conoce de la WO 2010018714), butil [2-(2,4-diclorofenil)-3-oxo-4-oxaespиро[4.5]dec-1-en-1-il]carbonato (se conoce de la CN 102060818), 4-[5-(3,5-diclorofenil)-5-(trifluorometil)-4H-isoxazol-3-il]-N-[(Z)-metoxiiminometil]-2-metilbenzamida (se conoce de la WO2007/026965), (3E)-3-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-2-piridiliden]-1,1,1-trifluoropropan-2-ona (se conoce de la WO2013/144213, N-(metilsulfonil)-6-[2-(piridin-3-il)-1,3-tiazol-5-il]piridin-2-carboxamida (se conoce de la WO2012/000896), N-[3-(bencilcarbamoil)-4-clorofenil]-1-metil-3-(pentafluoroetil)-4-(trifluorometil)-1H-pirazol-5-carboxamida (se conoce de la WO2010/051926).

Fungicidas

Los principios activos especificados en este documento por su nombre común se conocen y se describen, por ejemplo, en el "Pesticide Manual" o en Internet (por ejemplo: <http://www.alanwood.net/pesticides>).

Todos los componentes de mezclas fungicidas enumerados en las clases (1) a (15) pueden formar opcionalmente sales con las correspondientes bases o ácidos si se encuentran presentes grupos funcionales adecuados. Además, los componentes de mezcla fungicidas enumerados en las clases (1) a (15) también incluyen las formas tautoméricas si es posible el tautomerismo.

1) Inhibidores de la biosíntesis de ergosterol, por ejemplo (1.01) aldimorph, (1.02) azaconazol, (1.03) bitertanol, (1.04) bromuconazol, (1.05) ciproconazol, (1.06) diclobutrazol, (1.07) difenoconazol, (1.08) diniconazol, (1.09) diniconazol-M, (1.10) dodemorph, (1.11) dodemorph acetato, (1.12) epoxiconazol, (1.13) etaconazol, (1.14) fenarimol, (1.15) fenbuconazol, (1.16) fenhexamida, (1.17) fenpropidin, (1.18) fenpropimorph, (1.19) fluquinconazol, (1.20) flurprimidol, (1.21) flusilazol, (1.22) flutriafol, (1.23) furconazol, (1.24) furconazol-cis, (1.25) hexaconazol, (1.26) imazalil, (1.27) imazalil sulfato, (1.28) imibenconazol, (1.29) ipconazol, (1.30) metconazol, (1.31) miclobutanil, (1.32) naftifine, (1.33) nuarimol, (1.34) oxpoconazol, (1.35) paclobutrazol, (1.36) pefurazoato, (1.37) penconazol, (1.38) piperalin, (1.39) procloraz, (1.40) propiconazol, (1.41) protioconazol, (1.42) piributicarb, (1.43) pirifenox, (1.44) quinconazol, (1.45) simeconazol, (1.46) espiroxamina, (1.47) tebuconazol, (1.48) terbinafin, (1.49) tetraconazol, (1.50) triadimefon, (1.51) triadimenol, (1.52) tridemorph, (1.53) triflumizol, (1.54) triforin, (1.55) triticonazol, (1.56) uniconazol, (1.57) uniconazol-p, (1.58) viniconazol, (1.59) voriconazol, (1.60) 1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)cicloheptanol, (1.61) metil 1-(2,2-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato, (1.62) N'-{5-(difluorometil)-2-metil-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil}-N-etil-N-metilimidoformamida, (1.63) N-etil-N-metil-N'-{2-metil-5-(trifluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil}imidoformamida,

(1.64) O-[1-(4-metoxifenoxi)-3,3-dimetilbutan-2-il]-1H-imidazol-1-carbotioato,
(1.65) pirisoxazol, (1.66) 2-{[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil}-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.67) 1-{[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil}-1H-1,2,4-triazol-5-iltiocianato, (1.68) 5-(alilsulfanil)-1-{[3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil}-1H-1,2,4-triazol, (1.69) 2-[1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-yl]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.70) 2-{[rel(2R,3S)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil}-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.71) 2-{[rel(2R,3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil}-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.72) 1-{[rel(2R,3S)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil}-1H-1,2,4-triazol-5-iltiocianato, (1.73) 1-{[rel(2R,3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil}-1H-1,2,4-triazol-5-iltiocianato, (1.74) 5-(alilsulfanil)-1-{[rel(2R,3S)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil}-1H-1,2,4-triazol, (1.75) 5-(alilsulfanil)-1-{[rel(2R,3R)-3-(2-clorofenil)-2-(2,4-difluorofenil)oxiran-2-il]metil}-1H-1,2,4-triazol, (1.76) 2-[(2S,4S,5S)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.77) 2-[(2R,4S,5S)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.78) 2-[(2R,4R,5R)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.79) 2-[(2S,4R,5R)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.80) 2-[(2S,4S,5R)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.81) 2-[(2R,4S,5R)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.82) 2-[(2R,4R,5S)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.83) 2-[(2S,4R,5S)-1-(2,4-diclorofenil)-5-hidroxi-2,6,6-trimetilheptan-4-il]-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-tiona, (1.84) 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)propan-2-ol, (1.85) 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol, (1.86) 2-[4-(4-clorofenoxi)-2-(trifluorometil)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)pentan-2-ol, (1.87) 2-[2-cloro-4-(4-clorofenoxi)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)

il)butan-2-ol, (1.88) 2-[2-cloro-4-(2,4-diclorofenoxi)fenil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)propan-2-ol, (1.89) (2R)-2-(1-clorociclopropil)-4-[(1R)-2,2-diclorociclopropil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol, (1.90) (2R)-2-(1-clorociclopropil)-4-[(1S)-2,2-diclorociclopropil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol, (1.91) (2S)-2-(1-clorociclopropil)-4-[(1S)-2,2-diclorociclopropil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol, (1.92) (2S)-2-(1-clorociclopropil)-4-[(1R)-2,2-diclorociclopropil]-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol, (1.93) (1S,2R,5R)-5-(4-clorobencil)-2-(clorometil)-2-metil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)ciclopentanol, (1.94) (1R,2S,5S)-5-(4-clorobencil)-2-(clorometil)-2-metil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)ciclopentanol, (1.95) 5-(4-clorobencil)-2-(clorometil)-2-metil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)ciclopentanol.

2) Inhibidores del complejo I o II de la cadena respiratoria, por ejemplo (2.01) bixafen, (2.02) boscalid, (2.03) carboxin, (2.04) diflumentorim, (2.05) fenfuram, (2.06) fluopiram, (2.07) flutolanil, (2.08) fluxapiraxad, (2.09) furametpir, (2.10) furmeciclox, (2.11) isopirazam (mezcla de racemato sin-epimérico 1RS,4SR,9RS y racemato anti-epimérico 1RS,4SR,9SR), (2.12) isopirazam (racemato anti-epimérico 1RS,4SR,9SR), (2.13) isopirazam (enantiómero anti-epimérico 1R,4S,9S), (2.14) isopirazam (enantiómero anti-epimérico 1S,4R,9R), (2.15) isopirazam (racemato sin-epimérico 1RS,4SR,9RS), (2.16) isopirazam (enantiómero sin-epimérico 1R,4S,9R), (2.17) isopirazam (enantiómero sin-epimérico 1S,4R,9S), (2.18) mepronil, (2.19) oxicarboxin, (2.20) penflufen, (2.21) pentiopirad, (2.22) sedaxane, (2.23) thifluzamida, (2.24) 1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.25) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.26) 3-(difluorometil)-N-[4-fluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)fenil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.27) N-[1-(2,4-diclorofenil)-1-metoxipropan-2-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.28) 5,8-difluoro-N-[2-(2-fluoro-4-{[4-(trifluorometil)piridin-2-il]oxi}fenil)etil]quinazolin-4-amina, (2.29) benzovindiflupir, (2.30) N-[(1S,4R)-9-(diclorometileno)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.31) N-[(1R,4S)-9-(diclorometileno)-1,2,3,4-

tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.32) 3-(difluorometil)-1-metil-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.33) 1,3,5-trimetil-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.34) 1-metil-3-(trifluorometil)-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.35) 1-metil-3-(trifluorometil)-N-[(3R)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.36) 1-metil-3-(trifluorometil)-N-[(3S)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.37) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[(3S)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.38) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[(3R)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.39) 1,3,5-trimetil-N-[(3R)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.40) 1,3,5-trimetil-N-[(3S)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.41) benodanil, (2.42) 2-cloro-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)piridine-3-carboxamida, (2.43) isofetamida, (2.44) 1-metil-3-(trifluorometil)-N-[2'-(trifluorometil)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.45) N-(4'-clorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.46) N-(2',4'-diclorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.47) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[4'-(trifluorometil)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.48) N-(2',5'-difluorobifenil-2-il)-1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.49) 3-(difluorometil)-1-metil-N-[4'-(prop-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.50) 5-fluoro-1,3-dimetil-N-[4'-(prop-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.51) 2-cloro-N-[4'-(prop-1-in-1-il)bifenil-2-il]nicotinamida, (2.52) 3-(difluorometil)-N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.53) N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.54) 3-(difluorometil)-N-(4'-etinilbifenil-2-il)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.55) N-(4'-etinilbifenil-2-il)-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.56) 2-cloro-N-(4'-etinilbifenil-2-il)nicotinamida, (2.57) 2-cloro-N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]nicotinamida, (2.58) 4-(difluorometil)-2-metil-N-[4'

(trifluorometil)bifenil-2-il]-1,3-thiazol-5-carboxamida, (2.59) 5-fluoro-N-[4'-(3-hidroxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.60) 2-cloro-N-[4'-(3-hidroxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]nicotinamida, (2.61) 3-(difluorometil)-N-[4'-(3-metoxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.62) 5-fluoro-N-[4'-(3-metoxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.63) 2-cloro-N-[4'-(3-metoxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]nicotinamida, (2.64) 1,3-dimetil-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.65) 1,3-dimetil-N-[(3R)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.66) 1,3-dimetil-N-[(3S)-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.67) 3-(difluorometil)-N-metoxi-1-metil-N-[1-(2,4,6-triclorofenil)propan-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.68) 3-(difluorometil)-N-(7-fluoro-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.69) 3-(difluorometil)-N-[(3R)-7-fluoro-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (2.70) 3-(difluorometil)-N-[(3S)-7-fluoro-1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida.

3) Inhibidores del complejo III de la cadena respiratoria, por ejemplo (3.01) ametoctradin, (3.02) amisulbrom, (3.03) azoxistrobina, (3.04) cyazofamid, (3.05) coumetoxistrobina, (3.06) coumoxistrobina, (3.07) dimoxistrobina, (3.08) enoxastrobina, (3.09) famoxadon, (3.10) fenamidon, (3.11) flufenoxistrobina, (3.12) fluoxastrobina, (3.13) kresoxim-metilo, (3.14) metominostrobin, (3.15) orysastrobina, (3.16) picoxistrobina, (3.17) piraclostrobina, (3.18) pirametostrobin, (3.19) piraxistrobina, (3.20) piribencarb, (3.21) triclopiricarb, (3.22) trifloxistrobina, (3.23) (2E)-2-(2-{[6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluoropirimidin-4-il]oxi}fenil)-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida, (3.24) (2E)-2-(metoxiimino)-N-metil-2-(2-{[(1E)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden}amino]oxi}metil}fenil)acetamida, (3.25) (2E)-2-(metoxiimino)-N-metil-2-{2-[(E)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi]imino}metil}fenil}acetamida, (3.26) (2E)-2-{2-[(1E)-

1-(3-{[(E)-1-fluoro-2-fenilvinil]oxi}fenil)etiliden]amino}oxi)metil]fenil}-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida, (3.27) fenaminostrobina, (3.28) 5-metoxi-2-metil-4-(2-{[(1E)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden}amino]oxi}metil]fenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona, (3.29) metil (2E)-2-{2-[(ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil}sulfanil)metil]fenil}-3-metoxiaacrilato, (3.30) N-(3-etil-3,5,5-trimetilciclohexil)-3-formamido-2-hidroxibenzamida, (3.31) 2-{2-[(2,5-dimetilfenoxi)metil]fenil}-2-metoxi-N-metilacetamida, (3.32) 2-{2-[(2,5-dimetilfenoxi)metil]fenil}-2-metoxi-N-metilacetamida, (3.33) (2E,3Z)-5-{[1-(4-clorofenil)-1H-pirazol-3-il]oxi}-2-(metoxiimino)-N,3-dimetilpent-3-enamida.

4) Inhibidores de la mitosis y la división celular, por ejemplo (4.01) benomilo, (4.02) carbendazim, (4.03) clorfenazol, (4.04) diethofencarb, (4.05) etaboxam, (4.06) fluopicolida, (4.07) fuberidazol, (4.08) pencycuron, (4.09) tiabendazol, (4.10) tiofanato-metil, (4.11) tiofanato, (4.12) zoxamida, (4.13) 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, (4.14) 3-cloro-5-(6-cloropiridin-3-il)-6-metil-4-(2,4,6-trifluorofenil)piridazina.

5) Compuestos capaces de tener acción a múltiples sitios, por ejemplo (5.01) mezcá bordó, (5.02) captafol, (5.03) captan, (5.04) clorotalonil, (5.05) hidróxido de cobre, (5.06) naftenato de cobre, (5.07) óxido de cobre, (5.08) oxiclورو de cobre, (5.09) sulfato de cobre (2+), (5.10) diclofluanid, (5.11) ditianon, (5.12) dodina, (5.13) dodina, base libre, (5.14) ferbam, (5.15) fluorofolpet, (5.16) folpet, (5.17) guazatina, (5.18) acetato de guazatina, (5.19) iminoctadina, (5.20) iminoctadina albesilato, (5.21) iminoctadina triacetato, (5.22) mancobre, (5.23) mancozeb, (5.24) maneb, (5.25) metiram, (5.26) metiram zinc, (5.27) oxine-cobre, (5.28) propamidina, (5.29) propineb, (5.30) azufre y preparaciones de azufre que incluyen polisulfuro de calcio, (5.31) tiram, (5.32) tolilfluanid, (5.33) zineb, (5.34) ziram, (5.35) anilazina.

6) Compuestos capaces de inducir la defensa del hospedante, por ejemplo (6.01) acibenzolar-S-metil, (6.02) isotianil, (6.03) probenazol, (6.04) tiadinil, (6.05) laminarin.

7) Inhibidores de la biosíntesis de aminoácidos y/o proteínas, por ejemplo (7.01) andoprim, (7.02) blasticidin-S, (7.03) ciprodinil, (7.04) kasugamicina, (7.05) kasugamicina, hidrato clorhidrato, (7.06) mepanipirim, (7.07) pirimetanil, (7.08) 3-(5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-3,4-dihidroisoquinolin-1-il)quinolina, (7.09) oxitetraciclina, (7.10) estreptomicina.

8) Inhibidores de la producción de ATP, por ejemplo (8.01) acetato de fentina, (8.02) cloruro de fentina, (8.03) hidróxido de fentina, (8.04) siltiofam.

9) Inhibidores de la síntesis de la pared celular, por ejemplo (9.01) benthiavalicarb, (9.02) dimethomorph, (9.03) flumorph, (9.04) iprovalicarb, (9.05) mandipropamida, (9.06) polioxinas, (9.07) polioxorim, (9.08) validamicina A, (9.09) valifenalato, (9.10) polioxina B, (9.11) (2E)-3-(4-ter-butilfenil)-3-(2-cloropiridin-4-il)-1-(morfolin-4-il)prop-2-en-1-ona, (9.12) (2Z)-3-(4-ter-butilfenil)-3-(2-cloropiridin-4-il)-1-(morfolin-4-il)prop-2-en-1-ona.

10) Inhibidores de la síntesis de lípidos y de membrana, por ejemplo (10.01) bifenil, (10.02) cloroneb, (10.03) dicloran, (10.04) edifenfos, (10.05) etridiazol, (10.06) iodocarb, (10.07) iprobenfos, (10.08) isoprotiolane, (10.09) propamocarb, (10.10) clorhidrato de propamocarb, (10.11) protiocarb, (10.12) pirazofos, (10.13) quintozeno, (10.14) tecnazeno, (10.15) tolclofos-metilo.

11) Inhibidores de la biosíntesis de melanina, por ejemplo (11.01) carpropamida, (11.02) diclocymet, (11.03) fenoxanil, (11.04) ftalida, (11.05) piroquilon, (11.06) triciclazol, (11.07) 2,2,2-trifluoroetil {3-metil-1-[(4-metilbenzoil)amino]butan-2-il}carbamato.

12) Inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos, por ejemplo (12.01) benalaxilo, (12.02) benalaxil-M (kiralaxil), (12.03) bupirimato, (12.04) clozilacon, (12.05) dimetirimol, (12.06) etirimol, (12.07) furalaxilo, (12.08) himexazol, (12.09) metalaxilo, (12.10) metalaxil-M (mefenoxam), (12.11) ofurace, (12.12) oxadixilo, (12.13) ácido oxolínico, (12.14) octilinona.

13) Inhibidores de transducción de señal, por ejemplo (13.01) clozolinato, (13.02) fenpiclonil, (13.03) fludioxonil, (13.04) iprodiona, (13.05) procimidona, (13.06) quinoxifen, (13.07) vinclozolin, (13.08) proquinazid.

14) Compuestos capaces de actuar como desacopladores, por ejemplo (14.01) binapacril, (14.02) dinocap, (14.03) ferimzona, (14.04) fluazinam, (14.05) meptildinocap.

