



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 022**

51 Int. Cl.:

A01N 43/40 (2006.01)

A01N 43/50 (2006.01)

C07D 233/22 (2006.01)

C07D 401/12 (2006.01)

C07F 9/22 (2006.01)

C07F 9/16 (2006.01)

C07C 255/15 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08847628 .8**

96 Fecha de presentación : **24.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2207421**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2010**

54

Título: **Ariloxialquilimidazolinás haloalquilsustituidas para su uso como pesticidas.**

30

Prioridad: **07.11.2007 GB 0721850**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2011

73

Titular/es: **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.**
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH

72

Inventor/es: **Luethy, Christoph;**
O'Sullivan, Anthony, Cornelius;
Pitterna, Thomas y
Schaetzer, Jürgen, Harry

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 360 022 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Ariloxialquilimidazolinas haloalquilsustituidas para su uso como pesticidas.

La presente invención se refiere a derivados novedosos de la imidazolina y a su uso como agentes insecticidas, acaricidas, molusquicidas y nematocidas. La invención también se extiende a composiciones insecticidas, acaricidas, molusquicidas y nematocidas que comprendan dichos derivados de la imidazolina y a métodos para utilizar dichos derivados y/o composiciones para combatir y controlar plagas de insectos, ácaros, moluscos y nematodos.

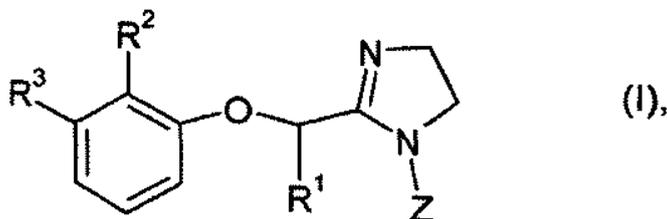
Existen varios derivados de la imidazolina, por ejemplo, la solicitud de patente europea N.º EP 0423802 describe ariloxialquilimidazolinas para uso farmacéutico. Moormann *et al.* (1990 *J. Med. Chem.* 33:614-626) describen 2-[(ariloxi)alquil]imidazolinas como agentes potenciales contra la diarrea y mencionan el compuesto 3-(4,5-dihidro-1H-imidazol-2-il)-3-(2,6-dimetilfenoxi)propan-1-ol.

En la técnica anterior existen ariloximetilimidazolinas que se utilizan para combatir ectoparásitos y/o ácaros, remítase por ejemplo a los documentos US 5128361, US 4226876, US 4414223, DE 2818367, EP 0011596, US 4276302, US 4232011, US 4241075, US 4233306. Sin embargo, ninguno de estos documentos describe compuestos con un grupo haloalquilo en la posición 3 del anillo de fenilo en combinación con un grupo alquileo ramificado entre el grupo ariloxi y el anillo de imidazolina.

Los documentos GB-A-1 593 276 y GB-A-1 592 649 describen el uso de imidazoles feniloxisustituidos como pesticidas. Dichos compuestos se pueden sustituir en las posiciones 2 y 3 del fenilo. La posición 2 se puede sustituir con un halógeno, entre otros. La posición 3 se puede sustituir con alquilo o haloalquilo, entre otros. Los documentos DE 29 40 167 A1, US-A-4 232 011 y US-A-4 233 306 describen el uso de imidazoles feniloxisustituidos como pesticidas. La posición 3 de dichos compuestos se puede sustituir con metilo o cloro. El documento US-A-4 228 175 describe el uso de 1,1-sulfuro de bis(fenoxialquil-2-imidazolín) como pesticida.

La solicitud de patente japonesa N.º JP 51106739 describe ariloximetilimidazolinas específicas con actividad acaricida e insecticida.

Acabamos de descubrir más derivados novedosos de la imidazolina, los cuales tienen una actividad pesticida sorprendentemente elevada, en particular una actividad insecticida y/o acaricida sorprendentemente elevada. Por lo tanto, de acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un compuesto de fórmula (I):



y sales y N-óxidos de este, donde

R¹ es alquilo C₁₋₁₀;

R² es alquilo C₁₋₅, haloalquilo C₁₋₅, hidroxialquilo C₁₋₅, alqueno C₂₋₅, haloalqueno C₂₋₅, alquino C₂₋₅, cicloalquilo C₃₋₆, alcoxi C₁₋₅, haloalcoxi C₁₋₅,

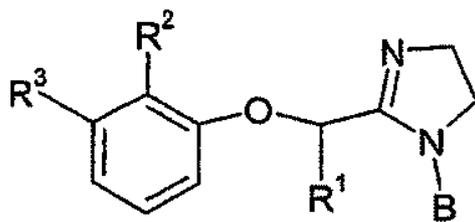
alcoxi(C₁₋₃)alquilo C₁₋₃, alcoxi(C₁₋₃)alqueno C₂₋₃, alquiltio C₁₋₅, haloalquiltio C₁₋₅, alquilsulfinilo C₁₋₅, alquilsulfonilo C₁₋₅, ciano, nitro, formilo o el grupo

-CH=N-R¹⁸ donde R¹⁸ es hidroxilo o alcoxi C₁₋₃;

R³ es haloalquilo C₁₋₅;

Z es hidrógeno, hidroxilo, nitro, ciano, tiocianato (rhodano), formilo, G-, G-S-, G-S-S-, G-A-, R⁷R⁸N-,

R⁷R⁸N-S-, R⁷R⁸N-A-, G-O-A-, G-S-A-, (R¹⁰O)(R¹¹O)P(X)-, (R¹⁰O)(R¹¹S)P(X)-, (R¹⁰O)(R¹¹)P(X)-, (R¹⁰S)(R¹¹S)P(X)-, (R¹⁰O)(R¹⁴R¹⁵N)P(X)-, (R¹¹)(R¹⁴R¹⁵N)P(X)-, (R¹⁴R¹⁵N)(R¹⁶R¹⁷N)P(X)-, G-N=CH-, G-O-N=CH-, N≡C-N=CH-, o Z es un compuesto de fórmula (II)



(II)

donde B es S-, S-S-, S(O)-, C(O)- o (CH₂)_n-, n es un número entero de 1 a 6; R¹, R² y R³ son como se ha definido anteriormente, y

G es alquilo C₁₋₁₀ opcionalmente sustituido, alquenilo

5 C₂₋₁₀ opcionalmente sustituido, alquinilo C₂₋₁₀ opcionalmente sustituido, cicloalquilo C₃₋₇ opcionalmente sustituido, cicloalquenilo C₃₋₇ opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido o heterociclilo opcionalmente sustituido;

A es S(O), SO₂, C(O) o C(S);

10 R⁷ y R⁸ son cada uno independientemente hidrógeno o G; o R⁷ y R⁸, junto con el átomo de N al cual están unidos, forman un grupo N=CR¹²R¹³; o R⁷ y R⁸, junto con el átomo de N al cual están unidos, forman un anillo heterocíclico de seis o siete miembros, donde dicho anillo heterocíclico contiene opcionalmente uno o dos heteroátomos adicionales que se seleccionan entre O, N o S y está opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C₁₋₆;

R¹⁰ y R¹¹ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₆, bencilo o fenilo, donde el grupo fenilo está opcionalmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁₋₃, haloalquilo C₁₋₃, alcoxi C₁₋₃, haloalcoxi C₁₋₃;

15 R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ y R¹⁷ son cada uno independientemente hidrógeno o alquilo C₁₋₆; X es O o S.

Para no dar lugar a dudas, el término "compuesto" según se utiliza en la presente incluye todas las sales y N-óxidos de dicho compuesto, incluso si no se menciona explícitamente.

20 Los compuestos de fórmula (I) pueden existir en formas geométricas diferentes o en formas ópticas isoméricas diferentes o en formas tautoméricas diferentes. Pueden existir uno o más centros de quiralidad, por ejemplo, el átomo de carbono quiral CHR¹ o una unidad de carbono quiral en el grupo G, o una unidad -S(O)- quiral en el grupo Z, en cuyo caso los compuestos de fórmula (I) pueden existir como enantiómeros puros, mezclas de enantiómeros, diastereoisómeros puros o mezclas de diastereoisómeros. Pueden existir dobles enlaces en la molécula, tales como enlaces C=C o C=N, en cuyo caso los compuestos de fórmula (I) pueden existir como isómeros únicos o como mezclas de isómeros. Pueden existir centros de tautomerización. La presente invención cubre todos los isómeros mencionados y los tautómeros y mezclas de estos en cualquier proporción, así como también las formas isotópicas tales como los compuestos deuterados.

30 Algunas sales adecuadas formadas por adición de un ácido incluyen aquellas formadas con un ácido inorgánico tal como ácido clorhídrico, bromhídrico, sulfúrico, nítrico y fosfórico; o con un ácido orgánico carboxílico tal como ácido oxálico, tartárico, láctico, butírico, toluico, hexanoico y ftálico; o con ácidos sulfónicos tales como ácido metanosulfónico, bencenosulfónico y toluenosulfónico. Otros ejemplos de ácidos orgánicos carboxílicos incluyen haloácidos tales como el ácido trifluoroacético.

Los N-óxidos son formas oxidadas de aminas terciarias o formas oxidadas de compuestos heteroaromáticos que contengan nitrógeno. Se describen en muchos libros, por ejemplo, en "Heterocyclic N-oxides" de Angelo Albini y Silvio Pietra, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1991.

35 Para no dar lugar a dudas, a menos que se mencione específicamente en la presente que un grupo está "opcionalmente sustituido" o que se mencione explícitamente que está sustituido, se entiende que dicho grupo no está sustituido.

40 Todos los restos de alquilo, ya sean por sí solos o como parte de un grupo más grande (tal como alcoxi, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo) son una cadena lineal o ramificada y son, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *iso*-butilo, *tert*-butilo o *neo*-pentilo. Los grupos alquilo son convenientemente grupos alquilo

C₁₋₁₀, pero preferentemente son grupos alquilo C₁₋₈, más preferentemente C₁₋₆ y, aún más preferentemente, C₁₋₄.

Los grupos alquilenos, alquenileno y alquinileno que formen parte de un anillo o cadena pueden estar opcionalmente sustituidos de forma adicional con uno o más halógenos, alquilo C₁₋₃ y/o alcoxi C₁₋₃.

5 Cuando estén presentes, los sustituyentes opcionales de un resto de alquilo (por sí solos o como parte de un grupo más grande) incluyen uno o más entre halógeno, nitro, ciano, tiocianato (rhodano), isotiocianato, cicloalquilo C₃₋₇ (opcionalmente sustituido a su vez con alquilo C₁₋₆ o halógeno), cicloalqueno C₅₋₇ (opcionalmente sustituido a su vez con alquilo C₁₋₆ o halógeno), hidroxilo, alcoxi C₁₋₁₀, alcoxi(C₁₋₁₀)alcoxi C₁₋₁₀, trialquil(C₁₋₄)sililalcoxi C₁₋₆, alcoxi(C₁₋₆)carbonilalcoxi C₁₋₁₀, haloalcoxi C₁₋₁₀, arilalcoxi C₁₋₄ (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido), cicloalcoxi C₃₋₇ (donde el grupo cicloalquilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), alquenoiloxi C₂₋₁₀, alquinoiloxi C₂₋₁₀, mercapto, alquiltio C₁₋₁₀, haloalquiltio C₁₋₁₀, arilalquil(C₁₋₄)tio (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido), cicloalquiltio C₃₋₇ (donde el grupo cicloalquilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), trialquil(C₁₋₄)sililalquil(C₁₋₆)tio, ariltio (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido), alquilsulfonilo C₁₋₆, haloalquilsulfonilo C₁₋₆, alquilsulfino C₁₋₆, haloalquilsulfino C₁₋₆, arilsulfonilo (donde el grupo arilo puede estar opcionalmente sustituido), trialquil(C₁₋₄)sililo, arildialquil(C₁₋₄)sililo, alquil(C₁₋₄)diarilsililo, triarilsililo, arilalquil(C₁₋₄)tioalquilo C₁₋₄, ariloxialquilo C₁₋₄, formilo, alquilcarbonilo C₁₋₁₀, hidroxycarbonilo, alcoxycarbonilo C₁₋₁₀, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo C₁₋₆, dialquil(C₁₋₆)aminocarbonilo, *N*-[alquil(C₁₋₃)]-*N*-[alcoxi(C₁₋₃)]aminocarbonilo, alquilcarboniloxi C₁₋₆, arilcarboniloxi (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido), alquilaminocarboniloxi C₁₋₆, dialquil(C₁₋₆)aminocarboniloxi, oximas y éteres de oxima tales como =NO-alquilo C₁₋₆, =NO-haloalquilo C₁₋₆ y =NO-arilo C₁₋₂ (a su vez opcionalmente sustituido), arilo (a su vez opcionalmente sustituido), heteroarilo (a su vez opcionalmente sustituido), heterociclilo (a su vez opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), ariloxi (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido), heteroariloxi (donde el grupo heteroarilo está opcionalmente sustituido), heterocicliloxi (donde el grupo heterociclilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), amino, alquilamino C₁₋₆, dialquil(C₁₋₆)amino, alquilcarbonilamino C₁₋₆, alquil(C₁₋₆)carbonil-*N*-alquil(C₁₋₆)amino, alquencilcarbonilo C₂₋₆, alquencilcarbonilo C₂₋₆, alquenciloxycarbonilo C₃₋₆, alquenciloxycarbonilo C₃₋₆, ariloxycarbonilo (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido) y arilcarbonilo (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido).

