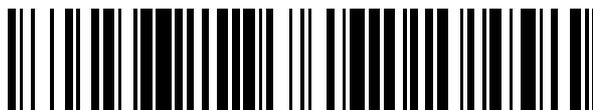


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 649**

51 Int. Cl.:
C07D 231/44 (2006.01)
A01N 43/56 (2006.01)
C07D 411/12 (2006.01)
C07D 405/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05756166 .4**
96 Fecha de presentación: **14.06.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1761500**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.03.2007**

54 Título: **DERIVADOS DE N-FENILPIRAZOLE COMO PESTICIDAS.**

30 Prioridad:
26.06.2004 EP 04015065

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.12.2011

73 Titular/es:
MERIAL LIMITED
3239 SATELLITE BLVD
DULUTH, GA 30096-4640, US

72 Inventor/es:
CHOU, David, Teh-Wei;
KNAUF, Werner;
MAIER, Michael;
LOCHHAAS, Friederike;
SCHNATTERER, Stefan y
SEEGER, Karl

74 Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

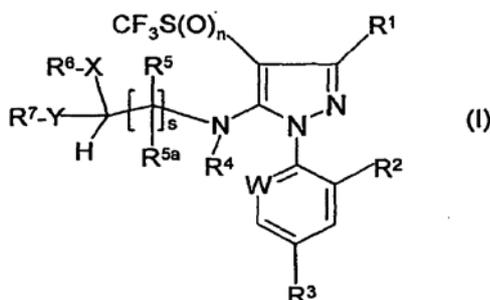
ES 2 370 649 T3

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

DESCRIPCIÓN

Derivados de N-fenilpirazole como pesticidas

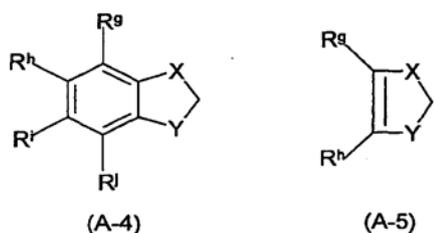
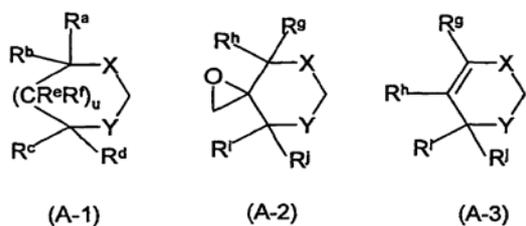
- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a nuevos derivados de alquilaminopirazol sustituidos en la posición 5, a procesos para su preparación, a composiciones de los mismos, y a su uso para el control de plagas (incluyendo artrópodos y helmintos).
- [0002]** El control de insectos, arácnidos y helmintos con compuestos de 1-arilpirazol se ha descrito en, por ejemplo, las publicaciones de patentes de números WO 03074492, WO 87/03781, EP 0295117 y US 4695308.
- 10 **[0003]** Sin embargo, dado que los pesticidas modernos deben cumplir un amplio rango de exigencias, por ejemplo, con respecto al nivel, duración y espectro de acción, espectro de uso, toxicidad, combinación con otras sustancias activas, combinación con ayudantes de formulación o síntesis, y dado que es posible la aparición de resistencias, el desarrollo de dichas sustancias no se puede considerar nunca como concluido, y existe constantemente una elevada demanda de nuevos compuestos que son ventajosos con respecto a los compuestos conocidos, por lo
- 15 **[0004]** Es un objeto de la presente invención proporcionar nuevos pesticidas que se puedan utilizar en animales de compañía domésticos.
- [0005]** Es ventajoso aplicar pesticidas a animales en forma oral para prevenir la posible contaminación de humanos o el medio circundante.
- 20 **[0006]** Otro objetivo de la presente invención es proporcionar nuevos pesticidas que se puedan utilizar en dosis inferiores que los pesticidas existentes.
- [0007]** Otro objeto de la invención es proporcionar nuevos pesticidas que sean sustancialmente no eméticos.
- [0008]** Otro objeto de la invención es proporcionar nuevos pesticidas que sean más seguros para el usuario y el medio ambiente.
- 25 **[0009]** Otro objeto de la invención es proporcionar nuevos pesticidas que proporcionen un control efectivo de plagas durante más tiempo con una aplicación oral única.
- [0010]** Estos objetivos se logran totalmente o en parte mediante la presente invención.
- [0011]** La presente invención proporciona un compuesto que es un derivado, de un (ditio- y dioxi-alquilamino)pirazol sustituido en posición 5 de fórmula (I):