15) Otros compuestos, por ejemplo (15.001) bentiazol, (15.002) betoxazina, (15.003) capsimicina, (15.004) carvona, (15.005) quinometionato, (15.006) piriofenona (clazafenone), (15.007) cufraneb, (15.008) ciflufenamid, (15.009) cimoxanil, (15.010) ciprosulfamida, (15.011) dazomet, (15.012) debacarb, (15.013) diclorophen, (15.014) diclomezin, (15.015) difenzoquat, (15.016) difenzoquat metilsulfato, (15.017) difenilamina, (15.018) ecomato, (15.019) fenpirazamina, (15.020) flumetover, (15.021) fluoroimida, (15.022) flusulfamida, (15.023) flutianil, (15.024) fosetil-aluminio, (15.025) fosetil-calcio, (15.026) fosetil-sodio, (15.027) hexaclorobenceno, (15.028) irumamicina, (15.029) metasulfocarb, (15.030) metil isotiocianato, (15.031) metrafenona, (15.032) mildiomicina, (15.033) natamicina, (15.034) dimetilditiocarbamato de níquel, (15.035) nitrotal-isopropilo, (15.036) oxamocarb, (15.037) oxifentiina, (15.038) pentaclorofenol y sus sales, (15.039) fenotrin, (15.040) ácido fosforoso y sus sales, (15.041) propamocarb-fosetilato, (15.042) propanosin-sodio, (15.043) pirimorph, (15.044) pirrolnitrin, (15.045) tebufloquin, (15.046) tecloftalam, (15.047) tolnifanid, (15.048) triazóxido, (15.049) triclamid, (15.050) zarilamid, (15.051) (3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[(3-[(isobutiriloxi)metoxi]-4-metoxipiridin-2-il)carbonil)amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-il 2-propanoato, (15.052) 1-(4-{4-[(5R)-5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, (15.053) 1-(4-{4-[(5S)-5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, (15.054) oxatiapirolina, (15.055) 1-(4-metoxifenoxi)-3,3-dimetilbutan-2-il 1H-imidazol-1-carboxilato, (15.056) 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, (15.057) 2,3-

dibutil-6-clorotieno[2,3-d]pirimidin-4(3H)-ona, (15.058) 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]dithiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona, (15.059) 2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-(4-{4-[(5R)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona, (15.060) 2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-(4-{4-[(5S)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona, (15.061) 2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-{4-[4-(5-fenil-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il)-1,3-tiazol-2-il]piperidin-1-il}etanona, (15.062) 2-butoxi-6-yodo-3-propil-4H-chromen-4-ona, (15.063) 2-cloro-5-[2-cloro-1-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-4-metil-1H-imidazol-5-il]piridine, (15.064) 2-fenilfenol y sus sales, (15.065) 3-(4,4,5-trifluoro-3,3-dimetil-3,4-dihidroisoquinolin-1-il)quinolina, (15.066) 3,4,5-tricloropiridin-2,6-dicarboxnitrilo, (15.067) 3-cloro-5-(4-clorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-6-metilpiridazina, (15.068) 4-(4-clorofenil)-5-(2,6-difluorofenil)-3,6-dimetilpiridazina, (15.069) 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, (15.070) 5-cloro-N'-fenil-N'-(prop-2-in-1-il)tiofeno-2-sulfonohidrazida, (15.071) 5-fluoro-2-[(4-fluorobencil)oxi]pirimidin-4-amina, (15.072) 5-fluoro-2-[(4-metilbencil)oxi]pirimidin-4-amin, (15.073) 5-metil-6-octyl[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, (15.074) etil (2Z)-3-amino-2-ciano-3-fenilacrilato, (15.075) N'-(4-{[3-(4-clorobencil)-1,2,4-tiadiazol-5-il]oxi}-2,5-dimetilfenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.076) N-(4-clorobencil)-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]propanamida, (15.077) N-[(4-clorofenil)(ciano)metil]-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]propanamida, (15.078) N-[(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil]-2,4-dicloronicotinamida, (15.079) N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, (15.080) N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2-fluoro-4-iodonicotinamida, (15.081) N-{(E)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil}-2-fenilacetamida, (15.082) N-{(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil}-2-fenilacetamida, (15.083) N'-{4-[3-ter-butyl-4-ciano-1,2-tiazol-5-il]oxi]-2-cloro-5-metilfenil}-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.084) N-metil-2-(1-{[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftalin-1-il)-1,3-tiazol-4-carboxamida, (15.085) N-metil-2-(1-{[5-metil-

3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-N-[(1R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalin-1-il]-1,3-tiazol-4-carboxamida, (15.086) N-metil-2-(1-{[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-N-[(1S)-1,2,3,4-tetrahidronaftalin-1-il]-1,3-tiazol-4-carboxamida, (15.087) pentil {6-[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)(fenil)metilen]amino}oxi)metil]piridin-2-il}carbamato, (15.088) ácido fenazin-1-carboxílico, (15.089) quinolin-8-ol, (15.090) quinolin-8-ol sulfato (2:1), (15.091) ter-butil {6-[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)(fenil)metilen]amino}oxi)metil]piridin-2-il}carbamato, (15.092) (5-bromo-2-metoxi-4-metilpiridin-3-il)(2,3,4-trimetoxi-6-metilfenil)metanona, (15.093) N-[2-(4-{[3-(4-clorofenil)prop-2-in-1-il]oxi}-3-metoxifenil)etil]-N2-(metilsulfonil)valinamida, (15.094) ácido 4-oxo-4-[(2-feniletil)amino]butanoico, (15.095) but-3-in-1-il {6-[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)(fenil)metilen]amino}oxi)metil]piridin-2-il}carbamato, (15.096) 4-amino-5-fluoropirimidin-2-ol (forma tautomérica: 4-amino-5-fluoropirimidin-2(1H)-ona), (15.097) propil 3,4,5-trihidroxibenzoato, (15.098) [3-(4-cloro-2-fluorofenil)-5-(2,4-difluorofenil)-1,2-oxazol-4-il](piridin-3-il)metanol, (15.099) (S)-[3-(4-cloro-2-fluorofenil)-5-(2,4-difluorofenil)-1,2-oxazol-4-il](piridin-3-il)metanol, (15.100) (R)-[3-(4-cloro-2-fluorofenil)-5-(2,4-difluorofenil)-1,2-oxazol-4-il](piridin-3-il)metanol, (15.101) 2-fluoro-6-(trifluorometil)-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)benzamida, (15.102) 2-(6-bencilpiridin-2-il)quinazolina, (15.103) 2-[6-(3-fluoro-4-metoxifenil)-5-metilpiridin-2-il]quinazolina, (15.104) 3-(4,4-difluoro-3,3-dimetil-3,4-dihidroisoquinolin-1-il)quinolina, (15.105) ácido abscísico, (15.106) N'-[5-bromo-6-(2,3-dihidro-1H-inden-2-iloxi)-2-metilpiridin-3-il]-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.107) N'-{5-bromo-6-[1-(3,5-difluorofenil)etoxi]-2-metilpiridin-3-il}-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.108) N'-{5-bromo-6-[(1R)-1-(3,5-difluorofenil)etoxi]-2-metilpiridin-3-il}-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.109) N'-{5-bromo-6-[(1S)-1-(3,5-difluorofenil)etoxi]-2-metilpiridin-3-il}-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.110) N'-{5-bromo-6-[(cis-4-isopropilciclohexil)oxi]-2-metilpiridin-3-il}-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.111) N'-{5-bromo-6-[(trans-4-

isopropilciclohexil)oxi]-2-metilpiridin-3-il}-N-etil-N-metilimidoformamida,
(15.112) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(2-isopropilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.113) N-ciclopropil-N-(2-ciclopropilbencil)-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.114) N-(2-tert-butilbencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.115) N-(5-cloro-2-etilbencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.116) N-(5-cloro-2-isopropilbencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.117) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-N-(2-etil-5-fluorobencil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.118) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(5-fluoro-2-isopropilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.119) N-ciclopropil-N-(2-ciclopropil-5-fluorobencil)-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.120) N-(2-ciclopentil-5-fluorobencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.121) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(2-fluoro-6-isopropilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.122) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-N-(2-etil-5-metilbencil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.123) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(2-isopropil-5-metilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.124) N-ciclopropil-N-(2-ciclopropil-5-metilbencil)-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.125) N-(2-tert-butil-5-metilbencil)-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.126) N-[5-cloro-2-(trifluorometil)bencil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.127) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-N-[5-metil-2-(trifluorometil)bencil]-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.128) N-[2-cloro-6-(trifluorometil)bencil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.129) N-[3-cloro-2-fluoro-6-(trifluorometil)bencil]-N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, (15.130) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-N-(2-etil-4,5-dimetilbencil)-5-fluoro-1-metil-

1H-pirazol-4-carboxamida, (15.131) N-ciclopropil-3-(difluorometil)-5-fluoro-N-(2-isopropilbencil)-1-metil-1H-pirazol-4-carbothioamida, (15.132) N'-(2,5-dimetil-4-fenoxifenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.133) N'-{4-[(4,5-dicloro-1,3-tiazol-2-il)oxi]-2,5-dimetilfenil}-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.134) N-(4-cloro-2,6-difluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.135) 9-fluoro-2,2-dimetil-5-(quinolin-3-il)-2,3-dihidro-1,4-benzoxazepine, (15.136) 2-{2-fluoro-6-[(8-fluoro-2-metilquinolin-3-il)oxi]fenil}propan-2-ol, (15.137) 2-{2-[(7,8-difluoro-2-metilquinolin-3-il)oxi]-6-fluorofenil}propan-2-ol, (15.138) 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-N-(2-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.139) 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-N-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.140) 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-N-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.141) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-cloro-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.142) N-(2-bromo-6-fluorofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.143) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-bromofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.144) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-bromo-6-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.145) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-clorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.146) N-(2-bromofenil)-4-(2-cloro-4-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.147) 4-(2-cloro-4-fluorofenil)-N-(2-clorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.148) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2,6-difluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.149) 4-(2-bromo-4-fluorofenil)-N-(2-fluorofenil)-1,3-dimetil-1H-pirazol-5-amina, (15.150) N'-(4-{3-[(difluorometil)sulfanil]fenoxi}-2,5-dimetilfenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.151) N'-(2,5-dimetil-4-{3-[(1,1,2,2-tetrafluoroetil)sulfanil]fenoxi}fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.152) N'-(2,5-dimetil-4-{3-[(2,2,2-trifluoroetil)sulfanil]fenoxi}fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.153) N'-(2,5-dimetil-4-{3-[(2,2,3,3-tetrafluoropropil)sulfanil]fenoxi}fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.154) N'-(2,5-dimetil-4-{3-[(pentafluoroetil)sulfanil]fenoxi}fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.155) N'-(4-{3-[(difluorometoxi)fenil]sulfanil}-2,5-

dimetilfenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.156) N'-(2,5-dimetil-4-{[3-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]sulfanil} fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.157) N'-(2,5-dimetil-4-{[3-(2,2,2-trifluoroetoxi)fenil]sulfanil} fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.158) N'-(2,5-dimetil-4-{[3-(2,2,3,3-tetrafluoropropoxi)fenil]sulfanil} fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.159) N'-(2,5-dimetil-4-{[3-(pentafluoroetoxi)fenil]sulfanil} fenil)-N-etil-N-metilimidoformamida, (15.160) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[2-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.161) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[2-fluoro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.162) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{5-[2-cloro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.163) 2-{3-[2-(1-{[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il} fenil metansulfonato, (15.164) 2-{3-[2-(1-{[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il}-3-clorofenil metansulfonato, (15.165) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{(5S)-5-[2-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.166) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{(5R)-5-[2-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.167) 2-[3,5-bis(difluoro-metil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{(5S)-5-[2-fluoro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.168) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{(5R)-5-[2-fluoro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.169) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{(5S)-5-[2-cloro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-il]etanona, (15.170) 2-[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-[4-(4-{(5R)-5-[2-cloro-6-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il}-1,3-tiazol-2-il)piperidin-1-

il]etanona, (15.171) 2-{(5S)-3-[2-(1-{[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il}fenil metansulfonato, (15.172) 2-{(5R)-3-[2-(1-{[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il}fenil metansulfonato, (15.173) 2-{(5S)-3-[2-(1-{[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il}-3-clorofenil metansulfonato, (15.174) 2-{(5R)-3-[2-(1-{[3,5-bis(difluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-1,3-tiazol-4-il]-4,5-dihidro-1,2-oxazol-5-il}-3-clorofenil metansulfonato.

Plaguicidas biológicos como componentes de mezclado

Los compuestos de la fórmula (I) pueden combinarse con plaguicidas biológicos.

Los plaguicidas biológicos incluyen especialmente bacterias, hongos, levaduras, extractos vegetales y productos formados por microorganismos, incluso proteínas y metabolitos secundarios.

Los plaguicidas biológicos incluyen bacterias tales como bacterias formadoras de esporas, bacterias colonizadoras de la raíz y bacterias que actúan como insecticidas biológicos, fungicidas o nematocidas.

Los ejemplos de dichas bacterias que se usan o pueden usarse como plaguicidas biológicos son:

Bacillus amyloliquefaciens, cepa FZB42 (DSM 231179), o *Bacillus cereus*, especialmente *B. cereus* cepa CNCM I-1562 o *Bacillus firmus*, cepa I-1582 (Número de acceso CNCM I-1582) o *Bacillus pumilus*, especialmente cepa GB34 (No. de acceso ATCC 700814) and cepa QST2808 (No. de acceso NRRL B-30087), o *Bacillus subtilis*, especialmente cepa GB03 (No. de acceso ATCC SD-1397), o *Bacillus subtilis* cepa QST713 (No. de acceso NRRL B-21661) o *Bacillus subtilis* cepa OST 30002 (No. de acceso NRRL B-50421) *Bacillus thuringiensis*, especialmente *B. thuringiensis* subspecies *israelensis* (serotipo H-14), cepa AM65-

52 (No. de acceso ATCC 1276), o *B. thuringiensis* subsp. *aizawai*, especialmente cepa ABTS-1857 (SD-1372), o *B. thuringiensis* subsp. *kurstaki* cepa HD-1, o *B. thuringiensis* subsp. *tenebrionis* cepa NB 176 (SD-5428), *Pasteuria penetrans*, *Pasteuria* spp. (*Rotylenchulus reniformis* nematode)-PR3 (Número de acceso ATCC SD-5834), *Streptomyces microflavus* cepa AQ6121 (= QRD 31.013, NRRL B-50550), *Streptomyces galbus* cepa AQ 6047 (Número de acceso NRRL 30232).

Los ejemplos de hongos y levaduras que se usan o pueden usarse como plaguicidas biológicos son:

Beauveria bassiana, en particular la cepa ATCC 74040, *Coniothyrium minitans*, en particular la cepa CON/M/91-8 (No. de acceso DSM-9660), *Lecanicillium* spp., en particular la cepa HRO LEC 12, *Lecanicillium lecanii* (anteriormente se conocía como *Verticillium lecanii*), en particular la cepa KV01, *Metarhizium anisopliae*, en particular la cepa F52 (DSM3884/ ATCC 90448), *Metschnikowia fructicola*, en particular la cepa NRRL Y-30752, *Paecilomyces fumosoroseus* (nuevo: *Isaria fumosorosea*), en particular la cepa IFPC 200613, or cepa Apopka 97 (No. de acceso ATCC 20874), *Paecilomyces lilacinus*, en particular *P. lilacinus* cepa 251 (AGAL 89/030550), *Talaromyces flavus*, en particular la cepa V117b, *Trichoderma atroviride*, en particular la cepa SC1 (Número de acceso CBS 122089), *Trichoderma harzianum*, en particular *T. harzianum* rifai T39 (Número de acceso CNCM I-952).

Los ejemplos de virus que se usan o pueden usarse como plaguicidas biológicos son:

Virus de granulosis *Adoxophyes orana* (tortix de la fruta de verano) (GV), virus de granulosis *Cydia pomonella* (moho de la manzana no madura) (GV), virus de polihedrosis nuclear *Helicoverpa armigera* (gusano del algodón) (NPV), *Spodoptera exigua* (gusano de la remolacha) mNPV, *Spodoptera frugiperda* (gusano de otoño) mNPV, *Spodoptera littoralis* (gusano africano de la hoja de algodón) NPV.

También se incluyen las bacterias y los hongos que se agregan como 'inoculante' a las plantas o a las partes de las plantas o a los órganos de las plantas y que, en virtud de sus propiedades particulares promueven el crecimiento de las plantas y la salud de las mismas. Los ejemplos incluyen:

Agrobacterium spp., *Azorhizobium caulinodans*, *Azospirillum* spp., *Azotobacter* spp., *Bradyrhizobium* spp., *Burkholderia* spp., especialmente *Burkholderia cepacia* (conocida anteriormente como *Pseudomonas cepacia*), *Gigaspora* spp., o *Gigaspora monosporum*, *Glomus* spp., *Laccaria* spp., *Lactobacillus buchneri*, *Paraglomus* spp., *Pisolithus tinctorius*, *Pseudomonas* spp., *Rhizobium* spp., especialmente *Rhizobium trifolii*, *Rhizopogon* spp., *Scleroderma* spp., *Suillus* spp., *Streptomyces* spp.

Los ejemplos de extractos de las plantas y los productos formados por microorganismos, incluso las proteínas y los metabolitos secundarios, que se usan o pueden usarse como plaguicidas biológicos son:

Allium sativum, *Artemisia absinthium*, azadirachtin, Biokeeper WP, *Cassia nigricans*, *Celastrus angulatus*, *Chenopodium anthelminticum*, chitin, Armour-Zen, *Dryopteris filix-mas*, *Equisetum arvense*, Fortune Aza, Fungastop, Heads Up (extracto de saponina de la quinoa *Chenopodium*), piretrum/piretrinas, *Quassia amara*, *Quercus*, Quillaja, Regalia, "Requiem TM Insecticide", rotenone, riania/rianodina, *Symphytum officinale*, *Tanacetum vulgare*, thymol, Triact 70, TriCon, *Tropaeolum majus*, *Urtica dioica*, Veratrin, *Viscum album*, extracto de Brassicaceae, especialmente el polvo de colza de semilla oleaginosa y el polvo de mostaza.

Protectores como componentes de la mezcla

Los compuestos de la fórmula (I) pueden combinarse con protectores, por ejemplo benoxacor, cloquintocet (-mexil), ciometrinil, ciprosumfamid, diclorimid, fenclorazol (-etil), fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifen (-etil), mafenpir (-dietil), anhídrido naftálico, oxabetrinil, 2-metoxi-N-(4-

[(metilcarbamoil)amino]fenil}sulfonil)benzamida (CAS 129531-12-0), 4-(dicloroacetil)-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decano (CAS 71526-07-3), 2,2,5-trimetil-3-(dicloroacetil)-1,3-oxazolidina (CAS 52836-31-4).