25 Los restos de alquenoil y alquinoil pueden ser cadenas lineales o ramificadas y los restos alquenoil, cuando sea apropiado, pueden tener una configuración (*E*) o (*Z*). Algunos ejemplos son vinilo, alilo y propargilo. Los restos de alquenoil y alquinoil pueden contener uno o más dobles y/o triples enlaces en cualquier combinación. Se sobreentiende que alenilo y alquencilalquenoil están incluidos en estos términos.

Cuando estén presentes, los sustituyentes opcionales en el alquenoil o alquinoil incluyen aquellos sustituyentes opcionales enumerados anteriormente para un resto de alquilo.

30 En el contexto de la presente descripción, el acilo es alquilcarbonilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido (por ejemplo acetilo), alquencilcarbonilo C₂₋₆ opcionalmente sustituido, cicloalquilcarbonilo C₃₋₆ opcionalmente sustituido (por ejemplo ciclopropilcarbonilo), alquencilcarbonilo C₂₋₆ opcionalmente sustituido, arilcarbonilo opcionalmente sustituido (por ejemplo benzoilo) o heteroarilcarbonilo opcionalmente sustituido (por ejemplo nicotinoilo o isonicotinoilo).

El halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo.

35 Los grupos haloalquilo son grupos alquilo que están sustituidos con uno o más átomos de halógeno iguales o diferentes y son, por ejemplo, CF₃, CF₂Cl, CF₂H, CCl₂H, CH₂F, CH₂Cl, CH₂Br, CH₃CHF, (CH₃)₂CF, CF₃CH₂ o CHF₂CH₂.

Los grupos haloalquenoil son grupos alquenoil que están sustituidos con uno o más átomos de halógeno iguales o diferentes.

40 En el contexto de la presente descripción, los términos "arilo", "anillo aromático" y "sistema de anillos aromáticos" se refieren a sistemas de anillos que pueden ser mono-, bi- o tricíclicos. Algunos ejemplos de dichos anillos incluyen fenilo, naftalenilo, antracenoil, indenilo o fenantrenilo. Un grupo arilo preferido es el fenilo. Además, los términos "heteroarilo", "anillo heteroaromático" o "sistema de anillos heteroaromáticos" se refieren a un sistema de anillos aromáticos que contiene al menos un heteroátomo y que consiste en un anillo único o en dos o más anillos fusionados. Preferentemente, los anillos únicos contendrán hasta tres heteroátomos y los sistemas bicíclicos contendrán hasta cuatro heteroátomos, los cuales se seleccionarán preferentemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Algunos ejemplos de dichos grupos incluyen furilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, 1,2,3-oxadiazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,5-oxadiazolilo, 1,2,3-tiadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,5-tiadiazolilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, 1,2,3-triazinilo, 1,2,4-triazinilo, 1,3,5-triazinilo, benzofurilo, bencisofurilo, benzotienilo, bencisotienilo, indolilo, isoindolilo, indazolilo, benzotiazolilo, bencisotiazolilo, benzoxazolilo, bencisoxazolilo, bencimidazolilo, 2,1,3-benzoxadiazol, quinolinilo, isoquinolinilo, cinolinilo, flalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, naftiridinilo, benzotriazinilo, purinilo, pteridinilo e indolizininilo. Los ejemplos preferidos de radicales heteroaromáticos incluyen piridilo, pirimidilo, triazinilo, tienilo, furilo, oxazolilo, isoxazolilo, 2,1,3-benzoxadiazol y tiazolilo.

Cuando estén presentes, los sustituyentes opcionales del arilo o heteroarilo se seleccionan independientemente entre halógeno, nitro, ciano, tiocianato (rhodano), isotiocianato, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆,

55 alcoxi(C₁₋₆)alquilo C₁₋₆, alquenoil C₂₋₆, haloalquenoil C₂₋₆, alquinoil C₂₋₆, cicloalquilo C₃₋₇ (a su vez opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno),

cicloalquenoil C₅₋₇ (a su vez opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), hidroxilo, alcoxi C₁₋₁₀,

- alcoxi(C₁₋₁₀)alcoxi C₁₋₁₀, trialquil(C₁₋₄)sililalcoxi C₁₋₆, alcoxi(C₁₋₆)carbonilalcoxi C₁₋₁₀, haloalcoxi C₁₋₁₀, arilalcoxi C₁₋₄ (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido con halógeno o alquilo C₁₋₆), cicloalcoxi C₃₋₇ (donde el grupo cicloalquilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), alqueniloxi C₂₋₁₀, alquiniloxi C₂₋₁₀, mercapto, alquiltio C₁₋₁₀, haloalquiltio C₁₋₁₀, arilalquil(C₁₋₄)tio,
- 5 cicloalquiltio C₃₋₇ (donde el grupo cicloalquilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), trialquil(C₁₋₄)sililalquil(C₁₋₆)tio, ariltio, alquilsulfonilo C₁₋₆, haloalquilsulfonilo C₁₋₆, alquilsulfinilo C₁₋₆, haloalquilsulfinilo C₁₋₆, arilsulfonilo, alquilcarbonilo C₁₋₁₀, hidroxicarbonilo, alcoxicarbonilo C₁₋₁₀, aminocarbonilo, alquilaminocarbonilo C₁₋₆, dialquil(C₁₋₆)aminoarbonilo, *N*-[alquil(C₁₋₃)]-*N*-[alcoxi(C₁₋₃)]aminocarbonilo, alquilcarboniloxi C₁₋₆, arilcarboniloxi, alquilaminocarboniloxi C₁₋₆,
- 10 dialquil(C₁₋₆)aminocarboniloxi, arilo (a su vez opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), heteroarilo (a su vez opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), heterociclilo (a su vez opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), ariloxi (donde el grupo arilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), heteroariloxi (donde el grupo heteroarilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), heterociciloxi (donde el grupo heterociclilo está opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), amino, alquilamino C₁₋₆, dialquil(C₁₋₆)amino,
- 15 alquilcarbonilamino C₁₋₆,
- alquil(C₁₋₆)carbonil-*N*-alquil(C₁₋₆)amino, arilcarbonilo (donde el grupo arilo está a su vez opcionalmente sustituido con halógeno o alquilo C₁₋₆); o bien dos posiciones adyacentes en un sistema de arilo o heteroarilo pueden someterse a una reacción de ciclación para formar un anillo carbocíclico o heterocíclico de 4, 5, 6 o 7 miembros, a su vez opcionalmente sustituido con halógeno o alquilo C₁₋₆. Algunos sustituyentes adicionales de arilo o heteroarilo incluyen arilcarbonilamino
- 20 (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), alcoxicarbonilamino C₁₋₆, alcoxi(C₁₋₆)carbonil-*N*-alquil(C₁₋₆)amino, ariloxicarbonilamino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), ariloxicarbonil-*N*-alquil(C₁₋₆)amino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), arilsulfonilamino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), arilsulfonil-*N*-
- 25 alquil(C₁₋₆)amino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), aril-*N*-alquil(C₁₋₆)amino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), arilamino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), heteroarilamino (donde el grupo heteroarilo está sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), heterocicilamino (donde el grupo heterociclilo está sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), aminocarbonilamino, alquilaminocarbonilamino C₁₋₆, dialquil(C₁₋₆)aminocarbonilamino, arilaminocarbonilamino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno), aril-*N*-
- 30 alquil(C₁₋₆)aminocarbonilamino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno),
- alquil(C₁₋₆)aminocarbonil-*N*-alquil(C₁₋₆)amino,
- dialquil(C₁₋₆)aminocarbonil-*N*-alquil(C₁₋₆)amino,
- arilaminocarbonil-*N*-alquil(C₁₋₆)amino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno) y aril-*N*-alquil(C₁₋₆)aminocarbonil-*N*-alquil(C₁₋₆)amino (donde el grupo arilo está sustituido con alquilo C₁₋₆ o halógeno).
- 35 Los términos heterociclo y heterociclilo se refieren a sistemas de anillos no aromáticos preferentemente monocíclicos o bicíclicos que contienen hasta 10 átomos incluidos uno o más (preferentemente uno o dos) heteroátomos que se seleccionan entre O, S y N. Algunos ejemplos de dichos anillos incluyen 1,3-dioxolano, oxetano, tetrahidrofurano, morfolina, tiomorfolina y piperazina.
- Cuando estén presentes, los sustituyentes opcionales del heterociclilo incluyen alquilo C₁₋₆ y haloalquilo
- 40 C₁₋₆, un grupo oxo (que permita que uno de los átomos de carbono del anillo sea un grupo ceto), así como los sustituyentes opcionales enumerados anteriormente para un resto de alquilo.
- El cicloalquilo incluye ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. El cicloalquilalquilo es preferentemente ciclopropilmetilo. El cicloalquenilo incluye ciclopentenilo y ciclohexenilo.
- 45 Cuando estén presentes, los sustituyentes opcionales del cicloalquilo o cicloalquenilo incluyen alquilo C₁₋₃, así como los sustituyentes opcionales enumerados anteriormente para un resto de alquilo.
- Los anillos carbocíclicos incluyen grupos arilo, cicloalquilo y cicloalquenilo.
- En restos de fenilo, grupos heterociclilo y heteroarilo sustituidos, se prefiere que uno o más sustituyentes se seleccionen independientemente entre halógeno, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆,
- 50 alcoxi(C₁₋₆)alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, alquiltio C₁₋₆, haloalquiltio C₁₋₆, alquilsulfinilo C₁₋₆, haloalquilsulfinilo C₁₋₆, alquilsulfonilo C₁₋₆, haloalquilsulfonilo C₁₋₆, alquenilo C₂₋₆, haloalquenilo

C₂₋₆, alquinilo C₂₋₆, cicloalquilo C₃₋₇, nitro, ciano, hidroxicarbonilo, alquilcarbonilo C₁₋₆, alcoxicarbonilo C₁₋₆, arilo, heteroarilo, alquilamino C₁₋₆,

di[alquil(C₁₋₆)]amino, alquilaminocarbonilo C₁₋₆ o di[alquil(C₁₋₆)]aminocarbonilo.

5 Se sobreentiende que los sustituyentes dialquilamino incluyen aquellos en los cuales los grupos dialquilo, junto con el átomo de N al cual están unidos, forman un anillo heterocíclico de cinco, seis o siete miembros que puede contener uno o dos heteroátomos adicionales que se seleccionan entre O, N o S y que está opcionalmente sustituido con uno o dos grupos alquilo C₁₋₆ independientemente seleccionados. Cuando los anillos heterocíclicos se forman mediante la unión de dos grupos al átomo de N, los anillos resultantes son de forma adecuada pirrolidina, piperidina, *N*-metilpiperazina, tiomorfolina y morfolina, cada uno de los cuales puede estar sustituido con uno o dos grupos alquilo C₁₋₆ independientemente seleccionados.