- 30 donde:
- R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃, halógeno, CSNH₂ o C(=N-V)-S(O)r-Q;
- R² es halógeno; W es N o C-halógeno;
- R³ es CF₃, OCF₃ o SF₅;
- 35 R⁴ es H, CO₂-alquilo-(C₁-C₆), CO₂-haloalquilo-(C₁-C₆), CO₂-alqueno-(C₃-C₆), CO₂-alquino-(C₂-C₆), CO₂-(CH₂)_mR⁸, (CH₂)_qR⁸, COR⁹, (CH₂)_qR¹⁰ o SO₂R¹¹; o alquilo-(C₁-C₆), alqueno-(C₂-C₆), alquino-(C₂-C_d) o CO-alquilo-(C₁-C₆), estando los 4 últimos grupos mencionados no sustituidos o sustituidos por uno o varios radicales R¹²; o cicloalquilo-(C₃-C₆) no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo, constituido por halógeno, alquilo-(C₁-C₆) y haloalquilo-(C₁-C₆);
- 40 R⁵ y R^{5a} son cada uno independientemente hidrógeno; alquilo-(C₁-C₄) o (CH₂)_qR⁸;

R⁶ y R⁷ son cada uno independientemente alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆) o (CH₂)_qR⁸; o

R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-1), (A-2), (A-3), (A-4) o (A-5):



- 5 R^a, R^b, R^c, R^d, R^e y R^f se seleccionan cada uno independientemente del grupo constituido por H, halógeno, alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), R⁸ y CH₂OR⁸; o

CR^eR^f forman conjuntamente un radical C=O o C=CH₂;

R^g, R^h, Rⁱ y R^j se seleccionan cada uno independientemente del grupo constituido por H, halógeno y alquilo-(C₁-C₆);

X e Y son cada uno independientemente O o S(O)_t;

- 10 R⁸ es fenilo no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), alcoxi-(C₁-C₆), haloalcoxi-(C₁-C₆), CN, NO₂, OH, S(O)_pR¹³ y NR¹⁴R¹⁵; R⁹ y R^{9a} son cada uno independientemente H, alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), cicloalquilo-(C₃-C₆), cicloalquilo-(C₃-C₆)-alquilo-(C₁-C₄), (CH₂)_qR⁸ o (CH₂)_qR¹⁰;

- 15 R¹⁰ es heterociclilo no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-(C₁-C₄), (C₁-C₄)-haloalquilo, alcoxi-(C₁-C₄), haloalcoxi-(C₁-C₄), NO₂, CN, CO₂-alquilo-(C₁-C₆), S(O)_pR¹³, OH y oxo;

R¹¹ es cicloalquilo-(C₃-C₆), alqueno-(C₂-C₆), haloalqueno-(C₂-C₆), alquino-(C₂-C₆), haloalquino-(C₂-C₆), (CH₂)_qR⁸ o (CH₂)_qR¹⁰; o

es alquilo-(C₁-C₆) no sustituido o sustituido por uno o varios radicales R¹²;

- 20 R¹² es halógeno, alcoxi-(C₁-C₆), haloalcoxi-(C₁-C₆), alqueno-(C₃-C₆), haloalqueno-(C₃-C₆), alquino-(C₃-C₆), haloalquino-(C₃-C₆), cicloalquilo-(C₃-C₇), S(O)_pR¹⁶, CN, NO₂, OH, COR¹³, NR⁹R¹⁴, NR⁹COR¹⁴, NR⁹SO₂R¹⁶, CONR⁹R¹⁴, SO₂NR⁹R¹⁴, OR⁸, OR¹⁰, ONR⁹R^{9a} o CO₂R¹³;

- 25 R¹³ es alquilo-(C₁-C₆) o haloalquilo-(C₁-C₆); R¹⁴ y R¹⁵ son cada uno independientemente H, alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), alqueno-(C₃-C₆), haloalqueno-(C₃-C₆), alquino-(C₃-C₆), cicloalquilo-(C₃-C₆) o cicloalquilo-(C₃-C₆)-alquilo-(C₁-C₆); o

R¹⁴ y R¹⁵ forman junto con el átomo de nitrógeno enlazado un ciclo saturado de 5 o 6 cadenas que opcionalmente contiene un heteroátomo suplementario en el anillo que se selecciona del grupo formado por O, S y N, estando el anillo no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), alcoxi-(C₁-C₆) y oxo;

- 30 R¹⁶ es alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), alqueno-(C₃-C₆), haloalqueno-(C₃-C₆), alquino-(C₃-C₆), cicloalquilo-(C₃-C₆) o R⁸;

V es H, alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), alqueno-(C₂-C₆), alquino-(C₂-C₆), (CH₂)_qR⁸, COR¹³, CO₂-alquilo-(C₁-C₆), S(O)_pR¹³ o S(O)_pR⁸;

Q es alquilo-(C₁-C₆) o CH₂R⁸;

- 35 s es 1, 2 o 3; m, q y u son cada uno independientemente 0 o 1;

n, p, r y t son cada uno independientemente 0, 1 o 2;

y cada heterociclilo en los radicales antes mencionados es independientemente un radical heterocíclico que tiene de 3 a 7 átomos cíclicos y 1, 2 o 3 heteroátomos en el anillo seleccionados del grupo constituido por N, O y S; o una de sus sales aceptable como pesticida.

5 **[0012]** Estos compuestos tienen propiedades pesticidas valiosas.

[0013] La presente invención también comprende cualquier estereoisómero, enantiómero, isómero geométrico, y mezclas de estos.