Plantas y partes de las plantas

Todas las plantas y partes de plantas pueden tratarse de acuerdo con la invención. Se entenderá como plantas aquí todas las plantas y poblaciones de las plantas, tales como las plantas silvestres deseables e indeseables o las plantas de cultivo (que incluyen las plantas de cultivo que se dan naturalmente), por ejemplo, los cereales (trigo, arroz, triticale, cebada, centeno, avena), maíz, soja, papa, remolacha, caña de azúcar, tomates, arvejas) y otras especies vegetales, algodón, tabaco, colza oleaginosa y también plantas frutales (con la manzana, pera, frutos cítricos y uvas). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse por métodos de reproducción y optimización convencionales o mediante métodos de ingeniería genética y biotecnológica o combinaciones de estos métodos, incluso las plantas transgénicas e incluyen cultivares de plantas que son susceptibles de protegerse o no susceptibles de protegerse por los derechos de los productores de plantas. Se entenderá que las partes de las plantas son todas las plantas y los órganos de las plantas por encima y por debajo del suelo, tales como el brote, la hoja, la flor y la raíz, se dan ejemplos que son las hojas, las agujas, los tallos, las ramas, las flores, los cuerpos de los frutos, los frutos y las semillas y también las raíces, los tubérculos y los rizomas. Las partes de la planta también incluyen el material cosechado y el material de propagación vegetativo y generativo, por ejemplo, los gajos, los tubérculos, los rizomas, las guías y las semillas.

El tratamiento de la invención de las plantas y de las partes de las plantas con los compuestos de la fórmula (I) se efectúa directamente o permitiéndoles que actúen sobre los alrededores, el hábitat o el espacio de almacenamiento de las mismas mediante los métodos de tratamiento habituales, por ejemplo, por inmersión, aspersión, evaporación, brumización, difracción, pintura, inyección y, en el caso

del material de propagación, especialmente en el caso de las semillas, también mediante la aplicación de uno o más recubrimientos.

Como ya se mencionó más arriba, es posible tratar todas las plantas y sus partes de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferida, las especies de plantas silvestres y cultivares de plantas, o aquellas obtenidas por métodos de reproducción biológica convencional, tales como cruza o fusión de protoplastos, y partes de estas, se tratan. En una forma de realización preferida adicional, las plantas transgénicas y los cultivares de plantas obtenidas mediante métodos de ingeniería genética, si corresponde en combinación con métodos convencionales (Organismos Modificados Genéticamente), y sus partes, se someten a tratamiento. Los términos "partes" o "partes de las plantas" se han explicado con anterioridad. Se da particular preferencia de acuerdo con la invención al tratamiento de las plantas de los respectivos cultivares de plantas habituales en el mercado o aquellos que están en uso. Se entiende que los cultivares de las plantas significan plantas que tienen nuevas propiedades ("rasgos") que se han cultivado mediante reproducción convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Pueden ser cultivares, variedades, biotipos o genotipos.

Plantas transgénicas, tratamiento de la semilla y eventos de integración

Las plantas transgénicas preferidas y los cultivares de plantas (aquellos obtenidos mediante ingeniería genética) que se tratarán de acuerdo con la invención incluyen todas las plantas que, a través de la modificación genética, recibieron material genético que imparte propiedades útiles ventajosas particulares ("rasgos") a esas plantas. Ejemplos de dichas propiedades son el mejor crecimiento de las plantas, aumento de la tolerancia a las temperaturas altas o bajas, aumento de la tolerancia a las inundaciones o a niveles de agua o salinidad en el suelo, mejorado rendimiento de floración, más facilidad de cosecha, maduración acelerada, niveles de cosecha más altos, calidad más alta y/o mayor valor nutricional de los productos cosechados, mejor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos cosechados. Ejemplos adicionales y particularmente enfatizados de dichas

propiedades son el aumento de la resistencia de las plantas contra plagas animales y microbianas, tales como insectos, arácnidos, nematodos, termitas, babosas y serpientes, por ejemplo, debido a toxinas formadas en las plantas, en particular aquellas formadas en las plantas mediante material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo por los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF y también sus combinaciones), y también aumento de la resistencia de las plantas contra hongos fitopatogénicos, bacterias y/o virus causados, por ejemplo, por resistencia adquirida sistémica (SAR, por sus siglas en inglés), sistemina, fitoalexinas, generadores y genes de resistencia y las proteínas y las toxinas expresadas de esta manera, y también aumento de la resistencia de las plantas a ciertos ingredientes herbicidas activos, por ejemplo, imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo el gen "PAT"). Los genes que imparten las propiedades deseadas ("rasgos") en cuestión también pueden estar presentes en combinaciones entre sí en plantas transgénicas. Los ejemplos de las plantas transgénicas incluyen las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz, triticale, cebada, centeno, avenas), maíz, soja, papa, remolacha, caña de azúcar, tomates, arvejas y otros tipos de verduras, algodón, tabaco, colza y también plantas frutales (donde las frutas son manzana, pera, frutas cítricas y uvas), donde se da énfasis particular al maíz, a la soja, al trigo, al arroz, a las papas, al algodón, a la caña de azúcar, al tabaco y a la colza oleaginosa. Las propiedades ("rasgos") que se enfatizan particularmente son el aumento de la resistencia de las plantas a los insectos, arácnidos, nematodos y babosas y serpientes.

Protección de los cultivos - tipos de tratamiento

Las plantas y las partes de la planta se tratan con los compuestos de la fórmula (I) directamente o mediante la acción en sus alrededores, el hábitat o el espacio de almacenamiento con el uso de métodos de tratamiento habituales, por ejemplo, por inmersión, aspersión, atomización, riego, evaporación, espolvoreado, brumización, dispersión, espuma, pintura, dispersión, inyección, mojado (empapado), riego por goteo y en el caso del material de propagación, en particular en el caso de la semilla,

además, mediante tratamiento de la semilla en seco, tratamiento líquido de la semilla, tratamiento por emulsión, por incrustación, por recubrimiento con una o más capas, etc. Es posible, además, aplicar los compuestos de la fórmula (I) mediante el método de volumen ultra bajo o inyectar la forma de aplicación al compuesto de la fórmula (I) mismo en el suelo.

Un tratamiento directo preferido de la planta es la aplicación foliar, es decir, los compuestos de la fórmula (I) se aplican al follaje, donde la frecuencia del tratamiento y la tasa de aplicación deben ajustarse de acuerdo con el nivel de infestación con la plaga en cuestión.

En el caso de los compuestos sistémicamente activos, los compuestos de la fórmula (I) también acceden a las plantas a través del sistema de la raíz. Las plantas luego se tratan mediante la acción de los compuestos de la fórmula (I) en el hábitat de la planta. Esto puede lograrse, por ejemplo, mediante empapado, o mediante el mezclado en el suelo o la solución de nutrientes, lo que significa que el lugar de la planta (por ej., suelo o sistemas hidrofóbicos) se impregna con una forma líquida de los compuestos de la fórmula (I), o mediante aplicación al suelo, lo que significa que los compuestos de la fórmula (I) se introducen en forma sólida (por ej., en la forma de gránulos) en el locus de las plantas. En el caso de los cultivos de arrozales, esto también puede lograrse mediante la medición del compuesto de la fórmula (I) en una forma de aplicación sólida (por ejemplo como gránulos) en un campo de arroz inundado.

Tratamiento de las semillas

El control de las plagas animales mediante el tratamiento de la semilla de las plantas se ha conocido durante mucho tiempo y es el tema de mejoras constantes. No obstante, el tratamiento de la semilla define a una serie de problemas que no pueden siempre resolverse de un modo satisfactorio. De este modo, es deseable desarrollar métodos para proteger la semilla y la planta que germina, lo cual evita o al menos reduce considerablemente la aplicación adicional de plaguicidas durante el almacenamiento, después de sembrar o después de la emergencia de las plantas.

Además, es deseable optimizar la cantidad de principio activo usado para proporcionar óptima protección para la semilla y la planta que germina del ataque de plagas animales, pero sin daño para la planta en sí misma con el principio activo usado. En particular, los métodos para el tratamiento de la semilla también deben considerar las propiedades nematocidas o insecticidas intrínsecas de las plantas transgénicas tolerantes o resistentes a las plagas para lograr la protección óptima de la semilla y la planta que germina con un mínimo gasto en plaguicidas.

La presente invención se refiere también, por lo tanto, en particular, a un método para la protección de la semilla y las plantas que germinan del ataque de las plagas, mediante el tratamiento de la semilla con uno de los compuestos de la fórmula (I). El método de acuerdo con la invención para la protección de la semilla y las plantas que germinan contra el ataque de las plagas comprende además un método en el cual se trata la semilla simultáneamente en una operación o de manera secuencial con un compuesto de la fórmula (I) y un componente para mezclar. También comprende, además, un método donde se trata la semilla en diferentes momentos con un compuesto de la fórmula (I) y un componente para mezclar.

La invención se refiere también al uso de los compuestos de la fórmula (I) para el tratamiento de la semilla para proteger la semilla y la planta resultante de las plagas animales.

La invención se refiere, además, a la semilla que se ha tratado con un compuesto de la fórmula (I) para la protección de las plagas animales. La invención se refiere también a la semilla que se ha tratado simultáneamente con un compuesto de la fórmula (I) y un componente para mezclar. La invención se refiere, además, a la semilla que se ha tratado en diferentes momentos con un compuesto de la fórmula (I) y un componente para mezclar. En el caso de la semilla que se ha tratado en diferentes momentos con un compuesto de la fórmula (I) y un componente para mezclar, las sustancias individuales pueden estar presentes en la semilla en capas diferentes. En este caso, las capas que comprenden un compuesto de fórmula (I) y un componente para mezclar pueden separarse opcionalmente por una capa

intermedia. La invención también se refiere a la semilla, en la cual se ha aplicado un compuesto de la fórmula (I) y un componente para mezclar se han aplicado como parte de un recubrimiento o como una capa adicional o capas adicionales además de un recubrimiento.

La invención se refiere, además, a la semilla que, después del tratamiento con un compuesto de la fórmula (I), se somete a un proceso de recubrimiento con película para prevenir la abrasión por el polvo sobre la semilla.

Una de las ventajas encontradas con un compuesto que actúa sistémicamente de fórmula (I) es el hecho que, mediante el tratamiento de la semilla, no solamente la semilla misma, sino también las plantas que resultan de ella se protegen, después de la emergencia, contra las plagas animales. De esta manera, el tratamiento inmediato del cultivo en el momento de la siembra o inmediatamente después de ella puede aplicarse.

Una ventaja adicional es que el tratamiento de la semilla con un compuesto de la fórmula (I) puede mejorar la germinación y la emergencia de la semilla tratada.

Del mismo modo se considera ventajoso que los compuestos de la fórmula (I) puedan usarse, también, especialmente para la semilla transgénica.

Además, los compuestos de la fórmula (I) pueden emplearse en combinación con las composiciones de tecnología de señalización, lo que conduce a la mejor colonización de los simbiontes tales como, por ejemplo, bacterias y hongos rhizobia, mycorrhizae y/o endofíticos y/o para la fijación optimizada de nitrógeno.

Los compuestos de la fórmula (I) son adecuados para la protección de la semilla de cualquier variedad de plantas que se usa en la agricultura, en el invernadero, en los bosques o en horticultura. Más particularmente, esto incluye semilla de cereales (por ejemplo, trigo, cebada, centeno, mijo y avenas), maíz, algodón, soja, arroz, papas, girasoles, café, tabaco, canola, colza oleaginosa, remolacha (por ejemplo, remolacha azucarada y remolacha forrajera), maníes, verduras (por ejemplo

tomates, pepinos, habas vegetales crucíferos, cebollas y lechuga), plantas frutales, céspedes y plantas ornamentales. Es de particular importancia el tratamiento de la semilla de los cereales (tales como el trigo, la cebada, el centeno, el mijo y el sorgo y las avenas), el maíz, la soja, el algodón, la canola, la colza oleaginosa y el arroz.

Como se mencionó más arriba, el tratamiento de las semillas transgénicas con un compuesto de la fórmula (I) también es de particular importancia. Esto incluye la semilla de las plantas que generalmente contienen por lo menos un gen heterólogo que controla la expresión de un polipéptido que tiene propiedades nematocidas y/o insecticidas en particular. Los genes heterólogos en la semilla transgénica pueden originarse de microorganismos tales como especies *Bacillus*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Serratia*, *Trichoderma*, *Clavibacter*, *Glomus* o *Gliocladium*. La presente invención es particularmente adecuada para el tratamiento de la semilla transgénica que contiene por lo menos un gen heterólogo que se origina de *Bacillus* sp. El gen heterólogo deriva más preferentemente de *Bacillus thuringiensis*.

En el contexto de la presente invención, el compuesto de la fórmula (I) se aplica a la semilla. La semilla se trata preferentemente en un estado en el cual es lo suficientemente estable para que no ocurra daño en el transcurso del tratamiento. En general, la semilla puede tratarse en cualquier momento entre la cosecha y la siembra. Es habitual usar la semilla que se ha separado de la planta y se ha liberado de las mazorcas, las cáscaras, las ramitas, los recubrimientos, las barbas o la carne de las frutas. Por ejemplo, es posible usar una semilla que se ha cosechado, limpiado y secado hasta lograr un contenido de humedad que permita el almacenamiento. Alternativamente, también es posible usar la semilla que, después de secar, se ha tratado, por ejemplo, con agua y luego se ha secado nuevamente, por ejemplo, cebado. En el caso de la semilla de arroz, también es posible usar la semilla que se ha hinchado previamente en agua hasta una cierta etapa (etapa de pechuga de paloma) por ejemplo, que conduce a la germinación mejorada y la emergencia más uniforme.

Cuando se trata la semilla, debe tenerse cuidado generalmente de que la cantidad de compuesto de la fórmula (I) aplicada a la semilla y/o la cantidad de los aditivos adicionales se elija de manera tal que la germinación de la semilla no se vea afectada de manera adversa, o que la planta resultante no resulte dañada. Esto tiene que asegurarse en particular en el caso de principios activos que puedan exhibir efectos fitotóxicos en ciertos índices de aplicación.

En general, los compuestos de la fórmula (I) se aplican a la semilla en la forma de una formulación apropiada. Las formulaciones apropiadas y los procesos para el tratamiento de las semillas resultan conocidos para la persona con experiencia en el arte.

Los compuestos de la fórmula (I) pueden convertirse en las formulaciones de productos de recubrimiento de semillas habituales tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, lechadas u otras composiciones de recubrimiento para la semilla, y también formulaciones ULV.

Estas formulaciones se preparan de un modo conocido mediante el mezclado de los compuestos de la fórmula (I) con aditivos habituales, tales como, por ejemplo, extendedores habituales y también solventes o diluyentes, tintes, agentes humectantes, dispersantes, emulsionantes, antiespumantes, conservantes, aglutinantes secundarios, adhesivos, gibberelinas y también agua.

Los tintes que pueden estar presentes en las formulaciones del producto de recubrimiento de la semilla útiles de acuerdo con la invención son todos tintes que son habituales para dichos fines. Es posible usar pigmentos, que son escasamente solubles en agua, o tintes, que son solubles en agua. Los ejemplos incluyen los tintes aquellos conocidos con los nombres de Rhodamine B, C.I. Pigmento Rojo 112 y C.I. Disolvente rojo 1.

Los agentes humectantes útiles que pueden estar presentes en las formulaciones del producto de recubrimiento de la semilla que pueden utilizarse de acuerdo con la invención todas sustancias que promueven la humectación y que son habituales para

la formulación de principios agroquímicos activos. Los alquilnaftalensulfonatos, tales como diisopropil o diisobutilnaftalen sulfonatos, pueden usarse con preferencia.

Los dispersantes y/o los emulsionantes adecuados que pueden estar presentes en las formulaciones de recubrimiento de la semilla que pueden utilizarse de acuerdo con la invención son dispersantes no iónicos, aniónicos y catiónicos habituales para la formulación de principios agroquímicos activos. Los dispersantes no iónicos y aniónicos o las mezclas de dispersantes no iónicos o aniónicos pueden usarse con preferencia. Los dispersantes no iónicos adecuados incluyen, especialmente, polímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, alquilfenol, éteres de poliglicol y éteres de triestirilfenol poliglicólico, y los derivados fosfatados o sulfatados de los anteriores. Los dispersantes aniónicos apropiados son, especialmente, los lignosulfonatos, las sales del ácido poliacrílico y los condensados de arilsulfonato/formaldehído.

Las antiespumantes que pueden estar presentes en las formulaciones de recubrimiento de la semilla útiles de acuerdo con la invención son todas sustancias inhibidoras de espuma habituales para la formulación de principios agroquímicos activos. Los antiespumantes de silicona y el estearato de magnesio pueden usarse con preferencia.

Los conservantes que pueden estar presentes en las formulaciones de recubrimiento de la semilla útiles de acuerdo con la invención son todas sustancias que pueden utilizarse para dichos fines en las composiciones agroquímicas. Los ejemplos incluyen diclorofenol y alcohol bencílico semiformal.

Los espesantes secundarios que pueden estar presentes en las formulaciones de recubrimiento de la semilla útiles de acuerdo con la invención son todas sustancias que pueden usarse para dichos fines en las composiciones agroquímicas. Los ejemplos preferidos incluyen los derivados de celulosa, los derivados de ácido acrílico, xantán, arcillas modificadas y sílice finamente dividido.

Los adhesivos útiles que pueden estar presentes en las formulaciones del producto de recubrimiento de la semilla útiles de acuerdo con la invención son todos los aglutinantes habituales que pueden usarse en los productos de recubrimiento de la semilla. Los ejemplos preferidos incluyen la polivinilpirrolidona, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico y tilosa.

Las giberelinas que pueden estar presentes en las formulaciones del recubrimiento de las semillas que pueden usarse de acuerdo con la invención son preferentemente las giberelinas A1, A3 (= ácido gibberélico), A4 y A7; se da particular preferencia al uso de ácido gibberélico. Las giberelinas son conocidas (véase R. Wegler "Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel", vol. 2, Springer Verlag, 1970, pp. 401-412).