10 Los sustituyentes opcionales de un resto de alquilo incluyen preferentemente uno o más entre halógeno, nitro, ciano, hidroxicarbonilo, alcoxi C₁₋₁₀ (opcionalmente sustituido a su vez con alcoxi C₁₋₁₀), arilalcoxi C₁₋₄, alquiltio C₁₋₁₀, alquilcarbonilo C₁₋₁₀,

15 cicloalquilcarbonilo C₃₋₅, alcoxicarbonilo C₁₋₁₀, alquilaminocarbonilo C₁₋₆, di[alquil(C₁₋₆)]aminocarbonilo, alquilcarboniloxi C₁₋₆, fenilo opcionalmente sustituido, heteroarilo, ariloxi, arilcarboniloxi, heteroariloxi, heterocíclico, heterocícliciloxi, cicloalquilo C₃₋₇ (opcionalmente sustituido a su vez con alquilo C₁₋₆ o halógeno), cicloalquilo C₃₋₇, cicloalqueno C₅₋₇, alquilsulfonilo C₁₋₆, alquilsulfino C₁₋₆,

trialquil(C₁₋₄)sililo, trialquil(C₁₋₄)sililalcoxi C₁₋₆, arildialquil(C₁₋₄)sililo, alquil(C₁₋₄)diarilsililo y triarilsililo.

20 Preferentemente, los sustituyentes opcionales del alqueno o alquinilo incluyen uno o más halógenos, arilo y cicloalquilo C₃₋₇.

Un sustituyente opcional particularmente preferido del heterocíclico es alquilo C₁₋₃.

Los sustituyentes opcionales del cicloalquilo incluyen preferentemente halógeno, ciano y alquilo C₁₋₆.

Los sustituyentes opcionales del cicloalqueno incluyen preferentemente alquilo C₁₋₃, halógeno y ciano.

25 En realizaciones particularmente preferidas de la invención, los grupos preferidos para R¹, R², R³ y Z en los compuestos de fórmula (I), en cualquier combinación de estos, son los que se presentan a continuación.

En realizaciones preferidas, R¹ es alquilo C₁₋₅. Más preferentemente, R¹ es alquilo C₂₋₄. Aún más preferentemente, R¹ es etilo, *n*-propilo, *n*-butilo o *i*-propilo. De forma más preferida, R² es etilo o *n*-propilo.

En ciertas realizaciones, R² es alquilo C₁₋₅, haloalquilo C₁₋₅, alqueno C₂₋₅, haloalqueno C₂₋₅, alquinilo C₂₋₅, cicloalquilo C₃₋₆, alcoxi C₁₋₅, haloalcoxi C₁₋₅, alcoxi(C₁₋₃)alquilo C₁₋₃, alquiltio C₁₋₅, haloalquiltio C₁₋₅, ciano, nitro o formilo.

30 En otras realizaciones preferidas más, R² es alquilo C₁₋₂, *c*-propilo, haloalquilo C₁₋₂, alqueno C₂₋₃, haloalqueno C₂₋₃ o el grupo -CH=NR¹⁸ donde R¹⁸ es hidroxilo o metoxi. De forma más preferida, R² es metilo.

En realizaciones preferidas, R³ es haloalquilo C₁₋₂. Más preferentemente, R³ es fluorometilo, difluorometilo o trifluorometilo. De forma más preferida, R³ es trifluorometilo.

35 En un grupo preferido de los compuestos de fórmula (I), Z es hidrógeno; ciano; formilo; alquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido; alqueno C₃₋₆; haloalqueno C₃₋₆; alquinilo C₃₋₆; alquiltio C₁₋₆; haloalquiltio C₁₋₆; cianoalquiltio C₁₋₆; feniltio opcionalmente sustituido, donde dicho sustituyente se selecciona entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁₋₃ y alcoxi C₁₋₃; alquiltio C₁₋₆; di[alquil(C₁₋₄)]aminotio; alquilcarbonilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido, donde dicho sustituyente se selecciona entre halógeno, ciano y alcoxi C₁₋₃; alquencilcarbonilo C₂₋₆; cicloalquilcarbonilo C₃₋₆; fenilcarbonilo opcionalmente sustituido, donde dicho sustituyente se selecciona entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁₋₃ y alcoxi C₁₋₃; heteroarilcarbonilo opcionalmente sustituido, donde dicho sustituyente se selecciona entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁₋₃ y alcoxi C₁₋₃; alcoxicarbonilo C₁₋₆; alquiltiocarbonilo C₁₋₆; feniltiocarbonilo opcionalmente sustituido, donde dicho sustituyente se selecciona entre halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁₋₃ y alcoxi C₁₋₃; *N,N*-dialquil(C₁₋₃)aminocarbonilo; alquilaminocarbonilo C₁₋₃; alquencilaminocarbonilo C₃₋₅; alquencilaminocarbonilo C₃₋₅; fenilaminocarbonilo, donde dicho grupo fenilo está opcionalmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁₋₃ o alcoxi C₁₋₃; *N*-fenil-*N*-metilaminocarbonilo, donde dicho grupo fenilo está opcionalmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁₋₃ o alcoxi C₁₋₃; alcoxitionocarbonilo C₁₋₆; alquiltionocarbonilo C₁₋₆; feniltionocarbonilo opcionalmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁₋₃ o alcoxi C₁₋₃; *N,N*-dialquil(C₁₋₃)aminotionocarbonilo; alquilaminotionocarbonilo C₁₋₃; fenilaminotionocarbonilo, donde dicho grupo fenilo está opcionalmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁₋₃ o alcoxi C₁₋₃; *N*-fenil-*N*-metilaminotionocarbonilo, donde dicho grupo fenilo está opcionalmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁₋₃ o alcoxi C₁₋₃; alquilsulfonilo C₁₋₃; haloalquilsulfonilo C₁₋₃; alquencilsulfonilo C₁₋₃; fenilsulfonilo opcionalmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁₋₃ o alcoxi C₁₋₃;

N,N-dialquil(C₁₋₃)aminosulfonilo; dialcoxi(C₁₋₃)-P(=O)-; dialquil(C₁₋₃)tio-P(=O)-; dialcoxi(C₁₋₃)-P(=S)-; dialquil(C₁₋₃)tio-P(=S)-; [alcoxi(C₁₋₃)](fenil)P(=O)-; [alcoxi(C₁₋₃)](fenil)P(=S)-; alquil(C₁₋₃)-N=CH-

5 alcoxi(C₁₋₃)-N=CH-; ciano-N=CH-; fenil-N=CH-, donde dicho grupo fenilo está opcionalmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁₋₃ o alcoxi C₁₋₃; 2-piridil-N=CH-; 3-piridil-N=CH-; 2-tiazolil-N=CH-; o un compuesto de fórmula (II), donde B es S- o CH₂-; y donde Z es un grupo alquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido, dicho sustituyente se selecciona entre: 1-7 átomos de flúor; 1-3 átomos de cloro; 1-3 átomos de bromo; un grupo ciano; 1-2 grupos alcoxi C₁₋₃; un grupo haloalcoxi C₁₋₃; un grupo alquiltio C₁₋₃; un grupo haloalquiltio C₁₋₃; un grupo aliloxi; un grupo propargiloxi; un grupo cicloalquilo

10 C₃₋₆; un grupo fenilo, donde dicho grupo fenilo está opcionalmente sustituido con halógeno, nitro, ciano, alquilo C₁₋₃ o alcoxi C₁₋₃; un grupo alquilcarboniloxi C₁₋₃; un grupo alcoxycarbonilo C₁₋₃; un grupo alquilcarbonilo C₁₋₃; y un benzoilo opcionalmente sustituido, donde dicho sustituyente se selecciona entre halógeno, nitro, alquilo C₁₋₃, alcoxi C₁₋₃ y un grupo ciano.

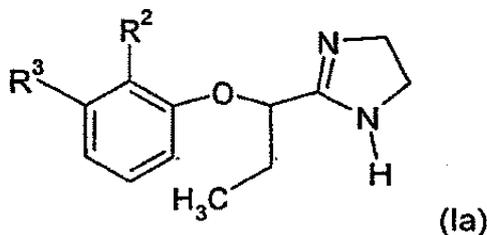
Más preferentemente, Z se selecciona entre: hidrógeno; ciano; formilo; alquilo C₁₋₃; haloalquilo C₁₋₃; cianoalquilo C₁₋₃; alcoxi(C₁₋₃)alquilo C₁₋₃;

15 benciloxi(C₁₋₃)alquilo C₁₋₃; alilo; propargilo; alquiltio C₁₋₆; haloalquiltio C₁₋₆; feniltio opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁₋₃ o alcoxi C₁₋₃; alquilcarbonilo C₁₋₆; fenilcarbonilo opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁₋₃ o alcoxi C₁₋₃; alcoxycarbonilo C₁₋₆; alquilaminocarbonilo C₁₋₃; fenilaminocarbonilo, donde dicho grupo fenilo está opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁₋₃ o alcoxi C₁₋₃; alquilaminotionocarbonilo C₁₋₃; fenilaminotionocarbonilo, donde dicho grupo fenilo está opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁₋₃ o alcoxi C₁₋₃; alquilsulfonilo C₁₋₃; haloalquilsulfonilo C₁₋₃; dialcoxi(C₁₋₃)-P(=O)-; alcoxi(C₁₋₃)-N=CH-; ciano-N=CH- y 2-piridil-N=CH-.

20

De forma más preferida, Z es hidrógeno.

Los compuestos que se describen a continuación ilustran compuestos novedosos de la invención. La Tabla I proporciona 56 compuestos de fórmula Ia



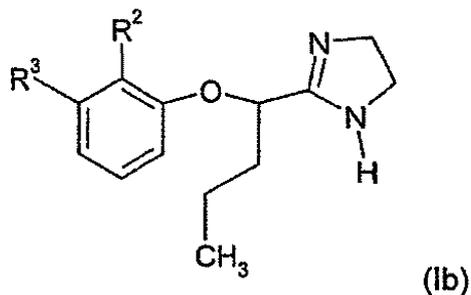
25 donde los valores de R² y R³ se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.

N.º de compuesto	R ³	R ²
I-1	CF ₃	-CN
I-2	CF ₃	-NO ₂
I-3	CF ₃	Me
I-4	CF ₃	Et
I-5	CF ₃	Pr
I-6	CF ₃	iPr
I-7	CF ₃	Cl ₂ C=CH-
I-8	CF ₃	Vinilo

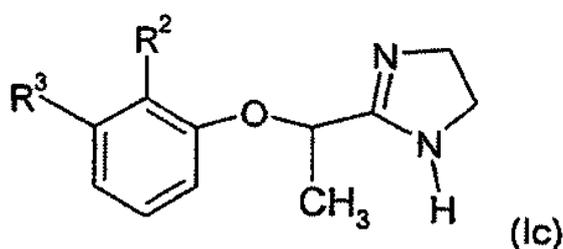
N.º de compuesto	R ³	R ²
I-9	CF ₃	Alilo
I-10	CF ₃	Propargilo
I-11	CF ₃	CF ₃
I-12	CF ₃	CHF ₂
I-13	CF ₃	CH ₂ F
I-14	CF ₃	CF ₂ Cl
I-15	CF ₃	CCl ₃
I-16	CF ₃	Ciclopropilo
I-17	CF ₃	MeO
I-18	CF ₃	F ₃ CO
I-19	CF ₃	F ₂ HCO
I-20	CF ₃	MeOCH ₂
I-21	CF ₃	MeS
I-22	CF ₃	F ₃ CS
I-23	CF ₃	F ₂ HCS
I-24	CHF ₂	-CN
I-25	CHF ₂	-NO ₂
I-26	CHF ₂	Me
I-27	CHF ₂	Et
I-28	CHF ₂	Vinilo
I-29	CHF ₂	CF ₃
I-30	CHF ₂	CHF ₂
I-31	CHF ₂	CH ₂ F
I-32	CHF ₂	CF ₂ Cl
I-33	CHF ₂	CCl ₃
I-34	CHF ₂	Ciclopropilo
I-35	CH ₂ F	-CN
I-36	CH ₂ F	-NO ₂
I-37	CH ₂ F	Me
I-38	CH ₂ F	Et
I-39	CH ₂ F	Vinilo
I-40	CH ₂ F	CF ₃
I-41	CH ₂ F	CHF ₂
I-42	CH ₂ F	CH ₂ F
I-43	CH ₂ F	CF ₂ Cl
I-44	CH ₂ F	CCl ₃
I-45	CH ₂ F	Ciclopropilo
I-46	CF ₂ Cl	-CN
I-47	CF ₂ Cl	-NO ₂
I-48	CF ₂ Cl	Me
I-49	CF ₂ Cl	Et
I-50	CF ₂ Cl	Vinilo
I-51	CF ₂ Cl	CF ₃
I-52	CF ₂ Cl	CHF ₂
I-53	CF ₂ Cl	CH ₂ F
I-54	CF ₂ Cl	CF ₂ Cl
I-55	CF ₂ Cl	CCl ₃
I-56	CF ₂ Cl	Ciclopropilo

Se designan 56 compuestos de formula Ib



donde los valores de R^2 y R^3 son como los mostrados en la Tabla 1 para los compuestos I-1 a I-56, como compuestos de N.^{os} II-1 a II-56, respectivamente.