10 **[0014]** Por el término "sales aceptables como pesticidas" se entienden sales, aniones o cationes conocidos y aceptados en la técnica para la formación de sales para uso pesticida. Algunas sales adecuadas con bases, por ejemplo formadas por compuestos de fórmula (I) que contienen un grupo ácido carboxílico, que incluyen metal alcalino (por ejemplo sodio y potasio), metal alcalino-térreo (por ejemplo calcio y magnesio), sales de amonio y amina (por ejemplo dietanolamina, trietanolamina, octilamina, morfolina y dioctilmetilamina). Algunas sales de adición ácidas adecuadas, por ejemplo formadas por compuestos de fórmula (I) que contienen un grupo amino, incluyen sales con ácidos inorgánicos, por ejemplo hidrocioratos, sulfatos, fosfatos y nitratos y sales con ácidos orgánicos, por ejemplo ácido acético.

15 **[0015]** En la presente descripción, incluyendo las reivindicaciones adjuntas, los sustituyentes antes mencionados tienen los siguientes significados:

Átomo halógeno significa fluorina, clorina, bromina o iodina.

20 **[0016]** El término "halo" delante del nombre de un radical significa que este radical está parcialmente o completamente halogenado, es decir, substituido por f, Cl, Br, o I, en cualquier combinación, preferentemente por f o Cl.

[0017] Los grupos alquilo y porciones de estos (a no ser que se defina de otro modo) pueden ser lineales- o ramificados.

25 **[0018]** La expresión "alquilo-(C₁-C₆)" debe entenderse como un radical de hidrocarburo no-ramificado o ramificado que tiene 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono, tales como, por ejemplo un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, 1-butilo, 2-butilo, 2- metilpropilo o tert-butilo radical.

[0019] Los radicales alquilo y también en grupos compuestos, a no ser que se defina de otro modo, preferentemente tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

30 **[0020]** "haloalquilo-(C₁-C₆)" significa un grupo alquilo mencionado por la expresión "alquilo-(C₁-C₆)" donde uno o más átomos de hidrógeno están substituidos por el mismo número de átomos halógenos idénticos o diferentes, tales como el monohaloalquilo, perhaloalquilo, CF₃, CHF₂, CH₂F, CHFCH₃, CF₃CH₂, CF₃CF₂, CHF₂CF₂, CH₂FCHCl, CH₂Cl, CCl₃, CHCl₂ o CH₂CH₂Cl.

[0021] "Alcoxi-(C₁-C₆)" significa un grupo alcoxi cuya cadena de carbonos tiene el significado dado por la expresión "alquilo-(C₁-C₆)". "Haloalcoxi" es, por ejemplo, OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃ u OCH₂CH₂Cl.

35 **[0022]** "Alquenilo-(C₂-C₆)" significa una cadena de carbonos no-cíclica no-ramificada o ramificada que tiene un número de átomos de carbono que corresponde a este intervalo establecido y que contiene al menos un doble enlace que puede estar localizado en cualquier posición del radical insaturado respectivo. "Alquenilo-(C₂-C₆)" indica consecuentemente, por ejemplo, el grupo vinilo, alilo, 2-metil-2- propenilo, 2-butenilo, pentenilo, 2-metilpentenilo o el hexenilo.

40 **[0023]** "Alquinilo-(C₂-C₆)" significa una cadena de carbonos no-cíclica no-ramificada o ramificada que tiene un número de átomos de carbono que corresponde a este intervalo establecido y que contiene un triple enlace que puede estar localizado en cualquier posición del radical insaturado respectivo. "Alquinilo-(C₂-C₆)" indica consecuentemente, por ejemplo, el grupo propargilo, 1-metil-2-propinilo, 2-butenilo o 3-butenilo.

45 **[0024]** Los ciclogrupos alquilo preferentemente tienen de tres a siete átomos de carbono en el anillo y están opcionalmente substituidos por halógeno o alquilo.

[0025] "cicloalquilo-(C₃-C₆)-alquilo-(C₁-C₆)" significa un (C₁-C₆)-grupo alquilo que está substituido por un cicloalquilo-(C₃-C₆) anillo.

[0026] En compuestos de fórmula (I) se proporcionan los siguientes ejemplos de radicales:

un ejemplo de alquilo substituido por cicloalquilo es el Ciclopropilmetilo;

50 un ejemplo de alquilo substituido por alcoxi es metoximetilo (CH₂OCH₃); y

un ejemplo de alquilo sustituido por alquilotio es metiltiometilo (CH_2SCH_3).