Las formulaciones de recubrimiento para la semilla que pueden usarse de acuerdo con la invención pueden usarse para tratar una amplia variedad de clases diferentes de semilla, ya sea directamente o después previo a la dilución con agua. Por ejemplo, los concentrados o las preparaciones que pueden obtenerse de ellos mediante dilución con agua pueden usarse para recubrir la semilla de los cereales, tales como el trigo, la cebada, el centeno, las avenas y los triticales, y también la semilla de maíz, soja, arroz, colza oleaginosa, habas, algodón, girasoles, soja y remolachas, o bien una amplia variedad de semilla de vegetales diferentes. Las formulaciones para recubrimiento de semillas que pueden usarse de acuerdo con la invención o sus formas de uso diluidas también pueden usarse para recubrir la semilla de plantas transgénicas.

Para el tratamiento de la semilla con las formulaciones para el recubrimiento de la semilla que pueden usarse de acuerdo con la invención, o las formas de uso preparadas a partir de éstas, todas las unidades de mezclado que pueden usarse habitualmente para el recubrimiento de las semillas son útiles. Específicamente, el procedimiento en el recubrimiento de la semilla es colocar la semilla en una mezcladora en una operación en partida o continua, agregar la cantidad deseada particular de formulaciones de recubrimiento de las semillas, ya sea como están o

después de la dilución previa con agua, y mezclar hasta que la formulación se distribuya de manera homogénea en la semilla. Si corresponde, a esto le sigue una operación de secado.

La tasa de aplicación de las formulaciones para el recubrimiento de la semilla que pueden utilizarse de acuerdo con la invención puede variarse dentro de un rango relativamente alto. Se guía por el contenido particular de los compuestos de la fórmula (I) en las formulaciones y por las semillas. Las tasas de aplicación del compuesto de la fórmula (I) son generalmente entre 0,001 y 50 g por kilogramo de semilla, preferentemente entre 0,01 y 15 g por kilogramo de semilla.

Salud animal

En el campo de la salud animal, es decir, el campo de la medicina veterinaria, los compuestos de la fórmula (I) son activos contra parásitos animales, en particular ectoparaásitos o endoparásitos. El término "endoparásitos" incluye especialmente helmintos y protozoarios, tales como coccidia. Los ectoparásitos son normalmente y preferentemente artrópodos, especialmente insectos y ácaridos.

En el campo de la medicina veterinaria, los compuestos de la fórmula (I) que tienen toxicidad endotérmica favorable para controlar los parásitos que ocurren en la reproducción animal y en el apareamiento animal en el ganado, los animales que se reproducen, los animales de zoológico, los animales de laboratorio, animales experimentales y animales domésticos. Son activos contra todas las etapas o contra etapas específicas del desarrollo de los parásitos.

El ganado agrícola incluye, por ejemplo, mamíferos tales como ovejas, cabras, caballos, burros, camellos, búfalo, conejos, renos, gamo y particularmente ganado y cerdos; aves de corral tales como pavos, patos, ganso y particularmente pollos; peces y crustáceos, por ejemplo, en acuicultura, y también insectos tales como abejas.

Los animales domésticos incluyen, por ejemplo, mamíferos, tales como hámsteres,

cobayos, ratas, ratones, chinchillas, hurones y particularmente perros, gatos, pájaros enjaulados, reptiles, anfibios y peces de acuario.

En una forma de realización preferida, los compuestos de la fórmula (I) se administran a mamíferos.

En otra forma de realización preferida, los compuestos de la fórmula (I) se administran a aves, es decir, a aves enjauladas en particular a aves de corral.

El uso de los compuestos de fórmula (I) para el control de parásitos animales pretende reducir o prevenir una enfermedad, casos de muerte y reducciones en la producción (en el caso de la carne, la leche, la lana, la piel, los huevos, la miel y lo similar), de modo tal que se permita un apareamiento animal más económico y simple y se logre mayor bienestar para el animal.

Con relación al campo de la salud animal, el término "control" o "controlar" significan que los compuestos de la fórmula (I) son efectivos en la reducción de la incidencia del parásito particular en un animal infectado con dichos parásitos hasta un grado inocuo. Más específicamente, "controlar" en el presente contexto significa que el compuesto de la fórmula (I) puede matar el respectivo parásito, inhibir su crecimiento o inhibir su proliferación.

Los artrópodos incluyen:

del orden de Anoplurida, por ejemplo *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp.; del orden de Mallophagida and the suborders de Amblycerina and Ischnocerina, por ejemplo *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.; del orden de Diptera y los subórdenes de Nematocerina and Brachycerina, por ejemplo *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Odagmia* spp., *Wilhelmia* 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., Melophagus spp., Rhinosternus spp., Tipula spp.; del orden de Siphonaptera, por ejemplo Pulex spp., Ctenocephalides spp., Tunga spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp.;

del orden de Heteroptera, por ejemplo Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp.; y las plagas de la higiene del orden de Blattaria.

Los artrópodos incluyen, además:

de la sub-clase de Acari (Acarina) y el orden de Metastigmata, por ejemplo de la familia tales como Argas spp., Ornithodoros spp., Otobius spp., de la familia de Ixodidae tales como Ixodes spp., Amblyomma spp., Rhipicephalus (Boophilus) spp., Dermacentor spp., Haemaphysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp. (el género original de termitas de múltiples huéspedes); del orden de Mesostigmata tales como Dermanyssus spp., Ornithonyssus spp., Pneumonyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp., Acarapis spp.; del orden de Actinotrichida (Prostigmata), por ejemplo Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletiella spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Neotrombicula spp., Listrophorus spp.; y del orden de Acaridida (Astigmata), por ejemplo Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.

Los protozoarios parasitarios incluyen:

Mastigophora (Flagellata), por ejemplo Trypanosomatidae, por ejemplo Trypanosoma b. brucei, T.b. gambiense, T.b. rhodesiense, T. congolense, T. cruzi, T. evansi, T. equinum, T. lewisi, T. percae, T. simiae, T. vivax, Leishmania brasiliensis, L. donovani, L. tropica, por ejemplo Trichomonadidae, por ejemplo Giardia lamblia, G. canis;

Sarcomastigophora (Rhizopoda) tales como Entamoebidae, por ejemplo *Entamoeba histolytica*, Hartmanellidae, por ejemplo *Acanthamoeba* sp., *Harmanella* sp.;

Apicomplexa (Sporozoa) tales como Eimeridae, por ejemplo *Eimeria acervulina*, *E. adenoides*, *E. alabamensis*, *E. anatis*, *E. anserina*, *E. arloingi*, *E. ashata*, *E. auburnensis*, *E. bovis*, *E. brunetti*, *E. canis*, *E. chinchillae*, *E. clupearum*, *E. columbae*, *E. contorta*, *E. crandalis*, *E. deblicieki*, *E. dispersa*, *E. ellipsoidales*, *E. falciformis*, *E. faurei*, *E. flavescens*, *E. gallopavonis*, *E. hagani*, *E. intestinalis*, *E. iroquoina*, *E. irresidua*, *E. labbeana*, *E. leucarti*, *E. magna*, *E. maxima*, *E. media*, *E. meleagridis*, *E. meleagrimitis*, *E. mitis*, *E. necatrix*, *E. ninakohlyakimovae*, *E. ovis*, *E. parva*, *E. pavonis*, *E. perforans*, *E. phasani*, *E. piriformis*, *E. praecox*, *E. residua*, *E. scabra*, *E. spec.*, *E. stiedai*, *E. suis*, *E. tenella*, *E. truncata*, *E. truttae*, *E. zuernii*, *Globidium spec.*, *Isospora belli*, *I. canis*, *I. felis*, *I. ohioensis*, *I. rivolta*, *I. spec.*, *I. suis*, *Cystispora spec.*, *Cryptosporidium spec.*, especialmente *C. parvum*; tales como Toxoplasmodidae, por ejemplo *Toxoplasma gondii*, *Hammondia heydornii*, *Neospora caninum*, *Besnoitia besnoitii*; tales como Sarcocystidae, por ejemplo *Sarcocystis bovicanis*, *S. bovi hominis*, *S. ovicanis*, *S. ovifelis*, *S. neurona*, *S. spec.*, *S. sui hominis*, tales como Leucozoidae, por ejemplo *Leucozytozoon simondi*, tales como Plasmodiidae, por ejemplo *Plasmodium berghei*, *P. falciparum*, *P. malariae*, *P. ovale*, *P. vivax*, *P. spec.*, tales como Piroplasmae, por ejemplo *Babesia argentina*, *B. bovis*, *B. canis*, *B. spec.*, *Theileria parva*, *Theileria spec.*, tales como Adeleina, por ejemplo *Hepatozoon canis*, *H. spec.*

Los endoparásitos patogénicos que son helmintos incluyen Platyhelmintha (p. ej., Monogenea, céstodos y trematodos), nematodos, Acanthocephala y Pentastoma. Estos incluyen:

Monogenea: por ej.,: *Gyrodactylus* spp., *Dactylogyrus* spp., *Polystoma* spp.

Cestodos: del orden de las Pseudophyllidea, por ejemplo: *Diphyllobothrium* spp., *Spirometra* spp., *Schistocephalus* spp., *Ligula* spp., *Bothridium* spp., *Diplogonoporus* spp.;

del orden de Cyclophyllida, por ejemplo: *Mesocestoides* spp., *Anoplocephala* spp., *Paranoplocephala* spp., *Moniezia* spp., *Thysanosoma* spp., *Thysaniezia* spp., *Avitellina* spp., *Stilesia* spp., *Cittotaenia* spp., *Andyra* spp., *Bertiella* spp., *Taenia* spp., *Echinococcus* spp., *Hydatigera* spp., *Davainea* spp., *Railletina* spp., *Hymenolepis* spp., *Echinolepis* spp., *Echinocotyle* spp., *Diorchis* spp., *Dipylidium* spp., *Joyeuxiella* spp., *Diplopylidium* spp.

Trematodos: de la clase de las Digenea, por ejemplo: *Diplostomum* spp., *Posthodiplostomum* spp., *Schistosoma* spp., *Trichobilharzia* spp., *Ornithobilharzia* spp., *Austrotrichobilharzia* spp., *Gigantobilharzia* spp., *Leucochloridium* spp., *Brachylaima* spp., *Echinostoma* spp., *Echinoparyphium* spp., *Echinochasmus* spp., *Hypoderaeum* spp., *Fasciola* spp., *Fascioloides* spp., *Fasciolopsis* spp., *Cyclocoelum* spp., *Typhlocoelum* spp., *Paramphistomum* spp., *Calicophoron* spp., *Cotylophoron* spp., *Gigantocotyle* spp., *Fischoederius* spp., *Gastrothylacus* spp., *Notocotylus* spp., *Catantropis* spp., *Plagiorchis* spp., *Prosthogonimus* spp., *Dicrocoelium* spp., *Eurytrema* spp., *Troglostrongylus* spp., *Paragonimus* spp., *Collyriclum* spp., *Nanophyetus* spp., *Opisthorchis* spp., *Clonorchis* spp., *Metorchis* spp., *Heterophyes* spp., *Metagonimus* spp.;

Nematodos: Trichinellida, por ejemplo: *Trichuris* spp., *Capillaria* spp., *Paracapillaria* spp., *Eucoleus* spp., *Trichomosoides* spp., *Trichinella* spp.;

del orden de Tylenchida, por ejemplo: *Micronema* spp., *Strongyloides* spp.;

del orden de Rhabditida, por ejemplo: *Strongylus* spp., *Triodontophorus* spp., *Oesophagodontus* spp., *Trichonema* spp., *Gyallocephalus* spp., *Cylindropharynx* spp., *Poteriostomum* spp., *Cyclococercus* spp., *Cylicostephanus* spp., *Oesophagostomum* spp., *Chabertia* spp., *Stephanurus* spp., *Ancylostoma* spp., *Uncinaria* spp., *Necator* spp., *Bunostomum* spp., *Globocephalus* spp., *Syngamus* spp., *Cyathostoma* spp., *Metastrongylus* spp., *Dictyocaulus* spp., *Muellerius* spp., *Protostrongylus* spp., *Neostrongylus* spp., *Cystocaulus* spp., *Pneumostomum* spp., *Spicocaulus* spp., *Elaphostrongylus* spp., *Parelaphostrongylus* spp., *Crenosoma* spp., *Paracrenosoma* spp., *Oslerus* spp., *Angiostrongylus* spp.,

Aelurostrongylus spp., *Filaroides* spp., *Parafilaroides* spp., *Trichostrongylus* spp., *Haemonchus* spp., *Ostertagia* spp., *Teladorsagia* spp., *Marshallagia* spp., *Cooperia* spp., *Nippostrongylus* spp., *Heligmosomoides* spp., *Nematodirus* spp., *Hyostromylus* spp., *Obeliscoides* spp., *Amidostomum* spp., *Ollulanus* spp.;

del orden de *Spirurida*, por ejemplo: *Oxyuris* spp., *Enterobius* spp., *Passalurus* spp., *Syphacia* spp., *Aspiculuris* spp., *Heterakis* spp.; *Ascaris* spp., *Toxascaris* spp., *Toxocara* spp., *Baylisascaris* spp., *Parascaris* spp., *Anisakis* spp., *Ascaridia* spp.; *Gnathostoma* spp., *Physaloptera* spp., *Thelazia* spp., *Gongylonema* spp., *Habronema* spp., *Parabronema* spp., *Draschia* spp., *Dracunculus* spp.; *Stephanofilaria* spp., *Parafilaria* spp., *Setaria* spp., *Loa* spp., *Dirofilaria* spp., *Litomosoides* spp., *Brugia* spp., *Wuchereria* spp., *Onchocerca* spp., *Spirocerca* spp.;

Acanthocephala: del orden de las *Oligacanthorhynchida*, por ejemplo: *Macracanthorhynchus* spp., *Prosthenorchis* spp.; del orden de *Polymorphida* por ejemplo: *Filicollis* spp.; del orden de *Moniliformida* por ejemplo: *Moniliformis* spp.;

del orden de *Echinorhynchida*, por ejemplo: *Acanthocephalus* spp., *Echinorhynchus* spp., *Leptorhynchoides* spp.;

Pentastoma: del orden de *Porocephalida*, por ejemplo, *Linguatula* spp.

En el campo veterinario y del apareamiento animal, los compuestos de la fórmula (I) se administran mediante métodos generalmente conocidos en el arte, tales como a través de la vía enteral, parenteral, dérmica o nasal en la forma de preparaciones adecuadas. La administración puede ser profiláctica o terapéutica.

De este modo, una forma de realización de la presente invención se refiere al uso de un compuesto de la fórmula (I) como medicamento.

Un aspecto adicional se refiere al uso de un compuesto de la fórmula (I) como agente anti-endoparasitario, en particular un agente helminticida o un agente anti-protozoario. Los compuestos de la fórmula (I) son adecuados para usar como agente

anti-endoparasitario, especialmente como agente helminticida o agente anti-protozoario, por ejemplo, en la reproducción animal, en el apareamiento animal, en albergues animales y en el sector de higiene.

Un aspecto adicional, a su vez, se refiere al uso de un compuesto de la fórmula (I) como agente anti-ectoparasitario, en particular un artopodicida tal como un insecticida o un acaricida. Un aspecto adicional se refiere al uso de un compuesto de la fórmula (I) como agente anti-ectoparasitario, en particular un artopodicida tal como un insecticida o un acaricida por ejemplo en el apareamiento animal, en la reproducción animal, en albergues para animales o en el sector de higiene.

Control de vector

Los compuestos de la fórmula (I) pueden usarse también en control de vector. En el contexto de la presente invención, un vector es un artrópodo, especialmente un insecto o un arácnido, capaz de transmitir patógenos, por ejemplo virus, gusanos, organismos unicelulares y bacterias, de un reservorio (planta, animal, humano, etc.) a un huésped. Los patógenos pueden transmitirse indistintamente de manera mecánica (por ejemplo tracoma a través de moscas no picadoras) a un huésped o después de la inyección (por ejemplo, parásitos de la malaria por los mosquitos) en un huésped.

Los ejemplos de vectores y las enfermedades que transmiten son:

1) Mosquitos

- Anopheles: malaria, filariasis;
- Culex: Encefalitis japonesa, filariasis, otras enfermedades virales, transmisión de gusanos;
- Aedes: fiebre amarilla, fiebre del dengue, filariasis, otras enfermedades virales;
- Simuliidae: transmisión de gusanos, en particular *Onchocerca volvulus*;

- 2) Piojo: infecciones cutáneas, tifus epidémico;
- 3) Pulgas: plaga, tifus endémico;
- 4) Moscas: enfermedad del sueño (trpanosomiasis); cólera, otras enfermedades bacterianas;
- 5) Termitas: acariosis, tifus epidémico, rickettsiosis pustulosa, tularemia, encefalitis de Saint Louis, encefalitis transmitida por las garrapatas (TBE), fiebre hemorrágica del Congo crimeano, borreliosis;
- 6) Garrapatas: borelliosis tales como *Borrelia duttoni*, encefalitis transmitida por la garrapata, fiebre Q (*Coxiella burnetii*), babesiosis (*Babesia canis canis*).

Ejemplos de vectores en el contexto de la presente invención son insectos tales como áfidos, moscas, saltamontes o arañas, que pueden transmitir los virus de la planta a las plantas. Otros vectores capaces de transmitir los virus de la planta son las termitas araña, los piojos, los escarabajos y los nematodos.

Ejemplos adicionales de vectores en el contexto de la presente invención son insectos y arácnidos tales como mosquitos, especialmente de los géneros *Aedes*, *Anopheles*, por ejemplo *A. gambiae*, *A. arabiensis*, *A. funestus*, *A. dirus* (malaria) y *Culex*, piojo, pulga, moscas, termitas y garrapatas, que pueden transmitir los patógenos a animales y/o a humanos.

El control del vector también es posible si los compuestos de la fórmula (I) producen ruptura de la resistencia.

Los compuestos de la fórmula (I) son adecuados para usar en la prevención de enfermedades y patógenos transmitidos por vectores. De este modo, un aspecto adicional de la presente invención es el uso de los compuestos de la fórmula (I) para control del vector, por ejemplo en agricultura, en horticultura, en bosques, en jardines, y en instalaciones de ocio, y también en la protección de materiales y productos almacenados.