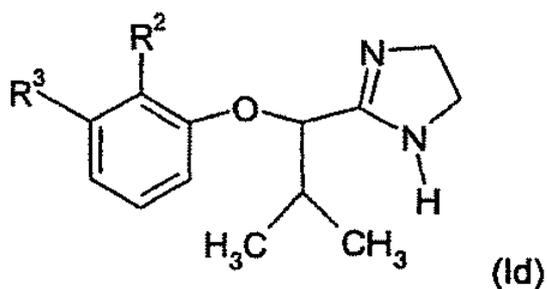
Se designan 56 compuestos de formula Ic



5

donde los valores de R^2 y R^3 son como los mostrados en la Tabla 1 para los compuestos I-1 a I-56, como compuestos de N.^{os} III-1 a III-56, respectivamente.

Se designan 56 compuestos de formula Id

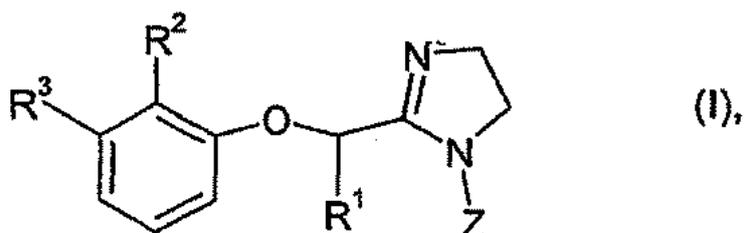


10

donde los valores de R^2 y R^3 son como los mostrados en la Tabla 1 para los compuestos I-1 a I-56, como compuestos de N.^{os} IV-1 a IV-56, respectivamente.

La Tabla 3 a continuación proporciona datos de caracterización de algunos de los compuestos descritos anteriormente; otros compuestos están descritos solamente en esta tabla de datos de caracterización.

Tabla 3. Datos de caracterización de algunos compuestos de la invención.



N.º de compuesto	R ¹	R ²	R ³	Z	Sal	p.f. [°C]
1.001	Et	Me	CF ₃	H		125-126
1.002	Et	CHF ₂	CF ₃	H		88-91
1.003	nPr	Me	CF ₃	H		106-108
1.004	nBu	Me	CF ₃	H		95-97
1.005	iPr	Me	CF ₃	H		85-89
1.006	Et	C≡CH	CF ₃	H		92-96
1.007 ^{a)}	Et	CH=NOH	CF ₃	H		goma
1.008	Et	CH=CH ₂	CF ₃	H		100-105
1.009	Et	CH ₂ OH	CF ₃	H	cloruro	150-157
1.010	Et	CH ₂ OMe	CF ₃	H		128-155
1.011	Et	Et	CF ₃	H	oxalato	185-187
1.012	nPr	SMe	CF ₃	H	maleato	90-109
1.013	Et	CF ₃	CF ₃	H		127-133
1.014 ^{b)}	nPr	S(O)Me	CF ₃	H		134-140
1.015	nPr	S(O) ₂ Me	CF ₃	H		112-120
1.016	nPr	Me	CHF ₂	H		127-128
1.017	Et	cPr	CHF ₂	H		94-100
1.018 ^{a)}	Et	CH=NOMe	CF ₃	H		89-99
1.019	nBu	Me	CHF ₂	H		92-93
1.020	nBu	Me	CH ₂ F	H		87-88
1.021	iPr	Me	CHF ₂	H		82-84
1.022	Et	Me	CH ₂ F	H		77-78
1.023	Et	Me	CHF ₂	H		111-114
1.024	nPr	Me	CH ₂ F	H		84-85
1.025 ^{c)}	Et	CH=CHMe	CF ₃	H		64-67
1.026 ^{c)}	Et	CH=CHBr	CF ₃	H		91-124
1.027 ^{c)}	Et	CH=CHOMe	CF ₃	H	maleato	98-110
1.028	nPr	Me	CF ₃	H	cloruro	173-175

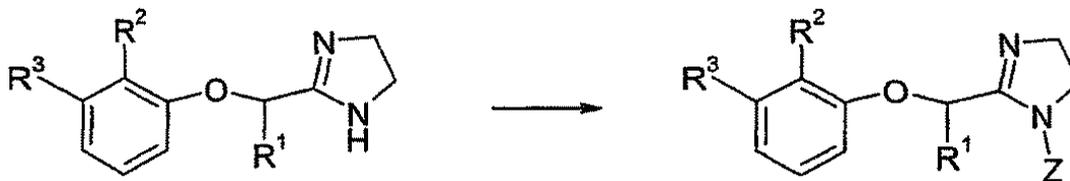
a) Forma *E* o *Z*

b) Par de enantiómeros único

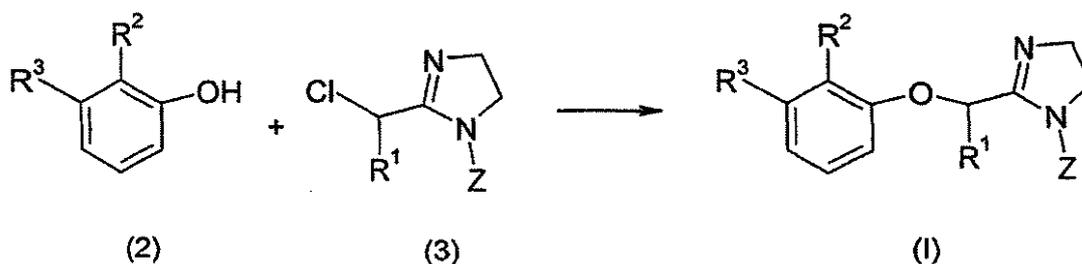
c) Forma *E* y *Z*

5 Los compuestos de la invención se pueden preparar mediante varios métodos, por ejemplo, los descritos a continuación.

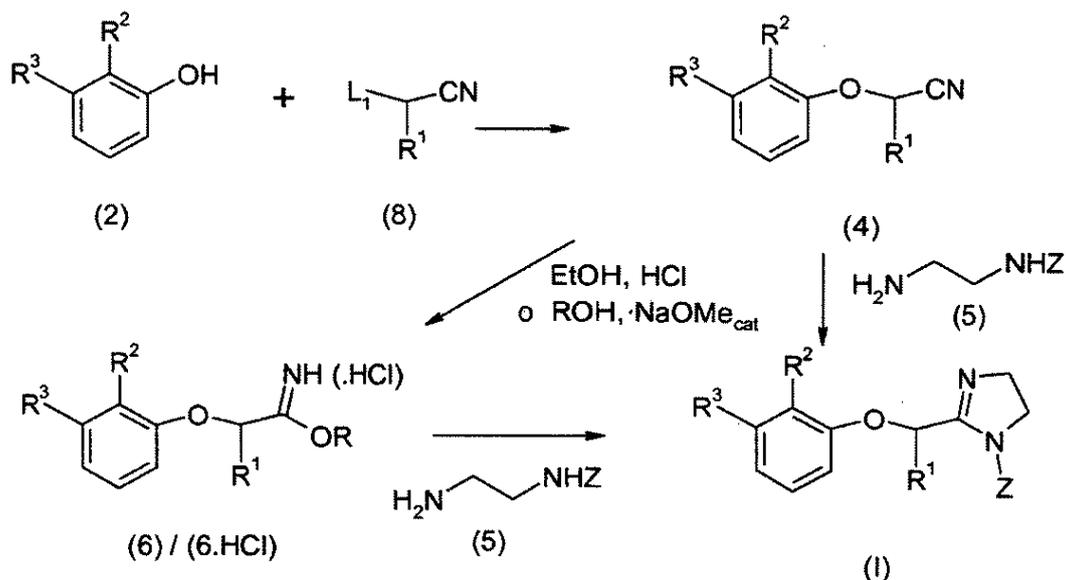
10 Los compuestos de fórmula I en los cuales Z no es H se pueden preparar a partir de los compuestos de fórmula I en los cuales Z es H, mediante un tratamiento con el reactivo adecuado. Dependiendo de la naturaleza de Z, este puede ser, por ejemplo, un agente alquilante, un agente acilante, un agente carbamoylante, un agente fosforilante, un agente sulfenilante o un agente oxidante. Estos agentes derivatizantes son generalmente electrófilos. Algunos métodos para convertir grupos NH en grupos NZ se pueden encontrar, por ejemplo, en T.W. Greene y P.G.M. Wuts "Protecting Groups in Organic Synthesis" 3.^a edición, Wiley, Nueva York, 1999.



15 Los compuestos de fórmula I se pueden preparar mediante la alquilación de un fenol de fórmula 2 con una 2-haloalquilimidazolina de fórmula 3 (*J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 1688).



Los compuestos de fórmula I se pueden preparar a partir de nitrilos de fórmula 4, mediante el tratamiento con una diamina de fórmula 5, donde Z es como se ha definido anteriormente. Esto se lleva a cabo de forma favorable en presencia de un catalizador tal como CS₂, P₂S₅ (*J. of Med. Chem.* 2003, 46, 1962) o Na₂S₄ (DE 2512513). El nitrilo 4 se puede convertir en imidatos de fórmula 6 utilizando un alcohol tal como metanol y una cantidad catalítica de una base tal como NaOH, o en sales de imidato de fórmula 6 utilizando un alcohol tal como metanol o etanol y un ácido tal como HCl. Los imidatos de fórmula 6 se pueden convertir en compuestos de fórmula I mediante el tratamiento con diaminas de fórmula 5 (*J. of Med. Chem.* 2004, 47, 6160; *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 1688). Los nitrilos de fórmula 4 se pueden preparar mediante la alquilación de fenoles de fórmula 2 con un nitrilo de fórmula 8 que contenga un grupo saliente L₁ (*J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 1688).



Los compuestos de fórmula 4, donde R¹ es alquilo

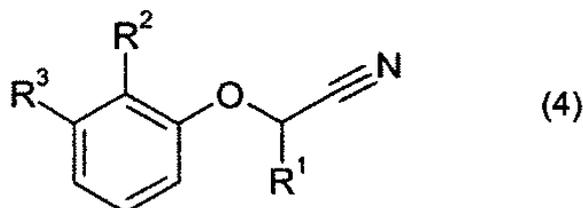
C₁₋₁₀; R² es alquilo C₁₋₅, haloalquilo C₁₋₅, hidroxialquilo

C₁₋₅, alquenilo C₂₋₅, haloalquenilo C₂₋₅, alquinilo C₂₋₅, cicloalquilo C₃₋₆, alcoxi C₁₋₅, haloalcoxi C₁₋₅,

15 alcoxi(C₁₋₃)alquilo C₁₋₃, alcoxi(C₁₋₃)alquenilo C₂₋₃, alquiltio C₁₋₅, haloalquiltio C₁₋₅, alquilsulfinilo C₁₋₅, alquilsulfonilo C₁₋₅, ciano, nitro, formilo o el grupo

-CH=N-R¹⁸ donde R¹⁸ es hidroxilo o alcoxi C₁₋₃; y R³ es haloalquilo C₁₋₅; hidroxialquilo C₁₋₆ o formilo, han sido diseñados específicamente como intermedios para la síntesis de los compuestos de fórmula I y, por consiguiente, forman un aspecto adicional más de la invención.