[0027] Un grupo "heterociclilo" puede estar saturado, insaturado o ser heteroaromático; contiene preferentemente uno o más, en particular 1, 2 o 3, heteroátomos en el anillo heterocíclico, preferentemente seleccionado del grupo constituido por N, O y S; es preferentemente un radical heterociclilo alifático que tiene de 3 a 7 átomos cíclicos o un radical heteroaromático que tiene de 5 a 7 átomos cíclicos. El radical heterocíclico puede ser, por ejemplo, un radical heteroaromático o anillo (heteroarilo) tal como, por ejemplo, un sistema aromático mono-, bi- o policíclico en el que al menos 1 anillo contiene uno o más heteroátomos, por ejemplo piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo, tienilo, tiazolilo, tiadiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, furilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo y triazolilo, o es un radical parcialmente o totalmente hidrogenado tal como el oxiranilo, oxetanilo, oxolanilo (= tetrahidrofurilo), oxanilo, pirrolidilo, piperidilo, piperazinilo, dioxolanilo, oxazolinilo, isoxazolinilo, oxazolidinilo, isoxazolidinilo y morfolinilo. El grupo heterociclilo" puede ser no sustituido o sustituido, preferentemente por uno o varios radicales (preferentemente 1, 2 o 3 radicales) seleccionados del grupo constituido por halógeno, alcoxi, haloalcoxi, alquilotio, hidroxilo, amino, nitro, carbo xilo, ciano, alcocarbonilo, alquilcarbonilo, formilo, carbamoilo, mono- y dialquilaminocarbonilo, amino sustituido tal como el acilamina, mono- y dialquilamina, y alquilosulfino, haloalquilosulfino, alquilosulfonilo, haloalquilosulfonilo, alquilo y haloalquilo, y adicionalmente también oxo. El grupo oxo grupo también puede estar presente en aquellos heteroátomos cíclicos en los cuales son posibles varios números de oxidación, por ejemplo en el caso de N y S.

[0028] El término plagas significa plagas de artrópodos (incluyendo insectos y arácnidos) y helmintos (incluyendo nemátodos).

[0029] En las definiciones preferidas siguientes se debe entender en general que donde los símbolos no se definen específicamente deben entenderse tal como se describió previamente en la descripción.

[0030] Preferentemente R^1 es CN o CSNH_2 (más preferentemente R^1 es CN).

[0031] Preferentemente R^2 es Cl.

[0032] Preferentemente W es C-Cl o N (más preferentemente W es C-Cl).

[0033] Preferentemente R^3 es CF_3 o OCF_3 (más preferentemente R^3 es CF_3).

[0034] Preferentemente R^4 es H, alquilo-($\text{C}_3\text{-C}_6$), haloalquilo-($\text{C}_3\text{-C}_6$), cicloalquilo-($\text{C}_3\text{-C}_7$), CO_2 -alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$), CO_2 -alqueno-($\text{C}_3\text{-C}_6$), CO_2 -alquilo-($\text{C}_3\text{-C}_6$), $\text{CO}_2(\text{CH}_2)_m R^8$, $(\text{CH}_2)_q R^8$, COR^9 , $(\text{CH}_2)_q R^{10}$ o $\text{SO}_2 R^{11}$; o alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_6$), alqueno-($\text{C}_3\text{-C}_6$) o CO-alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_6$), estando los 3 últimos grupos mencionados no sustituidos o sustituidos por uno o varios radicales R^{12} . Más preferentemente R^4 es alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$). Más preferentemente R^4 es metilo.

[0035] Preferentemente R^5 y R^{5a} son cada uno independientemente H o alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$) (más preferentemente R^5 y R^{5a} son cada uno de ellos H).

[0036] Preferentemente R^6 y R^7 son cada uno independientemente alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$); o R^6 y R^7 junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-1), donde u es 0 o 1 y R^a , R^b , R^c , R^d , R^e y R^f son cada uno de ellos H; o R^6 y R^7 junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-2) o (A-4), donde R^9 , R^h , R^i y R^j son cada uno de ellos H.

[0037] Preferentemente s es 1 o 2.

[0038] En las definiciones preferidas antes mencionadas se prefieren también los siguientes radicales:

Preferentemente R^8 es fenilo no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$), alcoxi-($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalcoxi-($\text{C}_1\text{-C}_3$), CN, NO_2 , OH, S(O)_p -alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$), S(O)_p -haloalquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$) y $\text{NR}^{14}\text{R}^{15}$, donde R^{14} y R^{15} son cada uno independientemente H o alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$).

Preferentemente R^9 es H o ($\text{C}_1\text{-C}_3$).

Preferentemente R^{10} es heterociclilo no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$), alcoxi-($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalcoxi-($\text{C}_1\text{-C}_3$), NO_2 , CN, CO_2 alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$), S (O) $_p$ -alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$), OH y oxo.

[0039] Preferentemente R^{11} es cicloalquilo-($\text{C}_3\text{-C}_6$), alqueno-($\text{C}_3\text{-C}_4$), haloalqueno-($\text{C}_3\text{-C}_4$), alquilo-($\text{C}_3\text{-C}_4$), haloalquilo-($\text{C}_3\text{-C}_4$), $(\text{CH}_2)_q R^8$ o $(\text{CH}_2)_q R^{10}$; o es alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$) no sustituido o sustituido por uno o varios radicales R^{12} .

Preferentemente R^{12} es halógeno, alcoxi-($\text{C}_1\text{-C}_3$), haloalcoxi-($\text{C}_1\text{-C}_3$), cicloalquilo-($\text{C}_3\text{-C}_7$), $\text{S(O)}_p R^{18}$, CN, NO_2OH , COR^{13} , $\text{NR}^9 R^{14}$, OR^8 o $\text{CO}_2 R^{13}$, donde R^{13} y R^{16} son cada uno independientemente alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$), y R^9 y R^{14} son cada uno independientemente H o alquilo-($\text{C}_1\text{-C}_3$).