Protección de materiales industriales

Los compuestos de la fórmula (I) son adecuados para proteger los materiales industriales contra el ataque o la destrucción producidos por insectos, por ejemplo de los órdenes Coleoptera, Hymenoptera, Isoptera, Lepidoptera, Psocoptera y Zygentoma.

Se entiende que los materiales industriales en la presente invención significan materiales inanimados, tales como preferentemente plásticos, adhesivos, enduido, papeles y cartones, cuero, madera, productos de madera procesada y composiciones de recubrimiento. El uso de la invención para la protección de la madera se prefiere en particular.

En una forma de realización adicional, los compuestos de la fórmula (I) se usan junto con por lo menos un insecticida adicional y/o por lo menos un fungicida.

En una forma de realización adicional, los compuestos de la fórmula (I) están presentes como un plaguicida listo para usar, es decir, pueden aplicarse al material en cuestión sin modificaciones adicionales. Los insecticidas o fungicidas adecuados adicionales son, en particular, aquellos mencionados más arriba.

De manera sorprendente, se ha encontrado también que los compuestos de la fórmula (I) pueden emplearse para la protección de los objetos que entran en contacto con agua salada o agua salobre, en particular cáscaras, pantallas, redes, edificios, amarres y sistemas de señalización, contra el ensuciamiento. Es igualmente posible usar los compuestos de la fórmula (I) solos o en combinaciones con otros principios activos, como agentes contra el ensuciamiento.

Control de plagas animales en el sector de higiene

Los compuestos de la fórmula (I) son adecuados para controlar plagas animales en el sector de higiene. Más particularmente, la invención puede usarse en el sector de protección doméstica, en el sector de protección de la higiene y en la protección de productos almacenados, en particular para el control de insectos, arácnidos y

termitas encontrados en los espacios cerrados, por ejemplo, en viviendas, en salones de fábricas, oficinas, habitáculos de vehículos. Para controlar las plagas animales, los compuestos de la fórmula (I) se usan solos o en combinación con otros principios activos y/o auxiliares. Se usan preferentemente en productos insecticidas domésticos. Los compuestos de la fórmula (I) son efectivos contra especies sensibles y resistentes, y contra todas las etapas de desarrollo.

Estas plagas incluyen, por ejemplo, las plagas de la clase Arachnida, de los órdenes Scorpiones, Araneae and Opiliones, de las clases Chilopoda y Diplopoda, de la clase Insecta del orden Blattodea, de los órdenes Coleoptera, Dermaptera, Diptera, Heteroptera, Hymenoptera, Isoptera, Lepidoptera, Phthiraptera, Psocoptera, Saltatoria o Orthoptera, Siphonaptera y Zygentoma y de la clase Malacostraca del orden Isopoda.

La aplicación se lleva a cabo, por ejemplo, en aerosoles, productos en aerosol no presurizado, por ejemplo aerosoles de bomba y atomizador, sistemas de brumización automáticos, brumizadores, espumas, geles, productos evaporadores con comprimidos evaporadores fabricados de celulosa o plástico, evaporadores líquidos, evaporadores de gel y membrana, evaporadores accionados con propelente, sistemas de evaporación pasiva, o sin energía, papeles para polillas, bolsas para polillas y geles para polillas, como gránulos o volátiles, en cebos para esparcir o estaciones de cebo.

Descripción de los procesos y de los intermediarios

Los ejemplos de preparación y uso que siguen ilustran la invención sin limitarla. Los productos se caracterizaron mediante espectroscopía ^1H RNM y/o LC-MS (Cromatografía Líquida Espectrometría de Masa).

Los valores logP se determinaron de acuerdo con el Lineamiento OECD 117 (Directiva EC 92/69/EEC) por HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) con el uso de columnas de fase inversa (RP) (C18), mediante los siguientes métodos:

[a] La determinación por LC-MS en el rango ácido se lleva a cabo a un pH 2,7 con ácido fórmico acuoso al 0,1% y acetonitrilo (contiene ácido fórmico al 0,1%) como eluyentes; gradiente lineal de acetonitrilo al 10% a acetonitrilo al 95%.

[b] La determinación por LC-MS en el rango neutro se lleva a cabo a un pH 7,8 con solución 0,001 molar acuosa de carbonato ácido de amonio y acetonitrilo como eluyentes; gradiente lineal de acetonitrilo al 10% a acetonitrilo al 95%.

La calibración se efectúa con el uso de alcan-2-onas no ramificadas (que tienen 3 a 16 átomos de carbono) con valores logP conocidos (valores logP determinados en base a los tiempos de retención por interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

Los espectros de RNM se determinaron con el uso de un Bruker Avance 400 provisto de un cabezal de sonda de flujo (volumen de 60 μ l). En casos individuales, los espectros de RNM se midieron con un Avance DRX 500 o Bruker Avance II 600.

Datos de RNM de los ejemplos seleccionados

Método de listas de picos de RNM

Los datos de ^1H -RNM de los ejemplos seleccionados se indican en forma de listas de picos de ^1H -RNM. Para cada pico de la señal, primero se enumera el valor δ en ppm y luego la intensidad de señal en paréntesis. Los números pares de δ valor–intensidad de señal para diferentes picos de señal se enumeran con separación uno de otro mediante puntos y coma.

La lista de los picos para un ejemplo entonces toma la forma de:

δ_1 (intensidad₁); δ_2 (intensidad₂);.....; δ_i (intensidad_i);.....; δ_n (intensidad_n)

La intensidad de las señales agudas se correlaciona con la altura de las señales en un ejemplo impreso de un espectro de RNM en cm y muestra las proporciones reales de las intensidades de señal. En el caso de las señales amplias, varios picos o el

medio de la señal y su intensidad relativa pueden mostrarse en comparación con la señal más intensa en el espectro.

Para la calibración de la derivación química para los espectros ^1H RNM, usamos tetrametilsilano y/o la desviación química del disolvente usado, particularmente en el caso de los espectros medidos en DMSO. Por lo tanto, el pico de tetrametilsilano puede, aunque no necesariamente, ocurrir en las listas de los picos de RNM.

Las listas de los picos de ^1H RNM son similares a las impresiones de ^1H RNM convencionales y de este modo usualmente contienen todos los picos enumerados en una interpretación de RNM convencional.

Además, al igual que las impresiones de ^1H RNM convencionales, pueden mostrar señales de disolventes, señales de estereoisómeros de los compuestos diana que del mismo modo se proporcionan con la invención y/o los picos de las impurezas.

En el informe de las señales de los compuestos dentro del rango delta de disolventes y/o agua, nuestras listas de los picos de ^1H RNM muestran los picos de disolvente estándar, por ejemplo los picos de DMSO en DMSO- D_6 y el pico de agua, que usualmente tienen alta intensidad en promedio.

Los picos de los estereoisómeros de los compuestos buscados y/o los picos de las impurezas usualmente tienen una intensidad más baja en promedio que los picos de los compuestos buscados (por ejemplo con una pureza de $>90\%$).

Dichos estereoisómeros y/o dichas impurezas pueden ser típicos del proceso de preparación particular. Sus picos pueden ayudar, de este modo, a identificar la reproducción de nuestro proceso de preparación con referencia a las "impresiones de productos secundarios".

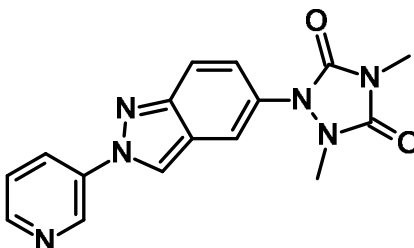
Un experto que calcula los picos de los compuestos buscados mediante métodos conocidos (MestreC, simulación de ACD, pero también con valores esperados evaluados empíricamente) puede, si se requiere, aislar los picos de los compuestos buscados opcionalmente con el uso de filtros de intensidad adicionales. Este

aislamiento sería similar a la recolección de picos relevantes en la interpretación de ^1H -RNM convencional.

Los detalles adicionales para los picos de ^1H RNM pueden encontrarse en la Base de Datos de la Divulgación de Investigación número 564025.

Síntesis de los compuestos de la fórmula (I)

Ejemplo 1: 1,4-Dimetil-2-[2-(piridin-3-il)-2*H*-indazol-5-il]-1,2,4-triazolidin-3,5-diona



Método A: Catálisis de cobre

Se cargó un recipiente apto para microondas con 1,00 g (3,65 mmol) de 5-bromo-2-(piridin-3-il)-2*H*-indazol (para la preparación véase la WO 2016/071499 A1 y WO 2016/087421 A1), se agregaron 0,49 g (3,83 mmol) de 1,4-dimetil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona, 115 μl (0,10 g, 0,73 mmol) de *trans*-*N,N'*-dimetilciclohexan-1,2-diamina, 0,07 g (0,36 mmol) de yoduro de cobre(I), 0,18 g (1,09 mmol) de yoduro de potasio y 1,51 g (10,94 mmol) de carbonato de potasio, y 100 ml de tolueno. La mezcla de la reacción se agitó a 150°C en un microondas Anton Paar Monowave 400 durante 60 minutos, luego se enfrió y se liberó del solvente bajo presión reducida.

La reacción se repitió dos veces. Los respectivos residuos se combinaron, se agitaron con acetonitrilo y se filtraron a través de Celite. El filtrado se liberó del solvente bajo presión reducida, se absorbió en metanol y se aplicó a Isolute. La purificación por medio de MPLC con el uso de RP-18 con agua/acetonitrilo/0,1%

ácido fórmico dio 1,18 g (100% de pureza por LC/MS, 33% de la teoría) del compuesto del título.

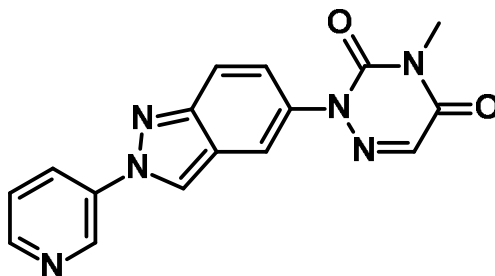
Método B: Catálisis de paladio

Un balón de 50 ml se cargó con 100 mg (0,37 mmol) de 5-bromo-2-(piridin-3-yl)-2*H*-indazol (para la preparación véase WO 2016/071499 A1 y WO 2016/087421 A1), 49 mg (0,38 mmol) de 1,4-dimetil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona, 21 mg (0,04 mmol) de tris(dibencilideneacetona)dipaladio(0), 37 mg (0,07 mmol) de 5-(di-*ter*-butilfosfin)-1,3,5-trifenil-1*H*-[1,4]-bipirazol y 357 mg (1,09 mmol) de carbonato de cesio, el matraz se enjuagó con argón y se agregaron 10 ml de alcohol *ter*-amílico desgasificado. La mezcla de la reacción se agitó a 100°C hasta la mañana siguiente, luego se enfrió y se liberó del solvente bajo presión reducida. El residuo se absorbió en acetonitrilo y se aplicó a Isolute. La purificación por medio de MPLC con el uso de RP-18 con agua/acetonitrilo/0,1% ácido fórmico dio 69 mg (98% de pureza por LC/MS, 58% de la teoría) del compuesto del título.

logP(HCOOH) 1,24; logP(neutral) 1,31

¹H-RNM (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 9,35 (d,1H), 9,29 (s,1H), 8,69 (d,1H), 8,49-8,52 (m,1H), 7,87 (d,1H), 7,78 (s,1H), 7,69-7,66 (m,1H), 7,39 (dd,1H), 3,05 (s,3H), 3,03 (s,3H) ppm.

Ejemplo 2: 4-Metil-2-[2-(piridin-3-il)-2*H*-indazol-5-il]-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diona



Método A: Catálisis de cobre

Se cargó un balón de 50 ml con 600 mg (2,19 mmol) de 5-bromo-2-(piridin-3-il)-2H-indazol (para la preparación véase la WO 2016/071499 A1 y WO 2016/087421 A1), se agregaron 292 mg (2,30 mmol) de 4-metil-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diona, 70 μ l (62 g, 0,44 mmol) de *trans*-*N,N'*-dimetilciclohexan-1,2-diamina, 42 g (0,22 mmol) de yoduro de cobre(I), 109 g (0,66 mmol) de yoduro de potasio y 908 g (6,66 mmol) de carbonato de potasio. El matraz se enjuagó con argón, y se agregaron 20 ml de tolueno. La mezcla de la reacción se agitó a reflujo hasta la mañana siguiente, luego se enfrió y se liberó del solvente bajo presión reducida. El residuo se absorbió en acetonitrilo y se filtró a través de Celite, y el filtrado se liberó del solvente bajo presión reducida. La mezcla cruda se suspendió en acetonitrilo y se aplicó a Isolute. La purificación por medio de MPLC con el uso de RP-18 con agua/acetonitrilo/0,1% ácido fórmico dio 30 mg (97% de pureza por LC/MS, 4% de la teoría) del compuesto del título.

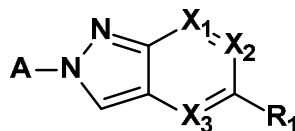
logP(HCOOH) 1,38; logP(neutral) 1,47

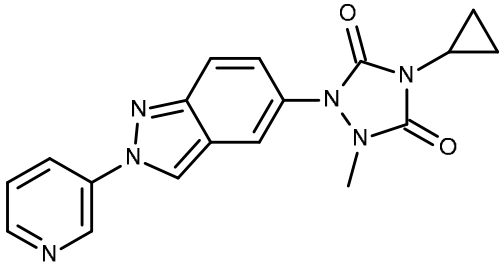
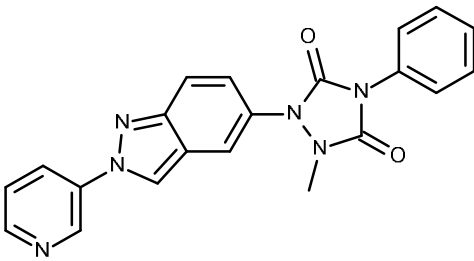
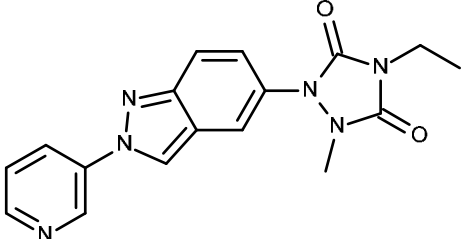
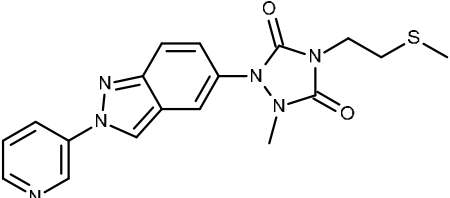
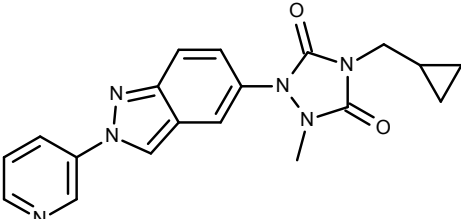
¹H-RNM (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 9,50-9,34 (m,2H), 8,72-8,65 (m,1H), 8,52 (d,1H), 7,92 (d,1H), 7,84 (d,1H), 7,76 (s,1H), 7,74-7,65 (m,1H), 7,43 (dd,1H), 3,24 (s,3H) ppm.

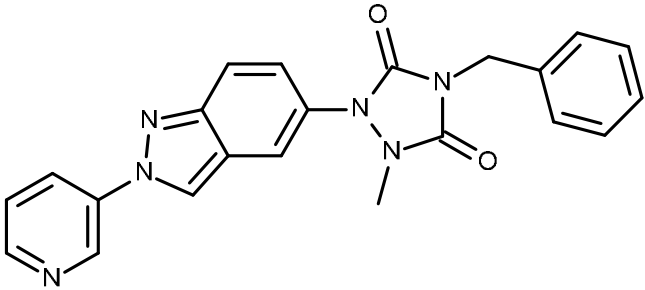
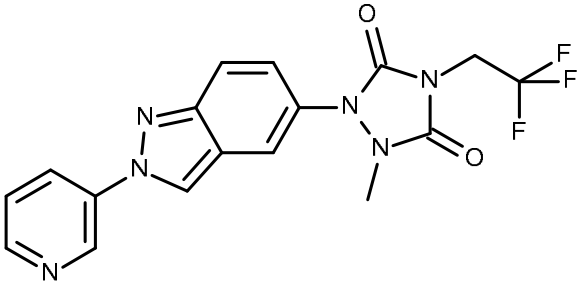
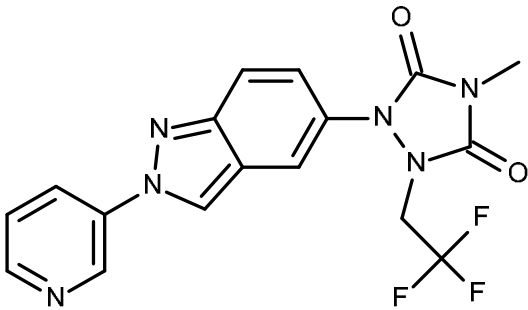
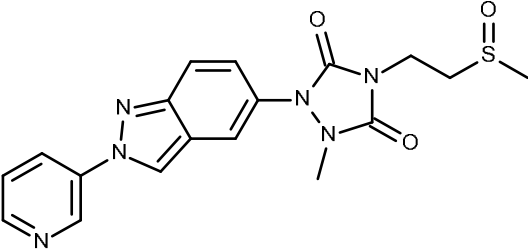
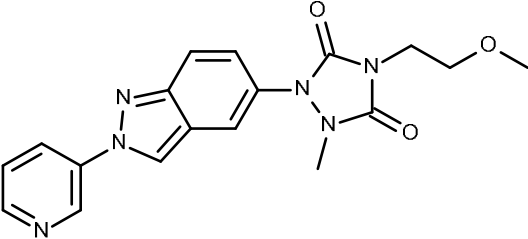
Los compuestos adicionales de la fórmula (I) se enumeran en la Tabla 1 que sigue y los correspondientes datos analíticos en la Tabla 2.