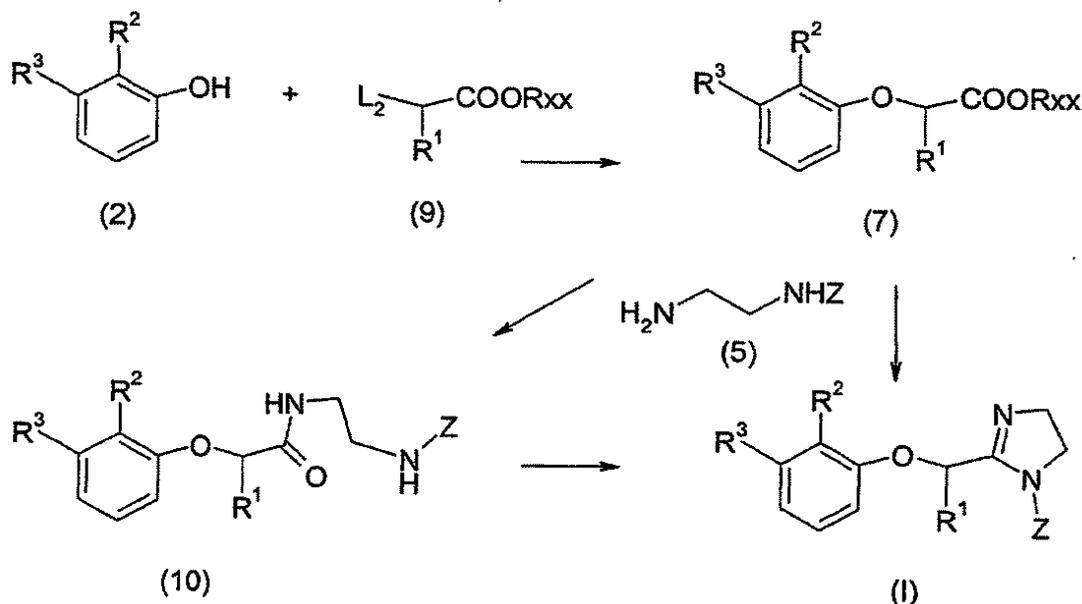
Tabla 4. Datos de caracterización de los compuestos de la invención



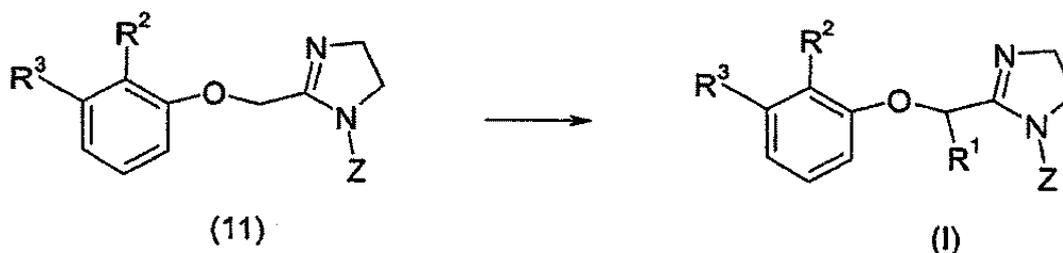
N.º de compuesto	R ¹	R ²	R ³	Datos físicos
4.001	CH ₂ CH ₃	Me	CF ₃	Aceite

Los ésteres de fórmula 7 se pueden convertir en imidazolinas de fórmula I mediante el tratamiento con diaminas de fórmula 5 (*J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 4443-5). Se pueden utilizar reactivos de alquilaluminio de forma favorable para facilitar esta reacción. Esta conversión tiene lugar en dos pasos, mediante la formación en primer lugar de la monoamida 10, la cual se puede utilizar como un precursor de las imidazolinas de fórmula I. Los ésteres de fórmula 7 se pueden preparar mediante la alquilación de los fenoles de fórmula 2 con ésteres de fórmula 9, donde L₂ es un grupo saliente y Rxx es un grupo arilo o alquilo opcionalmente sustituido (habitualmente alquilo C₁₋₆, fenilo o bencilo).

Los grupos salientes L₁ y L₂ son los que se suelen utilizar en reacciones de tipo S_N2. L₁ y L₂ se convierten en aniones de ácidos orgánicos o inorgánicos al escindirse de sus substratos 8 y 9. Algunos grupos salientes habituales son, por ejemplo, haluros como el cloruro o bromuro, alquilsulfonatos como el mesilato y arilsulfonatos como el *p*-tosilato.



Los compuestos de fórmula I se pueden preparar a partir de imidazolinas de fórmula 11 mediante la introducción de un grupo R¹. Esto se puede llevar a cabo tratando 11 con una base y posteriormente a continuación con un electrófilo capaz de introducir el grupo R¹. Un electrófilo habitual podría ser un haluro tal como R¹-Cl, R¹-Br o R¹-I. Una base habitual podría ser *n*-butilitio o mesilitio. El grupo Z puede ser un grupo protector tal como *t*BuOC(O) o (CH₃)₃Si, el cual se puede eliminar si se desea y se puede añadir un grupo Z diferente según se ha descrito anteriormente si se desea.



Los compuestos de fórmula (2), (3), (5), (8) y (9) son compuestos conocidos o se pueden obtener fácilmente a partir de compuestos conocidos utilizando procesos rutinarios en la técnica y con los cuales están familiarizados los expertos. Los compuestos de fórmula (11), donde R³ y Z son como se han definido anteriormente en la presente, y R² es alquilo C₁₋₅, haloalquilo C₁₋₅, hidroxialquilo C₁₋₅, alquenilo C₂₋₅, haloalquenilo C₂₋₅, alquinilo C₂₋₅, cicloalquilo C₃₋₆, alcoxi C₁₋₅, haloalcoxi C₁₋₅, alcoxi(C₁₋₃)alquilo C₁₋₃, alcoxi(C₁₋₃)alquenilo C₂₋₃, alquiltio C₁₋₅, haloalquiltio C₁₋₅, alquilsulfinilo C₁₋₅, alquilsulfonilo C₁₋₅, ciano, nitro, formilo o el grupo

-CH=N-R¹⁸ donde R¹⁸ es hidroxilo o alcoxi C₁₋₃, son novedosos. Estos intermedios novedosos forman un aspecto adicional más de la invención.

En un segundo aspecto de la invención, los compuestos de fórmula (I) se pueden utilizar para combatir y controlar infestaciones de plagas de insectos tales como *Lepidoptera*, *Diptera*, *Hemiptera*, *Thysanoptera*, *Orthoptera*, *Dictyoptera*, *Coleoptera*, *Siphonaptera*, *Hymenoptera* e *Isoptera* y también plagas de otros invertebrados, por ejemplo, plagas de ácaros, nematodos y moluscos. Los insectos, ácaros, nematodos y moluscos se denominan de forma colectiva en lo sucesivo en la presente como plagas. Los términos “combatir” y “que combate/n” se refieren a que los compuestos de fórmula (I) se pueden utilizar para prevenir o inhibir que una plaga infeste un cultivo o el lugar de un cultivo. Los niveles de infestación se pueden evaluar mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica. Se observa una inhibición de la infestación cuando el nivel de infestación es menor en el cultivo/lugar del cultivo tratado con un compuesto de fórmula (I) en comparación con el nivel de infestación observado o predicho en un cultivo/lugar de cultivo que no se haya tratado con un compuesto de fórmula (I). Los términos “controlar” o “que controla/n” se refieren a que las plagas son repelidas, son incapaces de alimentarse, son incapaces de reproducirse y/o se han exterminado. Por consiguiente, el método de la invención puede implicar el uso de una cantidad del ingrediente activo que sea suficiente para repeler dichas plagas (es decir, un cantidad de ingrediente activo eficaz como repelente), una cantidad del ingrediente activo que sea suficiente para detener la alimentación de las plagas, una cantidad del ingrediente activo que sea suficiente para inhibir la reproducción (por ejemplo, mediante la inhibición de la oviposición u ovulación, o mediante la mediación de un efecto ovicida) o puede implicar el uso de una cantidad del ingrediente activo eficaz como insecticida, nematocida o molusquicida (es decir, una cantidad suficiente para exterminar dichas plagas) o el método de la invención puede implicar cualquier combinación de los efectos anteriores. Las plagas que se pueden combatir y controlar mediante el uso de los compuestos de la invención incluyen aquellas plagas asociadas con la agricultura (dicho término incluye el crecimiento de cultivos para productos alimentarios, carburantes y fibras), horticultura y cría de animales, animales de compañía, silvicultura y el almacenamiento de productos de origen vegetal (tales como frutas, granos y maderas); aquellas plagas asociadas con los daños causados por las estructuras hechas por el hombre y la transmisión de las enfermedades del hombre y los animales; y también plagas molestas (tales como las moscas).

Algunos ejemplos de especies de plagas que se pueden controlar con los compuestos de fórmula (I) incluyen: *Myzus persicae* (áfido), *Aphis gossypii* (áfido), *Aphis fabae* (áfido), *Lygus spp.* (cápsidas), *Dysdercus spp.* (cápsidas), *Nilaparvata lugens* (flugomorfo), *Nephotettix inciticeps* (cicadélido), *Nezara spp.* (pentatómidos), *Euschistus spp.* (chinchas), *Leptocoris spp.* (chinchas), *Frankliniella occidentalis* (trisanóptero), *Thrips spp.* (trisanópteros), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la patata de Colorado), *Anthonomus grandis* (gorgojos del algodón), *Aonidiella spp.* (cocoideos), *Trialeurodes spp.* (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Ostrinia nubilalis* (pirálido del maíz europeo), *Spodoptera littoralis* (gusano de las hojas de algodón), *Heliothis virescens* (gusano de la yema del tabaco), *Helicoverpa armigera* (gusano cogollero del algodón), *Helicoverpa zea* (gusano cogollero del algodón), *Sylepta derogata* (enrollador de las hojas de algodón), *Pieris brassicae* (mariposa blanca), *Plutella xylostella* (polilla de la col), *Agrotis spp.* (gusano cortador), *Chilo suppressalis* (pirálido del tallo del arroz), *Locusta migratoria* (locust), *Chortiocetes terminifera* (locust), *Diabrotica spp.* (gusanos de la raíz), *Panonychus ulmi* (araña roja europea), *Panonychus citri* (araña roja de los cítricos), *Tetranychus urticae* (araña roja), *Tetranychus cinnabarinus* (araña color carmín), *Phyllocoptruta oleivora* (ácaro del tostado de los cítricos), *Polyphagotarsonemus latus* (ácaro hialino), *Brevipalpus spp.* (ácaros planos), *Boophilus microplus* (garrapata del ganado), *Dermacentor variabilis* (garrapata del perro americano), *Ctenocephalides felis* (pulga del gato), *Liriomyza spp.* (minador de hojas), *Musca domestica* (mosca común), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles spp.* (mosquitos), *Culex spp.* (mosquitos), *Lucilia spp.* (moscardas de la carne), *Blattella germanica* (cucaracha), *Periplaneta americana* (cucaracha), *Blatta orientalis* (cucaracha), termitas de la familia *Mastotermitidae* (por ejemplo, *Mastotermes spp.*), de la familia *Kalotermitidae* (por ejemplo, *Neotermes spp.*), de la familia *Rhinotermitidae* (por ejemplo, *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus* y *R. santonensis*) y de la familia *Termitidae* (por ejemplo, *Globitermes sulphureus*), *Solenopsis geminata* (hormiga del fuego), *Monomorium*

pharaonis (hormiga faraona), *Damalinia spp.* y *Linognathus spp.* (piojo masticador y chupador) y *Deroceas reticulatum* (babosa).

Por lo tanto, la invención proporciona un método para combatir y controlar insectos, ácaros o moluscos, el cual comprende aplicar una cantidad eficaz como insecticida, acaricida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I) o una composición que contenga un compuesto de fórmula (I) a una plaga, al lugar de una plaga o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga. Los compuestos de fórmula (I) se utilizan preferentemente contra insectos o ácaros.