50

[0039] Una clase preferida de compuestos de fórmula (I) para la utilización en la invención son aquellos en los que:

R¹ es CN;

R² es Cl;

W es C-Cl;

5 R³ es CF₃;

R⁴ es H, alquino-(C₃-C₆), haloalquino-(C₃-C₆), cicloalquilo-(C₃-C₆), CO₂-alquilo-(C₁-C₃), CO₂-alqueno-(C₃-C₆), CO₂-alquino-(C₃-C₆), CO₂(CH₂)_mR⁸, (CH₂)_qR⁸, COR⁹, (CH₂)_qR¹⁰ o SO₂R¹¹;

o alquilo-(C₁-C₆), alqueno-(C₃-C₆) o CO-alquilo-(C₁-C₆), estando los 3 últimos grupos mencionados no sustituidos o sustituidos por uno o varios radicales R¹².

10 R⁵ y R^{5a} son cada uno independientemente H o alquilo-(C₁-C₃);

R⁶ y R⁷ son cada uno independientemente alquilo-(C₁-C₃);

o R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-1), donde u es 0 o 1 y R^a, R^b, R^c, R^d, R^e y R^f son cada uno de ellos H;

15 o R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-2) o (A-4), donde R^g, R^h, Rⁱ y R^j son cada uno de ellos H;

R⁸ es fenilo no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-(C₁-C₃), haloalquilo-(C₁-C₃), alcoxi-(C₁-C₃), haloalcoxi-(C₁-C₃), CN, NO₂, OH, S(O)_p-alquilo-(C₁-C₃), S(O)_p-haloalquilo-(C₁-C₃) y NR¹⁴R¹⁵, donde R¹⁴ y R¹⁵ son cada uno independientemente H o alquilo-(C₁-C₃);

R⁹ es H o alquilo-(C₁-C₃);

20 R¹⁰ es heterociclilo no sustituido o sustituido, por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-(C₁-C₃), haloalquilo-(C₁-C₃), alcoxi-(C₁-C₃), haloalquilo-(C₁-C₃), NO₂, CN, CO₂ alquilo-(C₁-C₃), S(O)_p-alquilo-(C₁-C₃), OH y oxo;

R¹¹ es cicloalquilo-(C₁-C₆), alqueno-(C₃-C₄), haloalqueno-(C₃-C₄), alquino-(C₃-C₄), haloalquino-(C₃-C₄), (CH₂)_qR⁸ o (CH₂)_qR¹⁰;

25 o es alquilo-(C₁-C₃) no sustituido o sustituido por uno o varios radicales R¹²;

R¹² es halógeno, alcoxi-(C₁-C₃), haloalcoxi-(C₁-C₃), cicloalquilo-(C₃-C₇), S(O)_pR¹⁶, CN, NO₂, OH, COR¹³, NR⁹R¹⁴ OR⁸ o CO₂R¹³, donde R¹³ y R¹⁶ son cada uno independientemente alquilo-(C₁-C₃), y R⁹ y R¹⁴ son cada uno independientemente H o alquilo-(C₁-C₃);

y s es 1 o 2.

30 **[0040]** Otra clase preferida de compuestos de fórmula (I) son aquellos donde:

R¹ es CN;

R² es Cl;

W es C-Cl;

R³ es CF₃;

35 R⁴ es alquilo-(C₁-C₃);

R⁵ y R^{5a} son cada uno de ellos H;

R⁶ y R⁷ son cada uno independientemente alquilo-(C₁-C₃);

o R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-1), donde u es 0 o 1 y R^a, R^b, R^c, R^d, R^e y R^f son cada uno de ellos H;

40 o R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-2) o (A-4), donde R^g, R^h, Rⁱ y R^j son cada uno de ellos H;

y s es 1 o 2.

[0041] Otra clase preferida de compuestos de fórmula (I) son aquellos donde:

R¹ es CN;

R² es Cl;

W es C-Cl;

5 R³ es CF₃;

R⁴ es metilo;

R⁵ y R^{5a} son cada uno de ellos H;

X y Y son cada uno independientemente S(O)_t;

R⁶ y R⁷ son cada uno independientemente alquilo-(C₁-C₃);

10 o R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-1), donde u es 0 o 1 y R^a, R^b, R^c, R^d, R^e y R^f son cada uno de ellos H;

y s es 1 o 2.

[0042] Otra clase preferida de compuestos de fórmula (I) son aquellos donde: R¹ es CN;

R² es Cl;

15 W es C-Cl;

R³ es CF₃;

R⁴ es metilo;

R⁵ y R^{5a} son cada uno de ellos H;

X es S(O)_t;

20 Y es O;

R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-1), donde u es 0 y R^a, R^b, R^c y R^d son cada uno de ellos H;

y s es 1 o 2.