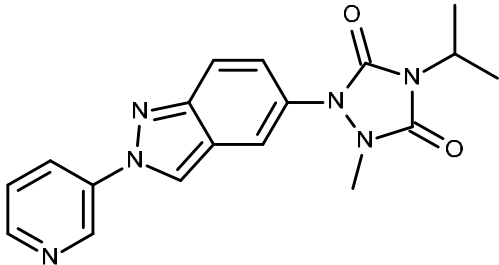
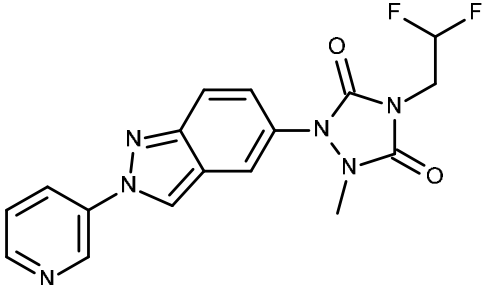
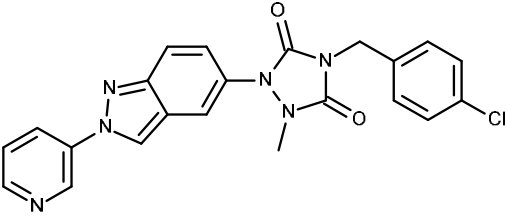
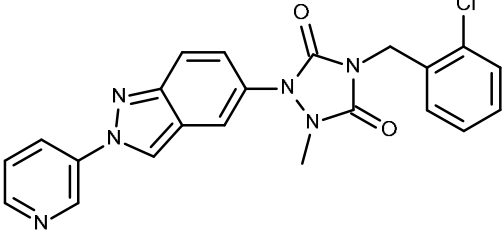
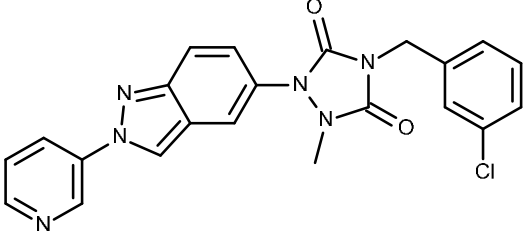
Tabla 1

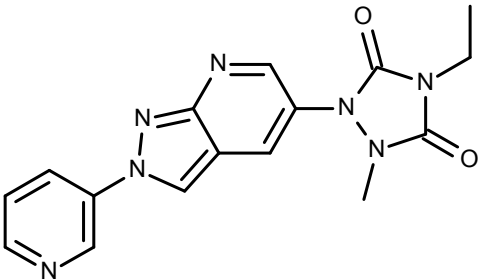
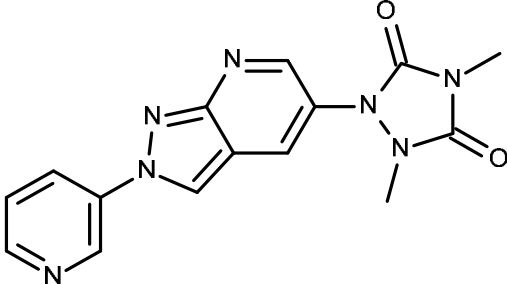
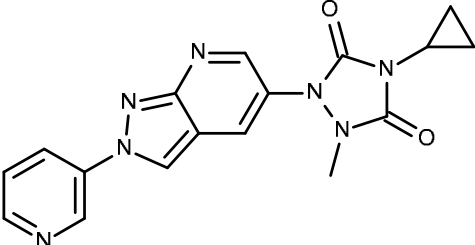
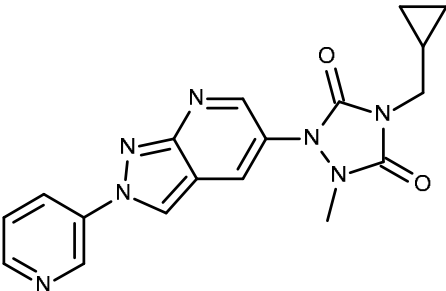
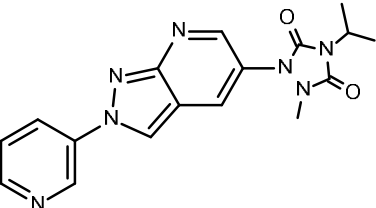
Compuestos de la fórmula (I)

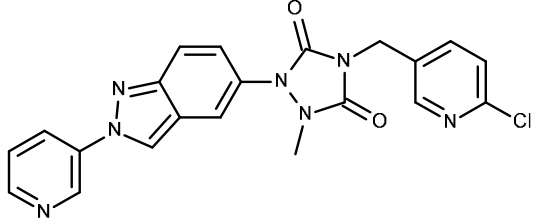
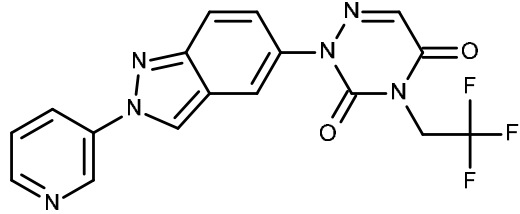
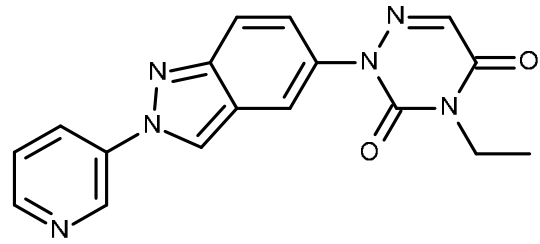
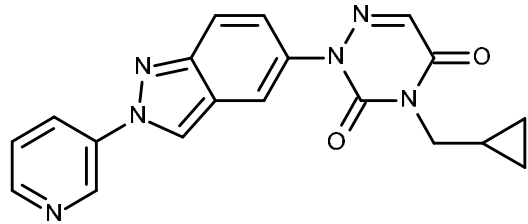
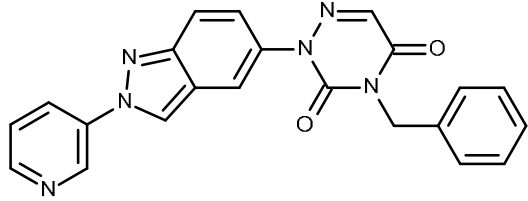
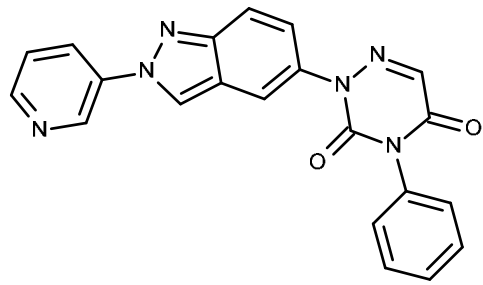


Ejemplo no.	Estructura
3	
4	
5	
6	
7	

8	
9	
10	
11	
12	

13	
14	
15	
16	
17	

18	
19	
20	
21	
22	

23	
24	
25	
26	
27	
28	

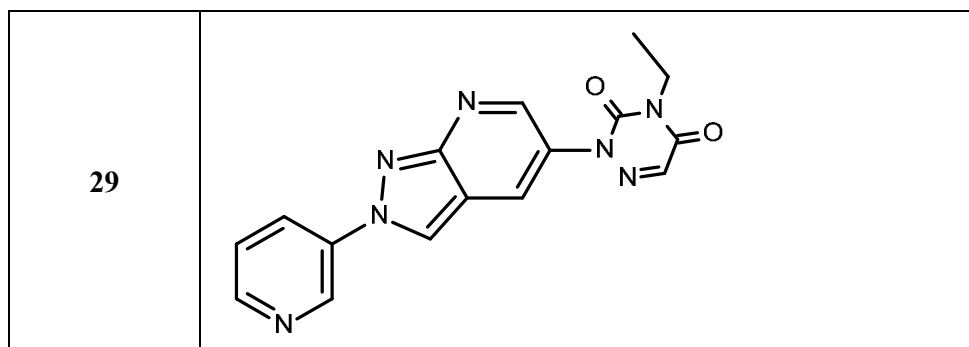


Tabla 2

Datos de ^1H RNM de los compuestos 3 a 29

Ejemplo no.	Datos de ^1H RNM [σ (ppm)] ^a
3	9,3431(2,4); 9,3366(2,4); 9,2801(4,3); 8,6871(1,6); 8,6843(1,7); 8,6754(1,7); 8,6725(1,7); 8,5167(0,9); 8,5109(1,0); 8,5070(0,9); 8,4957(1,0); 8,4899(1,1); 8,4863(0,9); 7,8693(2,0); 7,8461(2,1); 7,7585(2,6); 7,7542(2,6); 7,6836(1,3); 7,6717(1,3); 7,6628(1,3); 7,6508(1,2); 7,3856(1,7); 7,3808(1,6); 7,3625(1,6); 7,3576(1,5); 3,3191(21,4); 3,0081(16,0); 2,7360(0,3); 2,7265(0,7); 2,7187(0,8); 2,7154(0,7); 2,7094(1,3); 2,7000(1,0); 2,6920(0,8); 2,6814(0,5); 2,6705(0,6); 2,6667(0,5); 2,5058(82,9); 2,5016(108,7); 2,4973(79,3); 2,3326(0,5); 2,3282(0,6); 0,9520(0,4); 0,9308(2,8); 0,9209(1,7); 0,9120(1,4); 0,9054(1,6); 0,8953(2,0); 0,8873(1,5); 0,8817(1,6); 0,8630(0,4); 0,1458(0,3); 0,0075(2,8); -0,0002(69,8); -0,0079(3,0); -0,1496(0,4)
4	9,3575(2,6); 9,3515(2,7); 9,3252(4,5); 8,6931(1,9); 8,6842(1,9); 8,6813(1,9); 8,5281(1,2); 8,5256(1,2); 8,5072(1,2); 8,5044(1,3); 7,9203(2,2); 7,9095(2,9); 7,9050 (3,2); 7,8976(2,6); 7,6927(1,4); 7,6803(1,4); 7,6718(1,4); 7,6599(1,3); 7,5701(0,8); 7,5553(10,1); 7,5495(5,9);

	7,5401(4,5); 7,5193(1,0); 7,5095(1,9); 7,5050(1,8); 7,4861(1,6); 7,4815(1,8); 7,4738(0,9); 7,4676(1,2); 7,4597(1,1); 7,4521(1,2); 7,4375 (0,6); 7,4309(0,4); 3,3224(69,9); 3,1446(16,0); 2,6702(0,7); 2,5056(87,9); 2,5015 (114,2); 2,4974(90,6); 2,3285(0,7); 0,1456(0,4); - 0,0004(77,5); -0,1499(0,4) ppm
5	9,3770(2,1); 9,3709(2,2); 9,3037(4,0); 8,7094(1,6); 8,7002(1,6); 8,6975(1,6); 8,5765(1,0); 8,5740(1,0); 8,5528(1,0); 7,8826(1,9); 7,8596(2,1); 7,7937(2,5); 7,7902 (2,7); 7,7326(1,2); 7,7207(1,1); 7,7119(1,1); 7,6999(1,1); 7,4037(1,7); 7,3988(1,7); 7,3806(1,5); 7,3757(1,6); 4,3450(2,0); 3,5749(0,9); 3,5568(3,1); 3,5388(3,2); 3,5208(1,0); 3,0511(16,0); 2,6762(0,4); 2,6716(0,5); 2,6673(0,4); 2,5436(1,0); 2,5295(2,4); 2,5070(78,2); 2,5026(102,5); 2,4983(77,9); 2,3339(0,4); 2,3295(0,6); 1,2210(3,4); 1,2031(7,4); 1,1851(3,3); 0,0078(1,9); - 0,0001(49,1); -0,0080(2,5)
6	9,3465(2,3); 9,3404(2,5); 9,2927(3,8); 9,2099(0,6); 8,6879(1,7); 8,6763(1,6); 8,6608(0,3); 8,5182(1,0); 8,4945(1,1); 8,3152(0,3); 7,8920(1,8); 7,8688(2,0); 7,8071(2,6); 7,8038(2,6); 7,7876(0,3); 7,7488(0,3); 7,6864(1,2); 7,6747(1,2); 7,6665(1,4); 7,6540(1,3); 7,3845(1,6); 7,3799(1,6); 7,3616(1,5); 7,3565(1,5); 5,7559(0,5); 3,8127(0,3); 3,7400(1,7); 3,7230(3,7); 3,7061(1,8); 3,3203(285,5); 3,0593(14,1); 2,8084 (1,9); 2,7915(3,8); 2,7747(1,7); 2,6703(2,5); 2,5056(325,2); 2,5013(425,6); 2,4971(327,5); 2,3282(2,6); 2,0991(16,0); 0,1458(0,6); 0,0076(5,3); -0,0001(128,0); -0,1499(0,6)

7	9,3487(2,2); 9,3425(2,2); 9,2901(3,7); 9,2884(3,8); 8,6906(1,6); 8,6872(1,7); 8,6788(1,6); 8,6754(1,7); 8,5234(0,9); 8,5199(1,0); 8,5170(1,0); 8,5133(0,9); 8,5026(1,0); 8,4990(1,0); 8,4961(1,1); 8,4925(0,9); 7,8867(1,9); 7,8636(2,1); 7,8102(2,4); 7,8070(2,4); 7,6855(1,2); 7,6737(1,2); 7,6656(1,1); 7,6528(1,1); 7,4003(1,8); 7,3953(1,7); 7,3773(1,6); 7,3722(1,6); 3,3953(3,7); 3,3774(3,8); 3,3216(44,8); 3,0674(16,0); 2,6711(0,4); 2,5242(1,6); 2,5109(25,5); 2,5065(50,1); 2,5020(65,6); 2,4975(48,2); 2,4931(23,9); 2,3289(0,4); 1,1614(0,5); 1,1542(0,5); 1,1509(0,4); 1,1423(0,8); 1,1306(0,5); 1,1228(0,5); 0,5272(0,6); 0,5161(1,8); 0,5117(2,0); 0,5013(1,0); 0,4960(1,8); 0,4916(1,8); 0,4815(0,7); 0,3591(0,8); 0,3482(2,3); 0,3371(2,0); 0,3332(2,3); 0,3217(0,5); 0,0079(1,6); -0,0002(38,8); - 0,0084(1,6)
8	9,3466(2,3); 9,3403(2,3); 9,2920(4,1); 8,6895(1,6); 8,6867(1,7); 8,6780(1,7); 8,6748(1,7); 8,5209(0,9); 8,5175(1,1); 8,5146(1,1); 8,5111(0,9); 8,5002(1,1); 8,4967(1,2); 8,4939(1,2); 8,4903(1,0); 8,1362(0,7); 7,8874(2,0); 7,8643(2,3); 7,8253(2,6); 7,8218(2,8); 7,6843(1,3); 7,6726(1,3); 7,6633(1,3); 7,6519(1,3); 7,4059(2,2); 7,4013(2,3); 7,3832(4,0); 7,3782(2,6); 7,3671(7,9); 7,3636(7,0); 7,3476(1,4); 7,3383(1,2); 7,3340(1,0); 7,3250(0,8); 7,3168(1,3); 7,3078(0,5); 7,3010(0,5); 4,7050(7,2); 3,3242(24,1); 3,0828(16,0); 2,6715(0,3); 2,5069(43,4); 2,5026(56,5); 2,4982(41,8); 2,3293(0,3); 2,0751(1,4); 0,0079(0,9); -0,0001(19,3)
9	9,3130(3,6); 8,5397(1,4); 8,5196(1,5); 7,9084(2,1); 7,8847(2,6); 7,8782(3,5); 7,8750(3,5); 7,7823(0,4);

	7,4064(1,6); 7,4018(1,8); 7,3832(1,5); 7,3788(1,6); 5,7562(1,5); 4,4198(0,9); 4,3964(2,9); 4,3733(3,0); 4,3501(1,0); 3,3223(44,9); 3,0903(16,0); 2,6721(0,8); 2,5030(148,1); 2,3295(0,8); -0,0003(37,5)
10	9,3478(1,9); 9,3421(1,9); 9,3306(4,6); 8,6940(1,4); 8,6830(1,4); 8,5223(0,9); 8,5190(1,1); 8,5163(1,1); 8,5129(1,0); 8,5016(1,0); 8,4980(1,1); 8,4953(1,2); 8,4919(1,0); 7,8898(2,8); 7,8857(2,8); 7,8736(2,1); 7,8505(2,2); 7,6899(1,2); 7,6781(1,2); 7,6692(1,2); 7,6574(1,1); 7,3689(1,7); 7,3641(1,7); 7,3460(1,6); 7,3410(1,6); 5,7558(0,9); 4,4471(0,8); 4,4244(2,4); 4,4016(2,5); 4,3786(0,8); 3,3208(71,5); 3,0663(16,0); 2,6748(0,6); 2,6707(0,8); 2,6662(0,6); 2,5059(100,5); 2,5016(131,6); 2,4972(97,0); 2,3329(0,6); 2,3283(0,7); 2,3240(0,6); 0,0077(2,7); -0,0003(66,6); -0,0083(3,0)
11	9,3478(2,5); 9,3416(2,6); 9,2985(4,4); 8,6901(1,8); 8,6878(1,8); 8,6786(1,8); 8,6760(1,8); 8,5173(1,1); 8,5000(1,0); 8,4945(1,2); 7,8859(2,0); 7,8627(2,2); 7,8055(2,8); 7,8015(2,8); 7,6861(1,3); 7,6742(1,3); 7,6653(1,3); 7,6534(1,2); 7,4017(1,7); 7,3969(1,7); 7,3785(1,6); 7,3737(1,6); 5,7547(5,6); 3,9529(1,0); 3,9362(2,2); 3,9259(2,2); 3,9201(1,3); 3,9094(1,0); 3,3231(4,0); 3,2075(0,5); 3,1911(1,0); 3,1743(1,1); 3,1577(1,4); 3,1414(0,6); 3,0487(15,4); 3,0208(1,5); 3,0042(1,1); 2,9874(1,0); 2,9710(0,4); 2,6720(0,4); 2,6176(16,0); 2,5069(49,0); 2,5027(61,4); 2,4987(46,7); 2,3295(0,4); -0,0002(56,3)
12	9,3481(2,3); 9,3417(2,3); 9,2892(4,2); 8,6897(1,6); 8,6870(1,6); 8,6780(1,7); 8,6752(1,6); 8,5217(0,9);