El término "planta" según se utiliza en la presente incluye semillas, plántulas, arbustos y árboles.

En realizaciones particularmente preferidas, los compuestos de fórmula (I) y las composiciones que contienen dichos compuestos se utilizan en métodos para controlar y combatir insectos de los órdenes de *Hemiptera*, *Lepidoptera*, *Coleoptera*, *Thysanoptera*, *Diptera*, *Blattodea*, *Isoptera*, *Siphonaptera*, *Hymenoptera* y/o *Orthoptera*. En ciertas realizaciones, dichos compuestos y composiciones son particularmente útiles para controlar y combatir *Hemiptera*, *Lepidoptera*, *Coleoptera*, *Thysanoptera* o *Diptera*. En otras realizaciones dichos compuestos y composiciones son particularmente útiles para controlar y combatir *Lepidoptera*, *Thysanoptera*, *Isoptera*, *Siphonaptera*, *Hymenoptera* u *Orthoptera*. Se prefiere particularmente que los compuestos de fórmula (I) y las composiciones que contienen estos compuestos se utilicen contra los insectos hemípteros.

Para aplicar un compuesto de fórmula (I) como un insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida a una plaga, al lugar de una plaga o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga, un compuesto de fórmula (I) se formula normalmente en una composición que incluye, además del compuesto de fórmula (I), un diluyente o portador inerte adecuado y, opcionalmente, un tensioactivo (SFA, por sus siglas en inglés). Los diluyentes o portadores inertes adecuados se describen en la presente, por ejemplo, con relación a ciertos tipos de formulaciones y, por consiguiente, el término incluye diluyentes sólidos, sales inorgánicas solubles en agua, sólidos orgánicos solubles en agua y análogos, así como también diluyentes simples tales como, por ejemplo, agua y/o aceites. Los SFA son agentes químicos capaces de modificar las propiedades de una interfase (por ejemplo, interfases líquido/sólido, líquido/gas o líquido/líquido) mediante la reducción de la tensión interfacial y, por lo tanto, provocan cambios en otras propiedades (por ejemplo, la dispersión, la emulsión y la humectabilidad). Se prefiere que todas las composiciones (tanto las formulaciones sólidas como las líquidas) comprendan, en peso, del 0.0001 al 95%, más preferentemente del 1 al 85%, por ejemplo del 5 al 60%, de un compuesto de fórmula (I). La composición se utiliza generalmente para controlar plagas de manera que el compuesto de fórmula (I) se aplique con una proporción de 0.1 g a 10 kg por hectárea, preferentemente de 1 g a 6 kg por hectárea, más preferentemente de 1 g a 1 kg por hectárea.

Cuando se utilice en un tratamiento de semillas, se utiliza un compuesto de fórmula (I) con una proporción de 0.0001 g a 10 g (por ejemplo, 0.001 g o 0.05 g), preferentemente de 0.005 g a 10 g, más preferentemente de 0.005 g a 4 g por kilogramo de semillas.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida que comprende una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I) y un portador o diluyente adecuado de este. La composición es preferentemente una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida.

En otro aspecto más, la invención proporciona un método para combatir y controlar plagas en un lugar que comprende tratar las plagas o el lugar de las plagas con una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de una composición que comprende un compuesto de fórmula (I). Dichas composiciones se utilizan preferentemente contra insectos, ácaros o nematodos.

Las composiciones se pueden seleccionar entre varios tipos de formulaciones, que incluyen polvos espolvoreables (DP, por sus siglas en inglés), polvos solubles (SP, por sus siglas en inglés), gránulos solubles en agua (SG, por sus siglas en inglés), gránulos dispersables en agua (WG, por sus siglas en inglés), polvos humectables (WP, por sus siglas en inglés), gránulos (GR) (de liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL, por sus siglas en inglés), líquidos miscibles en aceite (OL, por sus siglas en inglés), líquidos de volumen ultrabajo (UL, por sus siglas en inglés), concentrados emulsificables (EC, por sus siglas en inglés), concentrados dispersables (DC, por sus siglas en inglés), emulsiones (tanto de aceite en agua (EW, por sus siglas en inglés) como de agua en aceite (EO, por sus siglas en inglés)), microemulsiones (ME), concentrados en suspensión (SC, por sus siglas en inglés), aerosoles, formulaciones de humo/condensación, suspensiones en cápsula (CS, por sus siglas en inglés) y formulaciones de tratamiento de semillas. El tipo de formulación seleccionada en cada caso dependerá del propósito particular previsto y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de fórmula (I).

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

Los polvos solubles (SP) se pueden preparar mezclando un compuesto de fórmula (I) con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o con uno o

más sólidos orgánicos solubles en agua (tales como un polisacárido) y, opcionalmente, con uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes para aumentar la solubilidad/dispersabilidad en agua. La mezcla se muele a continuación hasta obtener un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (SG).

5 Los polvos humectables (WP) se pueden preparar mezclando un compuesto de fórmula (I) con uno o más diluyentes o portadores sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferentemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en los líquidos. La mezcla se muele a continuación hasta obtener un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (WG).

10 Los gránulos (GR) se pueden formar ya sea granulando una mezcla de un compuesto de fórmula (I) y uno o más diluyentes o portadores sólidos en polvo, o bien a partir de gránulos preformados en blanco absorbiendo un compuesto de fórmula (I) (o una solución de este, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de atapulgita, tierra de fuller, kieselguhr, tierras de diatomeas o mazorcas de maíz molidas) o adsorbiendo un compuesto de fórmula (I) (o una solución de este, en un agente adecuado) en un material de núcleo duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secándolo si es necesario. Algunos agentes que se utilizan habitualmente para facilitar la absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como disolventes de petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes adhesivos (tales como acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También se pueden incluir en los gránulos uno o más aditivos diferentes (por ejemplo, un agente emulsionante, un agente humectante o un agente dispersante).

20 Los concentrados dispersables (DC) se pueden preparar disolviendo un compuesto de fórmula (I) en agua o un disolvente orgánico, tal como una cetona, alcohol o éter glicólico. Estas soluciones pueden contener un tensioactivo (por ejemplo, para mejorar la dilución en agua o prevenir la cristalización en un tanque de pulverización).

25 Los concentrados emulsificables (EC) o las emulsiones de aceite en agua (EW) se pueden preparar disolviendo un compuesto de fórmula (I) en un disolvente orgánico (que contenga opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Algunos disolventes orgánicos adecuados para utilizar en los EC incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, por ejemplo, SOLVESCO 100, SOLVESCO 150 Y SOLVESCO 200; SOLVESCO es una marca comercial registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol), *N*-alquilpirrolidonas (tales como *N*-metilpirrolidona o *N*-octilpirrolidona), dimetilamidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida de un ácido graso C₈-C₁₀) e hidrocarburos clorados. Un producto EC se puede emulsionar de forma espontánea al añadir agua para producir una emulsión lo suficientemente estable como para permitir una aplicación de pulverización utilizando un equipo adecuado. La preparación de una EW implica obtener un compuesto de fórmula (I) ya sea como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, se puede fundir a una temperatura razonable, habitualmente por debajo de 70 °C) o en solución (mediante su disolución en un disolvente adecuado) y a continuación emulsionar el líquido o la disolución resultante en agua que contenga uno o más SFA, con un corte elevado, para producir una emulsión. Algunos disolventes adecuados para utilizar en las EW incluyen agentes vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos adecuados que sean poco solubles en agua. En realizaciones particularmente preferidas, los compuestos de fórmula I se formularán como una formulación EC o EW.

40 Las microemulsiones (ME) se pueden preparar mezclando agua con una mezcla de uno o más disolventes con uno o más SFA, para producir de forma espontánea una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. El compuesto de fórmula (I) está presente inicialmente tanto en el agua como en la mezcla disolvente/SFA. Algunos disolventes adecuados para utilizar en las ME incluyen aquellos descritos anteriormente en la presente para utilizar en los EC o en las EW. Una ME puede ser un sistema tanto de aceite en agua como de agua en aceite (las medidas de conductividad pueden determinar qué sistema está presente) y puede ser adecuada para mezclar pesticidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para la dilución en agua, ya sea manteniéndose como una microemulsión o bien formando una emulsión convencional de aceite en agua.

50 Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula (I). Los SC se pueden preparar moliendo el compuesto sólido de fórmula (I) con un molino de bolas o de microbolas en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Se pueden incluir uno o más agentes humectantes en la composición y se puede incluir un agente de suspensión para reducir la velocidad de sedimentación de las partículas. Como alternativa, el compuesto de fórmula (I) se puede moler en seco y añadir al agua, que contiene los agentes descritos anteriormente en la presente, para producir el producto final deseado.

55 Las formulaciones de aerosol comprenden un compuesto de fórmula (I) y un propelente adecuado (por ejemplo, *n*-butano). También se puede disolver o dispersar un compuesto de fórmula (I) en un medio adecuado (por ejemplo, agua o un líquido miscible en agua, tal como *n*-propanol) para proporcionar composiciones que se utilicen con bombas de pulverización manuales no presurizadas.

Un compuesto de fórmula (I) se puede mezclar en estado seco con una mezcla pirotécnica para formar una composición adecuada para generar, en un lugar cerrado, humo que contenga el compuesto.

5 Las suspensiones en cápsula (CS) se pueden preparar de manera similar a la preparación de las formulaciones EW, pero con una etapa de polimerización adicional tal que se obtenga una dispersión acuosa de gotitas de aceite, en la cual cada gotita de aceite se encapsula en una cubierta polimérica y contiene el compuesto de fórmula (I) y, opcionalmente, un portador o diluyente de este. La cubierta polimérica se puede producir mediante una reacción de policondensación interfacial o mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar una liberación controlada del compuesto de fórmula (I) y se pueden utilizar en un tratamiento de semillas. El compuesto de fórmula (I) también se puede formular en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta controlada del compuesto.

1.0 Una composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición (por ejemplo, mediante el aumento de la humectabilidad, la retención o la distribución en superficies; la resistencia a la lluvia en superficies tratadas; o la absorción o movilidad de un compuesto de fórmula (I)). Dichos aditivos incluyen tensioactivos, aditivos de pulverización basados en aceites, por ejemplo ciertos aceites minerales o aceites vegetales naturales (tales como aceite de soja y de semillas de colza), y mezclas de estos con otros adyuvantes que aumenten el rendimiento biológico (ingredientes que puedan ayudar o modificar la acción del compuesto de fórmula (I)).

2.0 También se puede formular un compuesto de fórmula (I) para ser utilizado en un tratamiento de semillas, por ejemplo, como una composición en polvo, que incluye un polvo para el tratamiento de semillas en seco (DS, por sus siglas en inglés), un polvo soluble en agua (SS, por sus siglas en inglés) o un polvo dispersable en agua para un tratamiento en suspensión (WS, por sus siglas en inglés); o como una composición líquida, que incluye un concentrado que pueda fluir (FS, por sus siglas en inglés), una solución (LS, por sus siglas en inglés) o una suspensión en cápsula (CS, por sus siglas en inglés). Las preparaciones de las composiciones DS, SS, WS, FS y LS son muy similares a las de las composiciones DP, SP, WP, SC y DC, respectivamente, descritas anteriormente. Las composiciones para tratar semillas pueden incluir un agente para facilitar la adhesión de la composición a la semilla (por ejemplo, un aceite mineral o un protector que forme una película).

2.5 Los agentes humectantes, dispersantes y emulsionantes pueden ser SFA de superficie de tipo catiónico, aniónico, anfotérico o no iónico.

Algunos SFA adecuados de tipo catiónico incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo, bromuro de cetiltrimetilamonio), imidazolinas y sales de aminas.