[0043] Otra clase preferida de compuestos de fórmula (I) son aquellos donde:

25 R¹ es CN;

R² es Cl;

W es C-Cl;

R³ es CF₃;

R⁴ es metilo;

30 R⁵ y R^{5a} son cada uno de ellos H;

X e Y son ambos O;

R⁶ y R⁷ son cada uno independientemente alquilo-(C₁-C₃);

o R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-1), donde u es 0 o 1 y R^a, R^b, R^c, R^d, R^e y R^f son cada uno de ellos H;

35 o R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-2) o (A-4), donde R^g, R^h, Rⁱ y R^j son cada uno de ellos H;

y s es 1 o 2.

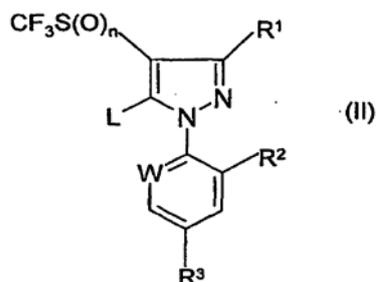
[0044] Otra clase preferida de compuestos de fórmula (I) son aquellos donde:

- R¹ es CN;
 R² es Cl;
 W es C-Cl;
 R³ es CF₃;
- 5 R⁴ es metilo;
 R⁵ y R^{5a} son cada uno de ellos H;
 X y Y son cada uno independientemente S(O)_i o O;
 R⁶ y R⁷ son cada uno independientemente alquilo-(C₁-C₄), fenilo o benzilo;
 o R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-1), donde u es 0 o 1 y R^a, R^b, R^c, R^d, R^e y R^f son cada uno de ellos H, metilo o halometilo;
- 10 n es 0, 1 o 2;
 y s es 1 o 2.
- [0045]** Otra clase preferida de compuestos de fórmula (I) son aquellos donde:
- R¹ es CN;
- 15 R² es Cl;
 W es C-Cl;
 R³ es CF₃;
 R⁴ es CO₂-alquilo-(C₁-C₆), SO₂-benzilo o COCH₂-alcoxi-(C₁-C₆);
 R⁶ y R^{5a} son cada uno de ellos H;
- 20 X y Y son cada uno independientemente S o O;
 R⁶ y R⁷ son cada uno independientemente alquilo-(C₁-C₄);
 o R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-1), donde u es 0 o 1 y R^a, R^b, R^c, R^d, R^e y R^f son cada uno de ellos H, metilo o halometilo;
- n is 2;
- 25 y s es 1.
- [0046]** Otra clase preferida de compuestos de fórmula (I) son aquellos donde:
- R¹ es CN;
 R² es Cl;
 W es C-Cl;
- 30 R³ es CF₃;
 R⁴ es metilo;
 R⁵ y R^{5a} son cada uno de ellos H;
 X y Y son cada uno independientemente S(O)_i;
- R⁶ y R⁷ son cada uno independientemente alquilo-(C₁-C₄), fenilo o benzilo;
- 35 o R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-1), donde u es 0, y R^a, R^b, R^c y R^d son cada uno de ellos H, metilo o halometilo;
- n es 0, 1 o 2;
 y sis1.

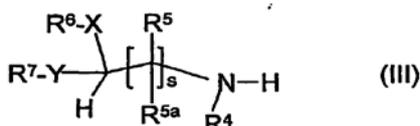
[0047] Los compuestos de fórmula general (I) pueden ser preparados por la aplicación o adaptación de procedimientos conocidos (es decir procedimientos hasta ahora utilizados o descritos en la literatura química).

5 [0048] En la descripción de procesos siguiente cuando los símbolos que aparecen en las fórmulas no se definen específicamente, se entiende que están "tal como se ha definido más arriba" de acuerdo con la primera definición de cada símbolo en la descripción.

[0049] Según otra característica adicional de la invención los compuestos de fórmula (I) en la cual R^1 es CN, alquilo- (C_1-C_6) , CF_3 o halógeno, y los otros valores son tales como se han definido más arriba, se pueden preparar mediante la reacción de un compuesto de fórmula (II):

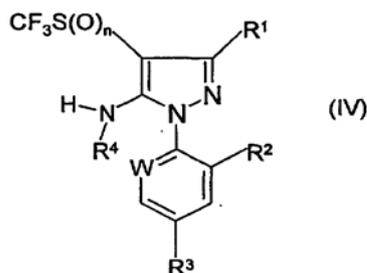


10 en la cual R^1 es CN, alquilo- (C_1-C_6) , CF_3 o halógeno, L es un grupo saliente en general halógeno y preferentemente Br, y los otros valores son tales como se han definido más arriba, con un compuesto de fórmula (III):

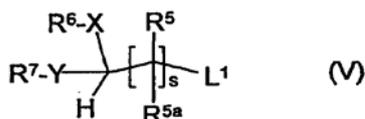


15 donde los varios valores son tal como se ha definido arriba. La reacción se realiza en general en presencia de una base, preferentemente un fosfato de metal alcalino tal como el fosfato de potasio, en un disolvente inerte tal como el acetonitrilo a una temperatura de $0^\circ C$ a $100^\circ C$.