	8,5183(1,1); 8,5155(1,0); 8,5123(0,8); 8,5011(1,0); 8,4975(1,1); 8,4947(1,1); 8,4913(0,8); 8,1664(1,2); 7,8860(2,0); 7,8628(2,2); 7,8000(2,6); 7,7958(2,6); 7,6852(1,2); 7,6734(1,2); 7,6644(1,2); 7,6526(1,2); 7,3853(1,7); 7,3803(1,6); 7,3622(1,6); 7,3572(1,5); 3,7011(1,4); 3,6870(3,6); 3,6733(2,4); 3,5890(2,6); 3,5754(4,0); 3,5614(1,5); 3,3343(0,7); 3,3097(0,7); 3,3026(0,6); 3,2682(19,6); 3,2315(0,3); 3,0568(16,0); 2,5073(33,9); 2,5030(43,4); 2,4986(31,8); -0,0002(0,6)
13	9,3481(2,7); 9,3425(2,8); 9,2839(4,5); 9,2111(0,4); 8,6865(1,9); 8,6765(2,0); 8,5182(1,2); 8,5155(1,2); 8,4972(1,4); 8,1786(0,8); 7,8768(2,2); 7,8538(2,4); 7,7794(3,1); 7,7767(3,1); 7,6842(1,3); 7,6725(1,4); 7,6638(1,4); 7,6520(1,3); 7,3867(1,8); 7,3821(1,7); 7,3637(1,7); 7,3589(1,6); 4,2839(0,4); 4,2670(1,0); 4,2497(1,4); 4,2324(1,1); 4,2156(0,4); 3,3441(0,4); 3,3362(0,4); 3,3185(0,4); 3,3104(0,4); 3,0336(16,0); 2,5030(50,2); 1,4144(14,3); 1,3971(14,2); -0,0002(0,8)
14	9,3498(2,2); 9,3434(2,2); 9,3061(3,9); 8,6933(1,5); 8,6902(1,6); 8,6817(1,6); 8,6784(1,6); 8,5245(0,8); 8,5209(1,0); 8,5181(0,9); 8,5145(0,8); 8,5036(0,9); 8,5001(1,0); 8,4973(1,0); 8,4937(0,9); 7,9012(1,8); 7,8780(2,0); 7,8419(2,4); 7,8380(2,4); 7,6877(1,2); 7,6760(1,2); 7,6669(1,2); 7,6550(1,1); 7,4015(1,7); 7,3965(1,6); 7,3785(1,5); 7,3734(1,5); 6,4264(0,6); 6,2983(0,6); 6,2895(1,2); 6,2808(0,6); 6,1526(0,6); 3,9948(0,8); 3,9861(0,9); 3,9563(1,9); 3,9476(1,9); 3,9177(1,0); 3,9089(0,9); 3,3219(10,2); 3,0800(16,0); 2,5245(0,9); 2,5112(18,0); 2,5069(35,6); 2,5024(46,6); 2,4980(34,2); 2,4937(17,0); 2,0864(0,3); -0,0002(0,9)

15	9,3463(2,4); 9,3400(2,4); 9,2932(4,2); 8,6898(1,7); 8,6866(1,7); 8,6781(1,7); 8,6748(1,7); 8,5204(0,9); 8,5169(1,1); 8,5139(1,0); 8,5105(0,9); 8,4996(1,0); 8,4961(1,1); 8,4931(1,2); 8,4896(1,0); 7,8859(2,0); 7,8628(2,2); 7,8227(2,6); 7,8192(2,7); 7,6846(1,3); 7,6726(1,3); 7,6636(1,3); 7,6518(1,2); 7,4578(2,8); 7,4529(1,1); 7,4415(1,6); 7,4365(6,1); 7,4012(6,4); 7,3795(4,1); 7,3746(2,1); 4,6988(6,7); 3,3218(35,0); 3,0778(16,0); 2,6756(0,3); 2,6717(0,4); 2,6668(0,3); 2,5245(1,6); 2,5110(29,4); 2,5069(56,6); 2,5024(72,9); 2,4980(53,6); 2,4940(27,0); 2,3338(0,3); 2,3292(0,4); 2,3248(0,3); -0,0002(6,8)
16	9,3508(2,4); 9,3444(2,5); 9,3045(4,2); 8,6922(1,7); 8,6891(1,8); 8,6806(1,8); 8,6773(1,8); 8,5248(1,0); 8,5212(1,1); 8,5184(1,0); 8,5150(0,9); 8,5040(1,0); 8,5004(1,1); 8,4976(1,1); 8,4942(0,9); 7,9017(2,0); 7,8786(2,3); 7,8565(2,6); 7,8523(2,7); 7,6873(1,3); 7,6755(1,3); 7,6665(1,3); 7,6547(1,3); 7,5196(0,8); 7,5148(1,1); 7,5099(1,0); 7,5027(1,4); 7,4956(1,4); 7,4374(1,9); 7,4325(1,8); 7,4143(1,7); 7,4094(1,7); 7,3741(6,9); 7,3673(4,7); 4,7906(7,2); 3,3225(31,6); 3,1073(16,0); 2,6759(0,3); 2,6713(0,4); 2,6671(0,3); 2,5108(28,6); 2,5067(54,1); 2,5023(69,5); 2,4979(51,4); 2,3292(0,4); 1,3975(5,9); 1,2346(0,9); -0,0002(6,5)
17	9,3436(1,9); 9,3393(1,9); 9,2901(3,5); 9,2888(3,5); 8,6861(1,4); 8,6839(1,4); 8,6783(1,4); 8,6760(1,4); 8,5134(0,8); 8,5111(0,9); 8,5091(0,9); 8,5067(0,8); 8,4996(0,9); 8,4972(0,9); 8,4953(1,0); 8,4928(0,9); 7,8828(1,7); 7,8675(1,9); 7,8336(2,0); 7,8314(2,1); 7,6762(1,0); 7,6685(1,0); 7,6624(1,0); 7,6546(1,0);

	7,4400(2,0); 7,4321(0,7); 7,4190(1,8); 7,4074(3,1); 7,4046(2,0); 7,4022(1,3); 7,3992(2,0); 7,3963(1,3); 7,3926(1,7); 7,3892(2,0); 7,3857(0,6); 7,3320(1,4); 7,3200(1,0); 5,7502(5,5); 4,7157(5,8); 3,3066(33,7); 3,0859(16,0); 2,6128(0,4); 2,5220(0,7); 2,5189(0,8); 2,5158(0,8); 2,5070(20,1); 2,5040(44,0); 2,5010(62,0); 2,4980(44,4); 2,4949(20,4); 2,3851(0,4); 1,3980(1,2); 1,2346(0,5); -0,0002(4,6)
18	9,3781(1,7); 9,3718(1,8); 9,3493(5,6); 8,7786(2,9); 8,7723(3,0); 8,7257(1,3); 8,7164(1,3); 8,7140(1,3); 8,5643(0,8); 8,5609(0,9); 8,5579(0,9); 8,5543(0,8); 8,5435(0,9); 8,5400(1,0); 8,5370(1,0); 8,5334(0,8); 8,3283(3,0); 8,3220(3,0); 7,7146(1,1); 7,7029(1,1); 7,6939(1,1); 7,6820(1,0); 3,5888(0,9); 3,5708(3,0); 3,5528(3,1); 3,5348(1,0); 3,3224(5,5); 3,0792(16,0); 2,5252(0,5); 2,5114(13,8); 2,5072(28,6); 2,5028 (38,3); 2,4983(27,6); 2,4940(13,3); 1,2341(3,4); 1,2161(7,4); 1,1981(3,2); -0,0002(9,5); -0,0084(0,4)
19	9,4006(1,9); 9,3613(5,2); 8,7822(3,3); 8,7760(3,3); 8,7458(1,4); 8,7343(1,4); 8,5985(0,9); 8,5791(0,9); 8,3216(3,4); 8,3154(3,2); 8,1367(0,4); 7,7491(0,9); 7,7371(1,0); 7,7281(0,9); 7,7160(0,8); 4,6244(0,7); 3,0751(16,0); 3,0338(14,9); 2,6714(0,5); 2,5065(75,0); 2,5026(93,0); 2,4989(68,2); 2,3291(0,5); -0,0001(34,9)
20	9,3739(1,8); 9,3678(1,9); 9,3422(5,6); 8,7597(3,1); 8,7534(3,2); 8,7236(1,4); 8,7117(1,4); 8,5598(0,8); 8,5563(1,0); 8,5534(1,0); 8,5499(0,8); 8,5389(0,9); 8,5354(1,0); 8,5326(1,0); 8,5290(0,9); 8,2906(3,3); 8,2843(3,2); 7,7133(1,2); 7,7014(1,1); 7,6923(1,1); 7,6807(1,1); 3,3224(6,2); 3,0370(16,0); 2,7459(0,3);

	2,7363(0,7); 2,7285(0,8); 2,7239(0,7); 2,7191(1,2); 2,7098(1,0); 2,7017(0,7); 2,6919(0,4); 2,5247(0,7); 2,5070(34,1); 2,5026(45,2); 2,4982(32,6); 0,9648(0,5); 0,9490(2,2); 0,9439(2,8); 0,9335(1,6); 0,9210(1,4); 0,9142(1,5); 0,9060(2,1); 0,8960(1,4); 0,8915(1,5); 0,8737(0,4); 0,0077(0,6); -0,0002(18,7); -0,0083(0,7)
21	9,3799(2,2); 9,3736(2,3); 9,3518(5,7); 8,7839(3,1); 8,7777(3,2); 8,7265(1,6); 8,7175(1,6); 8,7148(1,6); 8,5663(0,9); 8,5630(1,0); 8,5573(0,9); 8,5455(1,0); 8,5420(1,1); 8,5397(1,1); 8,5362(0,9); 8,3532(3,2); 8,3469(3,1); 7,7158(1,3); 7,7039(1,3); 7,6950(1,2); 7,6830(1,2); 3,4093(4,0); 3,3914(4,1); 3,3227(15,8); 3,0980(16,0); 2,5069(39,9); 2,5027(51,9); 2,4985(37,8); 1,1692(0,5); 1,1620(0,5); 1,1502(0,8); 1,1382(0,5); 1,1311(0,6); 0,5354(0,6); 0,5240(2,0); 0,5199(2,2); 0,5094(1,1); 0,5041(2,0); 0,4999(2,0); 0,4898(0,8); 0,3697(0,8); 0,3585(2,6); 0,3440(2,5); 0,3324(0,6); - 0,0002(1,0)
22	9,3459(5,3); 8,7703(2,2); 8,7650(2,2); 8,5620(1,2); 8,5421(1,3); 8,3167(3,3); 8,3105(3,1); 7,7072(0,7); 4,2926(0,4); 4,2755(1,0); 4,2583(1,4); 4,2410(1,1); 4,2238(0,4); 3,3241(27,6); 3,0622(16,0); 2,6713(0,4); 2,5069(49,6); 2,5028(62,6); 2,4987(46,4); 2,3291(0,3); 1,4223(14,1); 1,4050(13,9); -0,0001(44,2)
23	9,3454(2,2); 9,3392(2,2); 9,2960(4,1); 8,6903(1,6); 8,6875(1,6); 8,6785(1,6); 8,6757(1,6); 8,5202(0,9); 8,5167(1,0); 8,5142(1,0); 8,5104(0,9); 8,4991(1,0); 8,4928(1,1); 8,4533(2,3); 8,4473(2,2); 8,1388(0,7); 7,9528(0,7); 7,8854(2,0); 7,8778(1,4); 7,8716(1,4); 7,8623(2,3); 7,8574(1,8); 7,8509(1,4); 7,8247(2,6);

	7,8204(2,6); 7,6855(1,3); 7,6734(1,3); 7,6647(1,3); 7,6530(1,2); 7,5590(2,7); 7,5385(2,4); 7,4104(1,8); 7,4055(1,6); 7,3874(1,6); 7,3823(1,6); 4,7578(6,6); 3,3218(60,7); 3,0712(16,0); 2,9792(0,3); 2,8905(4,7); 2,7310(4,2); 2,6893(16,0); 2,6752(0,9); 2,6706(1,2); 2,6663(0,8); 2,5239(2,8); 2,5102(73,7); 2,5061(150,5); 2,5017(199,4); 2,4972(142,8); 2,4931(68,5); 2,4450(0,3); 2,3325(0,8); 2,3282(1,1); 2,3240(0,8); 1,2349(0,4); - 0,0002(2,2)
24	9,3511(15,4); 8,6937(4,0); 8,6907(4,4); 8,6820(4,2); 8,6789(4,4); 8,5299(2,3); 8,5264(2,7); 8,5235(2,7); 8,5201(2,4); 8,5091(2,5); 8,5055(2,8); 8,5027(2,9); 8,4992(2,4); 7,9599(6,6); 7,9563(6,7); 7,8980(16,0); 7,8723(5,0); 7,8492(5,6); 7,6900(3,2); 7,6782(3,2); 7,6693(3,2); 7,6574(3,0); 7,4423(4,5); 7,4374(4,5); 7,4192(4,0); 7,4143(4,1); 5,7560(1,7); 4,7396(1,9); 4,7171(6,1); 4,6944(6,4); 4,6717(2,2); 3,3221(44,3); 2,6758(0,5); 2,6716(0,6); 2,6673(0,5); 2,5069(80,6); 2,5025(105,0); 2,4981(79,5); 2,3336(0,4); 2,3293(0,6); 2,3249(0,5); 2,0864(0,4); 2,0749(0,4); 1,2324(0,4); - 0,0002(1,8)
25	9,3594(4,4); 9,3535(4,5); 9,3381(9,8); 9,2109(0,5); 8,6891(3,3); 8,6775(3,2); 8,5296(2,0); 8,5261(2,4); 8,5233(2,3); 8,5200(2,0); 8,5088(2,3); 8,5052(2,6); 8,5025(2,6); 8,4991(2,1); 7,9435(5,9); 7,9399(6,1); 7,8493(4,5); 7,8262(5,1); 7,7541(14,6); 7,6878(2,7); 7,6760(2,7); 7,6670(2,8); 7,6552(2,7); 7,4528(4,2); 7,4479(4,1); 7,4297(3,7); 7,4248(3,8); 3,9177(1,9); 3,9001(6,3); 3,8823(6,4); 3,8647(2,0); 3,3244(9,2); 2,6729(0,4); 2,5079(48,9); 2,5035(63,0); 2,4991(47,1);

	2,3303(0,4); 1,2298(0,4); 1,2151(7,2); 1,1974(16,0); 1,1796(7,0); 1,1103(0,4); -0,0002(0,6)
26	9,3588(6,3); 9,3525(6,3); 9,3396(10,5); 8,6906(4,3); 8,6875(4,5); 8,6789(4,5); 8,6757(4,5); 8,5312(2,4); 8,5277(2,8); 8,5249(2,7); 8,5213(2,4); 8,5104(2,6); 8,5068(2,8); 8,5039(2,9); 8,5004(2,4); 7,9611(6,7); 7,9578(6,6); 7,8531(5,1); 7,8300(5,7); 7,7854(16,0); 7,6878(3,3); 7,6760(3,2); 7,6670(3,2); 7,6551(3,1); 7,4599(4,7); 7,4550(4,6); 7,4368(4,2); 7,4319(4,2); 3,7598(9,0); 3,7421(9,0); 3,3237(48,2); 2,6763(0,4); 2,6719(0,6); 2,6672(0,4); 2,5072(69,4); 2,5028(88,5); 2,4984(65,3); 2,3335(0,4); 2,3296(0,5); 2,3251(0,4); 2,0750(1,0); 1,2394(0,4); 1,2331(0,7); 1,2208(1,3); 1,2136(1,3); 1,2019(2,1); 1,1901(1,3); 1,1825(1,4); 1,1708(0,7); 1,1644(0,5); 0,5188(1,5); 0,5073(4,7); 0,5029(5,5); 0,4929(3,1); 0,4873(4,8); 0,4829(5,0); 0,4731(2,1); 0,4361(0,3); 0,3948(2,2); 0,3831(6,3); 0,3731(5,5); 0,3691(5,8); 0,3574(1,4); 0,0076(0,7); - 0,0002(15,4); -0,0083(0,6)
27	9,3535(5,2); 9,3472(5,4); 9,3354(9,8); 9,3343(9,7); 8,6881(3,6); 8,6851(3,8); 8,6764(3,8); 8,6733(3,8); 8,5260(2,1); 8,5224(2,5); 8,5195(2,4); 8,5160(2,2); 8,5052(2,4); 8,5016(2,6); 8,4986(2,7); 8,4951(2,2); 7,9608(6,1); 7,9574(6,0); 7,8489(4,7); 7,8347(16,0); 7,8258(5,5); 7,6849(2,9); 7,6730(2,9); 7,6640(2,9); 7,6522(2,8); 7,4603(4,3); 7,4553(4,2); 7,4372(3,9); 7,4322(4,0); 7,4168(4,8); 7,3991(8,6); 7,3670(4,3); 7,3622(1,6); 7,3495(8,6); 7,3306(4,6); 7,3082(3,5); 7,2969(1,2); 7,2905(3,7); 7,2835(0,8); 7,2727(1,0); 5,0441(14,3); 3,3208(59,9); 2,6753(0,7); 2,6709(1,0);

	2,6665(0,7); 2,5239(3,2); 2,5063(123,6); 2,5018(160,6); 2,4974(119,3); 2,3331(0,7); 2,3286(1,0); 2,3242(0,8); 2,0858(0,4); 1,3974(2,4); 1,2335(1,0); 0,0079(0,6); - 0,0002(15,7)
28	9,4821(0,4); 9,4684(0,4); 9,4625(0,4); 9,3422(11,2); 8,8049(0,4); 8,7954(0,4); 8,7146(0,6); 8,5232(4,6); 8,5031(4,7); 8,3154(0,5); 7,9790(9,8); 7,9546(0,8); 7,9054 (16,0); 7,8818(1,9); 7,8634(6,5); 7,8404(7,0); 7,6857(2,7); 7,6358(0,7); 7,6084(1,1); 7,5509(4,6); 7,5331(11,7); 7,5140(11,3); 7,5027(8,6); 7,4803(10,2); 7,4659(7,2); 7,4469(3,9); 7,4294(13,4); 7,4105(10,5); 7,3311(1,0); 7,3123(0,9); 7,2653(0,4); 7,2447(0,4); 7,2344(0,4); 3,6078(0,3); 3,5910(0,3); 3,4585(0,8); 3,3507(1,7); 3,2142(0,7); 3,1180(0,4); 3,1064(0,3); 2,9816(0,5); 2,9638(0,5); 2,9183(0,5); 2,8902(1,6); 2,7317(1,6); 2,6707(1,6); 2,5019(249,1); 2,4064(0,7); 2,3287(1,6); 2,0736(0,8); 1,5439(0,4); 1,2584(0,4); 1,2362(0,4); 0,9812(0,4); 0,9627(0,6); 0,9467(0,4); 0,1453(0,3); - 0,0003(59,4); -0,1498(0,3)
29	9,8282(3,3); 9,4005(12,8); 9,3761(3,1); 8,7994(6,1); 8,7933(6,3); 8,7290(2,6); 8,7179(2,6); 8,5591(2,5); 8,5390(2,6); 8,4646(7,8); 8,4584(7,4); 8,3188(1,4); 8,3126 (1,6); 8,2483(1,6); 8,2420(1,4); 7,8293(14,1); 7,7188(2,6); 7,7073(2,9); 7,6985(3,2); 7,6868(3,3); 5,7571(2,5); 3,9255(2,0); 3,9078(6,3); 3,8900(6,4); 3,8716(2,0); 3,3214(119,4); 2,6742(1,7); 2,6706(2,2); 2,5799(0,5); 2,5628(0,5); 2,5058(292,1); 2,5016(374,0); 2,4973(271,4); 2,3286(2,1); 2,3244(1,6); 1,2220(7,2); 1,2042(16,0); 1,1866(7,1); 1,1709(0,3); -0,0002(10,8)

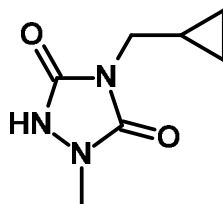
^a ¹H RNM (400,0 MHz, d₆-DMSO) para los Ejemplos 3-16 and 18-29.