3.0 Algunos SFA aniónicos adecuados incluyen sales de ácidos grasos con metales alcalinos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo, laurilsulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecibencenosulfonato de sodio, dodecibencenosulfonato de calcio, butilnaftalenosulfonato y mezclas de diisopropil y triisopropilnaftalenosulfonato de sodio), sulfatos de éter, sulfatos de éter alcohólico (por ejemplo, lauret-3-sulfato de sodio), carboxilatos de éter (por ejemplo, lauret-3-carboxilato de sodio), ésteres fosfato (productos obtenidos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente monoésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; de forma adicional, estos productos se pueden etoxilar), sulfosuccinamatos, parafinas o sulfonatos de olefinas, tauratos y lignosulfonatos.

Algunos SFA adecuados de tipo anfotérico incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

4.0 Algunos SFA adecuados de tipo no iónico incluyen productos de condensación de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mezclas de estos, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquilfenoles (tales como octilfenol, nonilfenol o octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros en bloque (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); 4.5 alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo, ésteres de ácidos grasos y polietilenglicol); óxidos de amina (por ejemplo, óxido de laurildimetilamina); y lecitinas.

Algunos agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrofílicos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio) y arcillas expansibles (tales como bentonita o atapulgita).

5.0 Se puede aplicar un compuesto de fórmula (I) en cualquier sentido conocido de aplicar compuestos pesticidas. Por ejemplo, se puede aplicar, formulado o sin formular, a las plagas o al lugar de las plagas (tal como el hábitat de las plagas o una planta cultivada responsable de la infestación de las plagas) o a cualquier parte de la planta, incluido el follaje, los tallos, las ramas o raíces, o a las semillas antes de plantarlas o a otro medio en el cual se cultivan las plantas o en el que se plantarán (tal como el suelo que rodea las raíces, el suelo en general, el agua de los arrozales o los sistemas de cultivos hidropónicos), se puede aplicar directamente o se puede pulverizar, aplicar en polvo, aplicar mediante mojado, aplicar como una formulación en crema o pasta, aplicar como un vapor o aplicar mediante distribución o incorporación de una composición (tal como una composición granular o una composición envasada en una bolsa soluble en agua) en el suelo o en un entorno acuoso.

También se puede inyectar un compuesto de fórmula (I) en las plantas o se puede pulverizar sobre la vegetación utilizando técnicas electrodinámicas de pulverización u otros métodos de volumen bajo, o se puede aplicar mediante sistemas de irrigación terrestres o aéreos.

5 Las composiciones para ser utilizadas como preparados acuosos (soluciones o dispersiones acuosas) se suministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una proporción elevada del ingrediente activo, donde dicho concentrado se añade al agua antes de ser utilizado. A menudo se requiere que estos concentrados, los cuales pueden incluir DC, SC, EC, EW, ME, SG, SP, WP, WG y CS, soporten periodos prolongados de almacenamiento y que sea posible, después de dicho almacenamiento, añadirlos al agua para formar preparados acuosos que permanezcan homogéneos durante un tiempo suficiente como para permitir que se apliquen con un equipo
10 convencional de pulverización. Dichos preparados acuosos pueden contener cantidades variables de un compuesto de fórmula (I) (por ejemplo, del 0.0001 al 10% en peso) dependiendo del propósito para el que se vayan a utilizar.

Se puede utilizar un compuesto de fórmula (I) en mezclas con fertilizantes (por ejemplo, fertilizantes que contengan nitrógeno, potasio o fósforo). Algunos tipos de formulaciones adecuadas incluyen gránulos de fertilizante. Las mezclas contienen de forma adecuada hasta un 25% en peso del compuesto de fórmula (I).

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

El compuesto de fórmula (I) puede ser el único ingrediente activo de la composición o se puede mezclar con uno o más ingredientes activos adicionales tales como un pesticida, un fungicida, un agente sinérgico, un herbicida o un regulador del crecimiento de las plantas, cuando sea apropiado. Un ingrediente activo adicional puede: proporcionar una composición que tenga un espectro de actividad más amplio o una mayor persistencia en el lugar; provocar un efecto sinérgico en la actividad o complementar la actividad (por ejemplo, aumentando la velocidad de actuación o evitando la repulsión) del compuesto de fórmula (I); o facilitar la superación o la prevención del desarrollo de la resistencia a componentes individuales. El ingrediente activo adicional particular dependerá de la utilidad que se pretenda que la composición vaya a tener. Algunos ejemplos de pesticidas adecuados incluyen los siguientes:

- a) Piretroides, tales como permetrina, cipermetrina, fenvalerato, esfenvalerato, deltametrina, cihalotrina (en particular lambda-cihalotrina), bifentrina, fenpropatrina, ciflutrina, teflutrina, piretroides inocuos para los peces (por ejemplo, etofenprox), piretrina natural, tetrametrina, s-bioaletrina, fenflutrina, praletrina o carboxilato de 5-bencil-3-furilmetil-(E)-(1R,3S)-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenometil)ciclopropano;
- 30 b) Organofosfatos, tales como profenofos, sulprofos, acefato, paration metil, azinfos metil, s-demeton metil, heptenofos, tiometon, fenamifos, monocrotofos, profenofos, triazofos, metamidofos, dimetoato, fosfamidon, malation, clorpirifos, fosalona, terbufos, fensulfotion, fonofos, forato, foxim, pirimifos metil, pirimifos etil, fenitrotion, fostiazato o diazinon;
- 35 c) Carbamatos (incluidos los arilcarbamatos), tales como pirimicarb, triazamato, cloetocarb, carbofurán, furatiocarb, etiofencarb, aldicarb, tiofurox, carbosulfán, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, metomilo o oxamilo;
- d) Benzoiureas, tales como diflubenzurón, triflumurón, hexaflumurón, flufenoxurón o clorfluazurón;
- e) Compuestos orgánicos de estaño, tales como cihexatín, óxido de fenbutatín o azociclotín;
- f) Pirazoles, tales como tebufenpirad y fenpiroximato;
- 40 g) Macrolidas, tales como avermectinas o milbemicinas, por ejemplo, abamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina, espinosad o azadiractina;
- h) Hormonas o feromonas;
- i) Compuestos organoclorados, tales como endosulfano, hexacloruro de benceno, DDT, clordano o dieldrin;
- j) Amidinas, tales como clordimeform o amitraz;
- k) Agentes fumigantes, tales como cloropicrina, dicloropropano, bromuro de metilo o metam;
- 45 l) Compuestos neonicotinoides, tales como imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid, nitenpiram, tiametoxam o sulfoxaflor;
- m) Diacilhidrazinas, tales como tebufenozida, cromafenozida o metoxifenozida;
- n) Éteres difenílicos, tales como diofenolano o piriproxifeno;
- o) Indoxacarb;
- p) Clorfenapir; o

- q) Pimetrozina, en particular dihidrato de pimetrozina;
- r) Ácidos tetrónicos, tales como espirotetramato, espirodiclofeno, espiromesifeno;
- s) Espinosinas, tales como espinosad o espinetoram; o
- t) Diamidas antranílicas, tales como flubendiamida, CyazapyrTM o RynaxypyrTM.

5 Además de las clases químicas principales de pesticidas enumeradas anteriormente, se pueden utilizar en la composición otros pesticidas que contengan dianas particulares, si resulta adecuado para la utilidad que se pretenda que la composición vaya a tener. Por ejemplo, se pueden utilizar insecticidas selectivos para cultivos particulares, por ejemplo, insecticidas específicos contra los perforadores del tallo (tales como cartap) o insecticidas específicos contra las chicharritas (tales como buprofezina), para ser utilizados en el arroz. Como alternativa, también se pueden incluir en la composición insecticidas o acaricidas específicos para especies de insectos/etapas particulares (por ejemplo ovolarvicidas acaricidas, tales como clofentezina, flubenzimina, hexitiazox o tetradifón; motilicidas acaricidas, tales como dicofol o propargita; acaricidas, tales como bromopropilato o clorobencilato; o reguladores del crecimiento, tales como hidrametilnón, ciromazina, metopreno, clorfluazurón o diflubenzurón).

1.0 Algunos ejemplos de compuestos fungicidas que se pueden incluir en la composición de la invención son (*E*)-*N*-metil-2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxiiminoacetamida (SSF-129), 4-bromo-2-ciano-*N,N*-dimetil-6-trifluorometilbencimidazol-1-sulfonamida, α -[*N*-(3-cloro-2,6-xilil)-2-metoxiacetamido]- γ -butirolactona, 4-cloro-2-ciano-*N,N*-dimetil-5-*p*-tolilimidazol-1-sulfonamida (IKF-916, ciamidazosulfamida), 3,5-dicloro-*N*-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxopropil)-4-metilbenzamida (RH-7281, zoxamida), *N*-alil-4,5-dimetil-2-trimetilsililtiofen-3-carboxamida (MON65500), *N*-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxi)propionamida (AC382042), carboxamida de *N*-(2-metoxi-5-piridil)ciclopropano, acibenzolar (CGA245704), alanicarb, aldimorf, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxil, benomilo, biloxazol, bitertanol, blastidina S, bromuconazol, bupirimato, captafol, captano, carbendazim, clorhidrato de carbendazim, carboxina, carpropamida, carvona, CGA41396, CGA41397, quinometionato, clorotalonilo, clorozolinato, clozilacon, compuestos que contienen cobre tales como oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, taliato de cobre y mezcla de Bordeaux, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, debacarb, 1,1'-dióxido de disulfuro de di-2-piridilo, diclofluanid, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat, diflumetorim, tiofosfato de *O,O*-di-*iso*-propil-S-bencilo, dimefluzol, dimetconazol, dimetomorf, dimetirimol, diniconazol, dinocap, ditianona, cloruro de dodecildimetilamonio, dodemorf, dodina, doguadina, edifenfos, epoxiconazol, etirimol, (*Z*)-*N*-bencil-*N*-([metil(metiltioetilidenaminooxicarbonil)amino]tio)- β -alaninato de etilo, etridiazol, famoxadona, fenamidona (RPA407213), fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid (KBR2738), fenciclonil, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluoroimida, fluquinconazol, flusilazol, flutolanil, flutriafol, folpet, fuberidazol, furalaxil, furametpir, guazatina, hexaconazol, hidroxisoxazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, iminocadina, triacetato de iminocadina, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb (SZX0722), butilcarbamat de isopropanilo, isoprotiolano, kasugamicina, kresoxim metil, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepronil, metalaxil, metconazol, metiram, metiram zinc, metominostrobina, miclobutanilo, neoasozina, dimetilditiocarbamat de níquel, nitrotal-*iso*-propilo, nuarimol, ofurace, compuestos orgánicos de mercurio, oxadixilo, oxasulfurón, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicurón, óxido de fenazina, fosetil-Al, ácidos fosfóricos, ftalida, picoxistrobina (ZA1963), polioxina D, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, ácido propiónico, pirazofos, pirifenox, primetanilo, piroquilon, piroxifur, pirrolnitrina, compuestos de amonio cuaternario, quinometionato, quinoxifen, quintozeno, sipconazol (F-155), pentaclorofenato de sodio, espiroxamina, estreptomocina, azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnaceno, tetraconazol, tiabendazol, tifulzamid, 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, tiofanato de metilo, tiram, timibenconazol, tolclofos metil, tolilfluanid, triadimefon, triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxiestrobina (CGA279202), triforina, triflumizol, triticonazol, validamicina A, vapam, vinclozolina, zineb y ziram.

4.5 Los compuestos de fórmula (I) se pueden mezclar con suelo, turba u otros medios que promuevan el crecimiento de las raíces para proteger las plantas contra enfermedades causadas por hongos y que se transmiten a través de las semillas, el suelo o las hojas.

Algunos ejemplos de agentes sinérgicos adecuados para utilizar en las composiciones incluyen butóxido de piperonilo, sesamex, safroxan y dodecilimidazol.

5.0 Los herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas adecuados para incluir en las composiciones dependerán del objetivo deseado y del efecto requerido.

Un ejemplo de un herbicida selectivo para el arroz que se puede incluir es el propanilo. Un ejemplo de un regulador del crecimiento de las plantas para utilizar en el algodón es PICTM.