[0050] Según otra característica adicional de la invención los compuestos de fórmula (I) en la cual R^1 es CN, alquilo- (C_1-C_6) , CF_3 o halógeno, y los otros valores son tales como se han definido más arriba, también se pueden preparar mediante la reacción de un compuesto de fórmula (IV):



20 donde R^1 es CN, alquilo- (C_1-C_6) , CF_3 o halógeno, y los otros valores son tales como se han definido más arriba, con un compuesto de fórmula (V):



25 en la cual L^1 es un grupo saliente en general halógeno y preferentemente Br, y los otros valores son tales como se han definido más arriba. La reacción se realiza en general en presencia de una base, preferentemente un carbonato de metal alcalino tal como el carbonato de potasio, o un fosfato de metal alcalino tal como el fosfato de potasio, en un disolvente inerte tal como el acetonitrilo a una temperatura de $0^\circ C$ a $100^\circ C$.

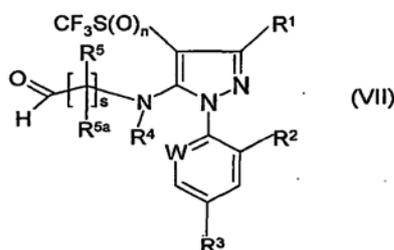
[0051] Según otra característica adicional de la invención los compuestos de fórmula (I) en la cual R^1 es CN, alquilo- (C_1-C_6) , CF_3 o halógeno, R^4 es $(CH_2)_q R^8$ o $(CH_2)_q R^{10}$ y q es 1; o alquilo- (C_1-C_6) , alqueno- (C_2-C_6) o alquino- (C_2-C_6) ,

estando los 3 últimos grupos mencionados no sustituidos o sustituidos por uno o varios radicales R¹²; o cicloalquilo-(C₃-C₆) no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-(C₁-C₆) y haloalquilo-(C₁-C₆); y los otros valores son tales como se han definido más arriba, también se pueden preparar mediante la reacción de del compuesto de fórmula (I) correspondiente en la cual R⁴ es H, con un compuesto de fórmula (VI):



donde R⁴ es tal como se ha definido arriba L² es un grupo saliente en general halógeno y preferentemente Br. La reacción se realiza en general en presencia de una base, preferentemente un hidruro de metal alcalino tal como el hidruro de sodio, en un disolvente inerte tal como el tetrahidrofurano, a una temperatura de 0°C a 100°C.

10 **[0052]** Según otra característica adicional de la invención los compuestos de fórmula (I) en la cual R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, X e Y son ambos O, y los otros valores son tales como se han definido más arriba, también se pueden preparar mediante la reacción de un compuesto de fórmula (VII):



15 donde R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, y los otros valores son tales como se han definido más arriba, con un compuesto de fórmula (VIII) o (IX):



20 donde R⁶ y R⁷ son tal como se ha definido arriba. La reacción se realiza en general en un disolvente tal como el tolueno, el cloroformo o el dioxano, en presencia de un catalizador tal como el ácido 4-toluensulfónico, cloruro de calcio, tricloruro de cerio o 2,3-dicloro- 5,6-diciano-1,4-benzoquinona, o N-bromosuccinimida y un ortoformato de trialquilo (por ejemplo ortoformato de trietilo), a una temperatura a partir 20°C a la temperatura de reflujo del disolvente.

25 **[0053]** Según otra característica adicional de la invención los compuestos de fórmula (I) en la cual R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, X e Y son ambos S, y los otros valores son tales como se han definido más arriba, también se pueden preparar mediante la reacción de un compuesto de fórmula (VII) tal como se ha definido arriba, con un compuesto de fórmula (X) o (XI):



30 donde R⁶ y R⁷ son tal como se ha definido arriba. La reacción se realiza en general en presencia de un agente de halogenación tal como el N-bromosuccinimida, tetracloruro de telurio, tetracloruro de bismuto, perclorato de litio o anhídrido trifluoroacético, en un disolvente tal como el diclorometano, acetonitrilo, 1,2-dicloroetano o tolueno, a una temperatura a partir de 20°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente.

35 **[0054]** Según otra característica adicional de la invención los compuestos de fórmula (I) en la cual R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, X e Y son ambos S, y los otros valores son tales como se han definido más arriba, también se pueden preparar mediante la reacción de un compuesto de fórmula (VII) tal como se ha definido arriba, con un compuesto de fórmula (XII) o (XIII):



40 donde R³ y R⁷ son tal como se ha definido arriba, en presencia de una trialquilfosfina tal como la tri-n-butilfosfina, en un disolvente tal como el dioxano, a una temperatura a partir de 20°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente.

[0055] Según otra característica adicional de la invención los compuestos de fórmula (I) en la cual R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, X es O e Y es S, o X es S e Y es O, y los otros valores son tales como se han definido más arriba, se pueden preparar mediante la reacción de un compuesto de fórmula (VII) tal como se ha definido arriba, con cantidades equimolares de compuestos de fórmula (VIII) y (XI), o en el caso de un hemiacetal cíclico con el compuesto de hidroxialcanetiol correspondiente, en un disolvente tal como el diclorometano en presencia de un catalizador tal como la N-bromosuccinimida, a una temperatura a partir de 20°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente.