^1H -RNM (601,6 MHz, d_6 -DMSO) para el Ejemplo 17:

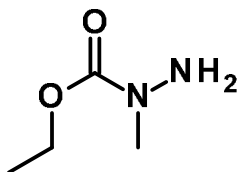
Síntesis de los compuestos de la fórmula (B'-1)

(B'-1)-1

4-(Ciclopropilmetil)-1-metil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona



Etapas de reacción 1 1-metilhidrazincarboxilato de etilo



200 ml de una solución acuosa al 50% de metilhidrazina se enfriaron hasta -10°C . A esto se agregó una solución de 62,6 g (577 mmol) de cianocloridhrato de etilo en 200 ml de diclorometano en porciones, de modo tal que la temperatura se mantuvo por debajo de 0°C . La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche, luego se agregó solución saturada de cloruro de sodio y la mezcla se extrajo con diclorometano (3 x 200 ml). Las fases orgánicas se combinaron, se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se liberaron del solvente bajo presión reducida. Después de la destilación a presión reducida, se aislaron 60,0 g (80% de la teoría) del compuesto del título.

Etapas de reacción 2 4-(Ciclopropilmetil)-1-metil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona

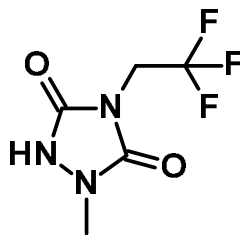
A una solución de 6,08 g (51,5 mmol) de 1-metilhidrazincarboxilato de etilo (véase etapa de reacción 1) en 150 ml de diclorometano se agregaron 5,00 g (51,5 mmol)

de (isocianatometil)ciclopropano y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Todos los constituyentes volátiles se retiraron bajo presión reducida. Al residuo se agregó una solución saturada metanólica de metóxido de sodio (preparada a partir de 2,37 g de sodio y 100 ml de metanol), y la mezcla se calentó a reflujo durante 6 horas. Después de enfriar, a temperatura ambiente, se agregaron 12 ml de ácido clorhídrico concentrado. La solución se liberó del solvente bajo presión reducida. El residuo se absorbió en acetato de etilo y se calentó hasta la temperatura de reflujo. La suspensión se filtró con calor y luego se retiró el solvente del filtrado bajo presión reducida. El residuo resultante se cromatografió con el uso de gel de sílice, y se obtuvieron 4,80 g (55% de la teoría en 2 etapas de reacción) del compuesto del título.

¹H-RNM (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 10,40 (bs,1H), 3,28-3,15 (bd,2H), 3,05 (bs,3H), 1,10-0,98 (m,1H), 0,50-0,40 (m,2H), 0,30-0,20 (m,2H) ppm.

(B'-1)-2

1-Metil-4-(2,2,2-trifluoroetil)-1,2,4-triazolidin-3,5-diona



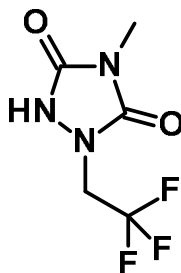
Una mezcla de 5,00 g (42,3 mmol) de 1-metilhidrazincarboxilato de etilo, 9,53 g (42,3 mmol) de (2,2,2-trifluoroetil)carbamato de 2,2,2-trifluoroetilo y 50 ml de *N,N*-diisopropiletilamina (base de Hünig) se calentó a reflujo durante 48 horas y luego se liberó de los constituyentes volátiles bajo presión reducida. Al residuo se agregó una solución metanólica de metóxido de sodio (preparada a partir de 1,95 g de sodio y 100 ml de metanol), y la mezcla se calentó a reflujo durante 6 horas. Después de enfriar, se agregaron 10 ml de ácido clorhídrico concentrado a temperatura ambiente. La solución se liberó del solvente bajo presión reducida. El residuo se absorbió en acetato de etilo y se calentó hasta la temperatura de reflujo.

La suspensión se filtró con calor y luego se retiró el solvente del filtrado bajo presión reducida. El residuo resultante se cromatografió con el uso de gel de sílice. Se aislaron 5,20 g (62% de la teoría en 2 etapas de reacción) del compuesto del título.

¹H-RNM (500,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 10,80 (bs,1H), 4,18 (q,2H), 3,05 (s,3H) ppm.

(B'-1)-3

4-Metil-1-(2,2,2-trifluoroetil)-1,2,4-triazolidin-3,5-diona

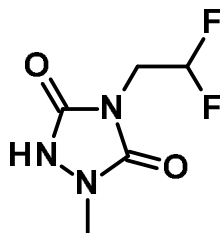


A una suspensión de 15,5 g (134 mmol) de 4-metil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona en 150 ml de tetrahidrofurano se agregaron 28,1 ml (202 mmol) de trietilamina y 33,4 g (161 mmol) de trifluorometansulfonato de 2,2,2-trifluoroetilo, y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 48 horas. Luego se diluyó con 300 ml de cloroformo y se filtró. El filtrado se liberó del solvente bajo presión reducida. El residuo se cromatografió con el uso de gel de sílice. Se aislaron 2,20 g (8% de la teoría) del compuesto del título.

¹H-RNM (500,0 MHz, CDCl₃): δ = 7,98 (bs,1H), 4,12 (q,2H), 3,13 (s,3H) ppm.

(B'-1)-4

1-Metil-4-(2,2-difluoroetil)-1,2,4-triazolidin-3,5-diona



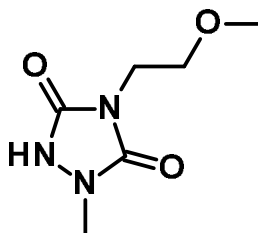
A una solución, enfriada hasta -25°C , de 10,0 g (123 mmol) de 2,2-difluoroetanamina y 52 ml (373 mmol) de trietilamina en 100 ml de diclorometano se agregaron 33,5 g (148 mmol) de bis(2,2,2-trifluoroetil) carbonato. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Los constituyentes volátiles luego se retiraron bajo presión reducida. Al residuo remanente se agregaron 50 ml de *N,N*-diisopropiletilamina (base de Hünig) y 14,6 g (124 mmol) de 1-metilhidrazincarboxilato de etilo, y la mezcla se agitó a reflujo durante 48 horas. Después de enfriar, todos los constituyentes volátiles se retiraron bajo presión reducida. Al residuo se agregó una solución metanólica de metóxido de sodio (preparada a partir de 7,00 g de sodio y 100 ml de metanol), y la mezcla se calentó a reflujo durante 4 horas. Después de enfriar, el pH de la mezcla se acidificó con ácido clorhídrico concentrado. La solución se liberó de solvente bajo presión reducida y el residuo remanente se absorbió en acetato de etilo y se calentó hasta la temperatura de reflujo. La suspensión se filtró con calor y luego se retiró el solvente del filtrado bajo presión reducida. El residuo resultante se cromatografió con el uso de gel de sílice, y se obtuvieron 5,30 g (24% de la teoría en 2 etapas) del compuesto del título.

^1H -RNM (400,0 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ = 8,62 (bs, 1H), 6,03 (ttd, 1H), 3,89 (ttd, 2H) ppm, 3,22 (s, 3H) ppm.

En analogía con las síntesis descritas más arriba, se prepararon los compuestos de las fórmulas (B'-1)-5 a (B'-1)-10:

(B'-1)-5

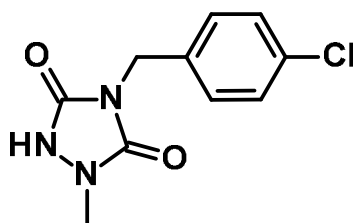
4-(2-Metoxietil)-1-metil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona



¹H-RNM (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 10,42 (s,1H), 3,55-3,45 (m,4H), 3,21 (s,3H), 3,00 (s,3H) ppm.

(B'-1)-6

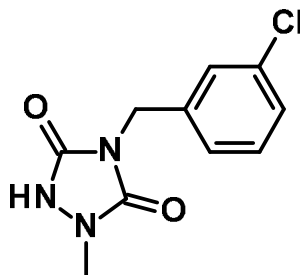
4-(4-Clorobencil)-1-metil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona



¹H-RNM (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 10,61 (s,1H), 7,40 (d,2H), 7,29 (d,2H), 4,55 (s,2H), 3,04 (s,3H) ppm.

(B'-1)-7

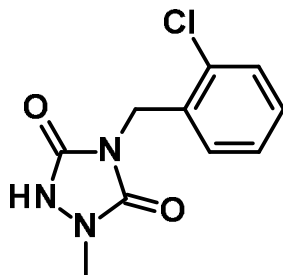
4-(3-Clorobencil)-1-metil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona



¹H-RNM(400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 10,63 (bs,1H), 7,40-7,20 (m,4 H), 4,56 (s,2H), 3,04 (s,3H) ppm.

(B'-1)-8

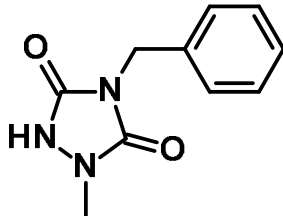
4-(2-Clorobencil)-1-metil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona



¹H-RNM(400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 10,68 (bs,1H), 7,50-7,44 (m,1H), 7,37-7,30 (m,2H), 7,20-7,14 (m,1H), 4,63 (s,2H), 3,06 (s,3H) ppm.

(B'-1)-9

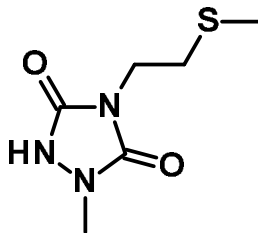
4-Bencil-1-metil-1,2,4-triazolidin-3,5-diona



¹H-RNM(400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 10,55 (bs,1H), 7,40-7,20 (m,5H), 4,55 (s,2H), 3,04 (s,3H) ppm.

(B'-1)-10

1-Metil-4-[2-(metilsulfanil)etil]-1,2,4-triazolidin-3,5-diona

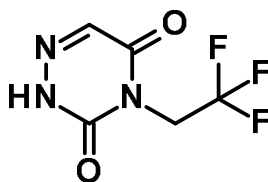


¹H-RNM(400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 8,53 (bs,1H), 3,70 (t,2H), 3,19 (t,3H), 2,78 (t,2H), 2,15 (s,3H) ppm.

Síntesis de los compuestos de la fórmula (B'-2)

(B'-2)-1

4-(2,2,2-Trifluoroetil)-1,2,4-triazin-3,5(2H,4H)-diona

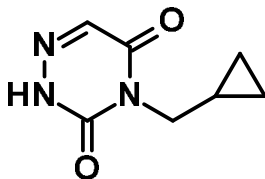


A una solución de 5,00 g (32,2 mmol) of 2-acetyl-1,2,4-triazin-3,5(2H,4H)-diona en 30 ml de *N,N*-dimetilformamida (DMF) se agregaron 1,42 g (35,5 mmol) de hidruro de sodio al 60% en aceite mineral en porciones. La mezcla de la reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos y luego se enfrió hasta 0°C. Después, 7,85 g (33,8 mmol) de triflato de trifluoroetilo en 5 ml de DMF se agregaron gota a gota y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Posteriormente, el solvente se retiró bajo presión reducida y el residuo remanente se absorbió en etanol, 0,56 g (3,22 mmol) de ácido *para*-toluensulfónico se agregó y la mezcla se calentó a reflujo durante 2 horas. Después de que el solvente se había retirado bajo presión reducida, la mezcla cruda se cromatografió con el uso de gel de sílice, lo que dio 2,14 g (95% de pureza, 34% de la teoría) del compuesto del título.

¹H-RNM (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 12,75 (s,1H), 7,45 (s,1H), 4,53 (q,2H) ppm.

(B'-1)-2

4-(2,2,2-Trifluoroetil)-1,2,4-triazin-3,5(2H,4H)-diona



De manera análoga a la síntesis descrita más arriba, se usaron 5,00 g (32,2 mmol) de 2-acetil-1,2,4-triazin-3,5(2*H*,4*H*)-diona para aislar 2,83 g (95% de pureza, 50% de la teoría) del compuesto del título.

¹H-RNM (400,0 MHz, d₆-DMSO): δ = 12,53 (s,1H), 7,38 (s,1H), 3,65 (d,2H), 1,21-1,12 (m,1H), 0,50-0,30 (m,4H) ppm.

Ejemplos biológicos

Análisis de *Meloidogyne incognita*

Solvente: 125,0 partes en peso de acetona

Para producir una formulación de principio activo adecuado, se mezcla 1 parte en peso de principio activo con la cantidad declarada de disolvente y el concentrado se diluye hasta la concentración deseada con agua.

Los recipientes se llenan con arena, solución de principio activo, una suspensión de huevos/larvas del nematodo del nudo de la raíz del sur (*Meloidogyne incognita*) y semillas de lechuga. Las semillas de lechuga germinan y se desarrollan las plantas. Se desarrollan los cayos en las raíces.

Después de 14 días, la eficacia nematocida en % se determina mediante la formación de cayos. 100% significa que no se encontraron cayos; 0% significa que el número de cayos en las plantas tratadas corresponde al control sin tratar.

En este análisis, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraron una eficacia del 90% a una tasa de aplicación de 20 ppm: 1.

Myzus persicae – análisis oral

Solvente: 100 partes en peso de acetona

Para producir una formulación de principio activo adecuada, se disuelve 1 parte en peso de principio activo con las partes declaradas en peso de disolvente y se lleva a la concentración deseada con agua.

Se transfieren 50 µl de la formulación del principio activo a placas de microtitulación y se llevan a volumen final de 200 µl con 150 µl de medio de insecto IPL41 (33% + 15% de azúcar). Posteriormente, las placas se sellan con parafilm, que contiene una población de áfidos de durazno verde (*Myzus persicae*) dentro de una segunda placa de microtitulación para poder punzar y embeber la solución.

Después de 5 días, se determina el índice de eficacia en %. 100% significa que todas los áfidos han muerto; 0% significa que ningún áfido ha muerto.

En este análisis, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraron una eficacia del 100% a una tasa de aplicación de 4 ppm: 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27.

En este análisis, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraron una eficacia del 90% a una tasa de aplicación de 4 ppm: 6, 13, 16, 19, 28.

Myzus persicae - análisis de aspersión

Solvente: 78 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: éter poliglicólico de alquilarilo

Para producir una formulación de principio activo adecuada, se disuelve 1 parte en peso de principio activo con las partes especificadas en peso de disolvente y se lleva

a la concentración deseada con agua que contiene una concentración de emulsionante de 1000 ppm. Para producir concentraciones de análisis adicionales, la formulación se diluye con agua que contiene emulsionante.

Se asperjaron discos de hojas de repollo chino (*Brassica pekinensis*) infestados por todas las etapas del áfido del durazno verde (*Myzus persicae*) con una preparación de principio activo de la concentración deseada.

Después de 5-6 días, se determina el índice de eficacia en %. 100% significa que todas los áfidos han muerto; 0% significa que ningún áfido ha muerto.

En este análisis, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraron una eficacia del 100% a una tasa de aplicación de 500 g/ha: 3, 6, 8, 18, 19, 21, 23, 25.

En este análisis, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraron una eficacia del 90% a una tasa de aplicación de 500 g/ha: 1, 2, 4, 5, 7, 9, 11, 12, 14, 20, 26, 27.

Phaedon cochleariae - análisis de aspersión

Solvente: 78,0 partes en peso de acetona
 1,5 partes en peso de dimetilformamida
Emulsionante: éter poliglicólico de alquilarilo

Para producir una formulación de principio activo adecuada, se disuelve 1 parte en peso de principio activo con las partes especificadas en peso de disolvente y se lleva a la concentración deseada con agua que contiene una concentración de emulsionante de 1000 ppm. Para producir concentraciones de análisis adicionales, la formulación se diluye con agua que contiene emulsionante.

Se rocían discos de hojas de repollo chino (*Brassica pekinensis*) con una formulación de un compuesto activo de la concentración deseada y, después de secar, se pueblan con larvas del escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*).

Después de 7 días, se determina el índice de eficacia en %. 100% significa que todos los escarabajos han muerto; 0% significa que ningún escarabajo ha muerto.

En este análisis, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación mostraron una eficacia del 83% a una tasa de aplicación de 500 g/ha: 4, 25.