5.5 Algunas mezclas pueden comprender ingredientes activos que tengan propiedades físicas, químicas o biológicas significativamente diferentes, de manera que no resultará fácil que tengan el mismo tipo de formulación convencional. En estos casos se pueden preparar otros tipos de formulaciones. Por ejemplo, cuando un ingrediente activo sea un sólido insoluble en agua y el otro un líquido insoluble en agua, puede ser posible a pesar de todo dispersar cada ingrediente activo en la misma fase acuosa continua dispersando el ingrediente activo sólido como una suspensión

(utilizando una preparación análoga a la de un SC) pero dispersando el ingrediente activo líquido como una emulsión (utilizando una preparación análoga a la de una EW). La composición resultante es una formulación de suspoemulsión (SE).

5 A continuación se ilustrarán con más detalle varios aspectos y realizaciones de la presente invención por medio de ejemplos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 Preparación de los compuestos de la invención

Ejemplo 1.1 Preparación de 2-(2-metil-3-trifluorometilfenoxi)butironitrilo

Se agitó a 80 °C durante toda la noche una mezcla de

10 2-(metanosulfonilo)butironitrilo (449 mg, 2.75 mmol), 2-metil-3-trifluorometilfenol (440 mg, 2.5 mmol), carbonato de potasio (432 mg, 3.13 mmol) y yoduro de potasio (42 mg, 0.25 mmol) en acetonitrilo (20 ml). La mezcla se agitó en tBuOMe y agua, se lavó con NaCl (solución acuosa saturada) y la fase etérea se secó con MgSO₄ y se evaporó. El producto crudo se purificó mediante cromatografía en gel de sílice utilizando EtOAc y hexano para obtener 2-(2-metil-3-

15 trifluorometilfenoxi)butironitrilo. ¹H-NMR (CDCl₃) 1.20 t, 3H; 2.15 dt, 2H; 2.36 s, 3H; 4.75 t, 2H; 7.17 d, 1H; 7.28 t, 1H; 7.37 d, 1H.

Ejemplo 1.2 Preparación de 2-[1-(2-metil-3-trifluorometilfenoxi)propil]-4,5-dihidro-1H-imidazol

Se agitó a 75 °C durante 4 h una mezcla de 2-(2-metil-3-trifluorometilfenoxi)butironitrilo (192 mg, 0.790 mmol), etilendiamina (0.216 ml, 3.16 mmol) y tetrasulfuro de sodio (7 mg, 0.04 mmol), a continuación se enfrió y se agitó con agua (aproximadamente 6 ml). Se filtró el sólido, se lavó con agua y se secó al vacío para proporcionar 2-[1-(2-metil-3-

20 trifluorometilfenoxi)propil]-4,5-dihidro-1H-imidazol (p.f. 120-122 °C).

Ejemplo 2 Eficacia biológica

Este Ejemplo ilustra las propiedades pesticidas/insecticidas de los compuestos de fórmula (I). Los compuestos se identifican con relación a los números asignados en las tablas de datos de caracterización (es decir, Tablas 3 y 4). Se llevaron a cabo ensayos contra varias especies de plagas según se describe a continuación.

25 2.1. *Heliothis virescens* (gusano de la yema del tabaco):

Se colocaron los huevos (de edades comprendidas entre 0 y 24 h) en una placa microtiter de 24 pocillos con una dieta artificial y se trataron con soluciones de ensayo con una proporción de aplicación de 200 ppm utilizando una pipeta. Después de un periodo de incubación de 4 días, se evaluó la mortalidad de los huevos, la mortalidad de las larvas y la regulación del crecimiento en las muestras. Los compuestos siguientes proporcionaron un control del 100%:

30 1.016, 1.020 y 1.024. Los compuestos siguientes proporcionaron un control del 80%: 1.001, 1.003 y 1.022. Los compuestos siguientes proporcionaron un control del 50%: 1.004, 1.007 y 1.014.

2.2. *Myzus persicae* (áfido del melocotón verde)

Se colocaron discos de las hojas de girasol sobre agar en una placa microtiter de 24 pocillos y se pulverizaron con soluciones de ensayo con una proporción de aplicación de 200 ppm. Después de secarlos, los discos de las hojas se infestaron con una población de áfidos de distintas edades. Después de un periodo de incubación de 6 DAT, se evaluó la mortalidad en las muestras. Los compuestos siguientes proporcionaron un control del 100%: 1.001, 1.003, 1.004, 1.005, 1.006, 1.007, 1.008, 1.016, 1.017, 1.019, 1.021, 1.023 y 1.024. Los compuestos siguientes proporcionaron un control del 80%: 1.002 y 1.026. Los compuestos siguientes proporcionaron un control del 50%: 1.010, 1.018, 1.025 y 1.027.

40 2.3. *Myzus persicae* (áfido del melocotón verde):

Las raíces de las plántulas de los guisantes, infestadas con una población de áfidos de distintas edades, se colocaron directamente en las soluciones de ensayo de 24 ppm. Seis días después de la introducción, se evaluó la mortalidad en las muestras. Los compuestos siguientes proporcionaron un control del 100%: 1.001, 1.003, 1.016, 1.021, 1.022 y 1.024. Los compuestos siguientes proporcionaron un control del 80%: 1.005, 1.019, 1.020 y 1.023.

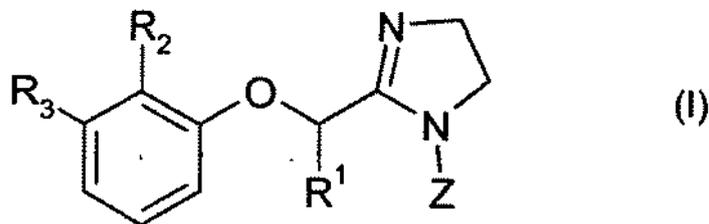
45 2.4. *Tetranychus urticae* (araña roja):

Se pulverizaron los discos de las hojas de las judías colocados sobre agar en placas microtiter de 24 pocillos con las soluciones de ensayo con una proporción de aplicación de 200 ppm. Después de secarlos, los discos de las hojas se infestaron con poblaciones de ácaros de distintas edades. Ocho días después, se evaluó la mortalidad en los huevos, la mortalidad en las larvas y la mortalidad de los adultos en las muestras. Los compuestos siguientes

proporcionaron un control del 100%: 1.001, 1.003, 1.004, 1.005, 1.007, 1.016, 1.021, 1.022, 1.023 y 1.024. Los compuestos siguientes proporcionaron un control del 80%: 1.019, 1.025 y 1.027.

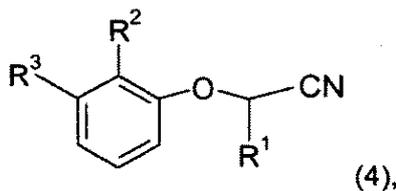
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I):



y las sales y *N*-óxidos de este, donde:

- 5 R¹ es alquilo C₁₋₁₀;
- R² es alquilo C₁₋₅, haloalquilo C₁₋₅, hidroxialquilo C₁₋₅, alqueno C₂₋₅, haloalqueno C₂₋₅, alquino C₂₋₅, cicloalquilo C₃₋₆, alcoxi C₁₋₅, haloalcoxi C₁₋₅, alcoxi(C₁₋₃)alquilo C₁₋₃, alcoxi(C₁₋₃)alqueno C₂₋₃, alquiltio C₁₋₅, haloalquiltio C₁₋₅, alquilsulfonilo C₁₋₅, alquilsulfonilo C₁₋₅, ciano, nitro, formilo o el grupo -CH=N-R¹⁸ donde R¹⁸ es hidroxilo o alcoxi C₁₋₃;
- R³ es haloalquilo C₁₋₅; y
- 10 Z es hidrógeno.
2. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R³ es haloalquilo C₁₋₂.
3. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, donde R³ es fluorometilo, difluorometilo o trifluorometilo.
4. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R² es alquilo C₁₋₂, *c*-propilo, haloalquilo C₁₋₂, alqueno C₂₋₃, haloalqueno C₂₋₃ o el grupo -CH=N-R¹⁸ donde R¹⁸ es hidroxilo o metoxi.
- 15 5. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 4, donde R² es metilo.
6. Una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida que comprende un compuesto, una sal o un *N*-óxido de acuerdo con la reivindicación 1 y un diluyente o portador inerte.
7. Un proceso para preparar un compuesto de fórmula (I) según se ha definido en la reivindicación 1, el cual comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (4)



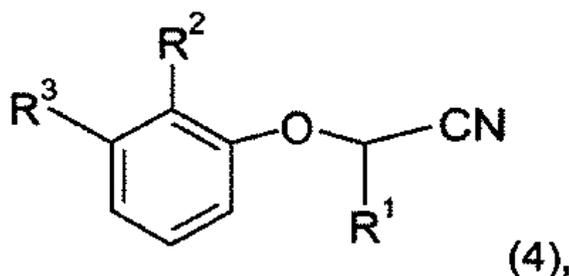
20

donde R¹, R² y R³ son según se han definido en la reivindicación 1, con una diamina de fórmula (5)



donde Z es según se ha definido en la reivindicación 1, en presencia de un catalizador.

8. Un compuesto de fórmula (4)



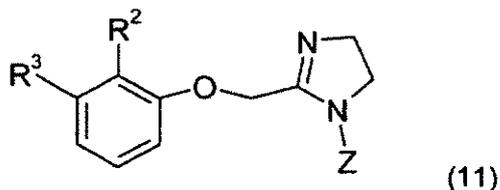
donde

R¹ es alquilo C₁₋₁₀;

5 R² es alquilo C₁₋₅, haloalquilo C₁₋₅, hidroxialquilo C₁₋₅, alqueno C₂₋₅, haloalqueno C₂₋₅, alquino C₂₋₅, cicloalquilo C₃₋₆, alcoxi C₁₋₅, haloalcoxi C₁₋₅, alcoxi(C₁₋₃)alquilo C₁₋₃, alcoxi(C₁₋₃)alqueno C₂₋₃, alquiltio C₁₋₅, haloalquiltio C₁₋₅, alquilsulfinilo C₁₋₅, alquilsulfonilo C₁₋₅, ciano, nitro, formilo o el grupo –CH=N-R¹⁸ donde R¹⁸ es hidroxilo o alcoxi C₁₋₃; y

R³ es haloalquilo C₁₋₅; hidroxialquilo C₁₋₆ o formilo.

9. Un compuesto de fórmula (11)



10 donde R³ y Z son según se han definido en la reivindicación 1 y R² se selecciona entre: alquilo C₁₋₅, haloalquilo C₁₋₅, hidroxialquilo C₁₋₅, alqueno C₂₋₅, haloalqueno C₂₋₅, alquino C₂₋₅, cicloalquilo C₃₋₆, alcoxi C₁₋₅, haloalcoxi C₁₋₅, alcoxi(C₁₋₃)alquilo C₁₋₃, alcoxi(C₁₋₃)alqueno C₂₋₃, alquiltio C₁₋₅, haloalquiltio C₁₋₅, alquilsulfinilo C₁₋₅, alquilsulfonilo C₁₋₅, ciano, nitro, formilo y el grupo –CH=N-R¹⁸ donde R¹⁸ es hidroxilo o alcoxi C₁₋₃.

15 10. Un método para combatir y/o controlar una plaga que se selecciona del grupo que consiste en insectos, ácaros, nematodos y moluscos, el cual comprende aplicar a dicha plaga, o al lugar de dicha plaga, o a una planta susceptible de ser atacada por dicha plaga, un compuesto, un N-óxido o una sal según se han definido en la reivindicación 1 o una composición según se ha definido en la reivindicación 6, con la excepción de métodos para el tratamiento del cuerpo humano o animal.

11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, donde dicha plaga es un insecto del orden de *Hemiptera*, *Lepidoptera*, *Coleoptera*, *Thysanoptera*, *Diptera*, *Blattodea*, *Isoptera*, *Siphonaptera*, *Hymenoptera* u *Orthoptera*.

20 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, donde dicho insecto es del orden de *Hemiptera*, *Lepidoptera*, *Coleoptera*, *Thysanoptera* o *Diptera*.

13. Un método de acuerdo con la reivindicación 12, donde dicho insecto es del orden de *Hemiptera*.

14. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, donde dicho insecto es del orden de *Lepidoptera*, *Thysanoptera*, *Isoptera*, *Siphonaptera*, *Hymenoptera* u *Orthoptera*.

25 15. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, donde dicha plaga es un ácaro.