[0056] Según otra característica adicional de la invención los compuestos de fórmula (I) en la cual R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, n o t es 1 o 2, y los otros valores son tales como se han definido más arriba, se pueden preparar por oxidación de un compuesto correspondiente en el que n o t es 0 o 1. La oxidación se realiza en general empleando un perácido tal como el ácido 3-cloroperbenzoico en un disolvente tal como el diclorometano o 1,2-dicloroetano, a una temperatura a partir de 0°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente. Mediante la selección de valores apropiados de n y t es posible preparar compuestos en los que n y t tienen el nivel de oxidación deseado. En determinados casos puede ser necesario separar la mezcla de compuestos oxidados así formados con la finalidad de obtener los productos puros.

[0057] Según otra característica adicional de la invención los compuestos de fórmula (I) en la cual R¹ es CSNH₂, y los otros valores son tales como se han definido más arriba, se pueden preparar mediante la reacción del compuesto de fórmula (I) correspondiente en la cual R¹ es CN, con un hidrosulfuro de metal alcalino o alcalino-térrep, tal como litio, potasio, calcio o preferentemente hidrosulfuro de sodio, en un disolvente inerte como por ejemplo N,N-dimetilformamida, piridina, dioxano, tetrahidrofurano, sulfolano, sulfóxido de dimetilo, metanol o etanol a una temperatura desde -35°C hasta 50°C preferentemente de 0°C a 30°C. Opcionalmente el hidrosulfuro puede generarse in situ mediante tratamiento con H₂S en presencia de una base orgánica, tal como un alcóxido metálico o trialkilamina o una base inorgánica, tal como un hidróxido alcalino o metal alcalino-térreo o un carbonato, tal como un carbonato de sodio, de potasio o de amonio. La utilización de un agente de formación de complejos metálicos, tal como un éter de corona, puede ser beneficioso para acelerar la reacción. La reacción de sal de hidrosulfuro con el compuesto de fórmula (I) también puede realizarse en un sistema de disolvente agua/ orgánico en dos fases empleando un catalizador de transferencia de fase tal como un éter de corona o una sal de tetraalkiloamonio tal como un bromuro de tetra-n-butilamonio o cloruro de benziltrimetilamonio. Algunos disolventes orgánicos adecuados para la utilización en un sistema de dos fases con agua incluyen benceno, tolueno, diclorometano, 1-clorobutano y éter de metilo terciario-butilo .

[0058] Como alternativa, también se pueden preparar algunos compuestos de fórmula (I) en la cual R¹ es CSNH₂, a partir del compuesto de fórmula (I) correspondiente en la cual R¹ es CN, mediante tratamiento con el reactivo Ph₂PS₂, tal como se describe Tet Lett., 24 (20), 2059 (1983).

[0059] Según otra característica adicional de la invención se pueden preparar los compuestos de fórmula (I) en la cual R¹ es CSNH₂, y los otros valores son tales como se han definido más arriba, mediante la reacción del compuesto de fórmula (I) correspondiente en la cual R¹ es CN, con un sulfuro de bis(trialkilsililo), preferentemente sulfuro de bis(trimetilsililo), en presencia de una base en general un alcóxido de metal alcalino tal como el metóxido de sodio, en un disolvente tal como la N,N-dimetilformamida, a una temperatura a partir de 0°C to 60°C. El proceso se describe en general en Lin, Ku y Shiao en Synthesis 1219 (1992).

[0060] Según otra característica adicional de la invención los compuestos de fórmula (I) en la cual R¹ es C(=N-H)-S-Q, y Q, R², R³, R⁴, R⁵, R^{5a}, R⁶, R⁷, W, X, y, n y s son tal como se ha definido arriba, se pueden preparar mediante la reacción de del compuesto de fórmula (I) correspondiente en la cual R¹ es CSNH₂ con un agente de alquilación de fórmula (XIV) o (XV):



donde Q es tal como se ha definido arriba y L³ es un grupo saliente, en general halógeno y preferentemente clorina, bromina o iodina. La reacción se realiza en general en presencia de una base, por ejemplo un hidruro de metal alcalino tal como el hidruro de sodio, o un alcóxido de metal alcalino tal como el terc-butóxido de potasio, en un disolvente inerte tal como el tetrahidrofurano a una temperatura que desde 0 a 60°C. Como alternativa, se puede utilizar un carbonato de metal alcalino tal como el carbonato de potasio, o una base orgánica tal como una trialkilamina, por ejemplo trietilamina o N,N-diisopropiletilamina, en un disolvente inerte tal como la acetona; a una temperatura que va desde 0°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente. Cuando se emplea un compuesto de fórmula (XV) tal como el trimetiloxonio tetrafluoroborato como agente de alquilación, la base es preferentemente un bicarbonato de metal alcalino tal como el bicarbonato de sodio, el disolvente es por ejemplo diclorometano, y la temperatura va desde 0°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente.

[0061] Según otra característica adicional de la presente invención los compuestos de fórmula (I) en la cual R¹ es C(=N-V)-S-Q, V es tal como se ha definido arriba excluyendo el H, y Q, R², R³, R⁴, R⁵, R^{5a}, R⁶, R⁷, W, X, y, n y s son tal como se han definido en formula (I), se pueden preparar mediante alquilación, alcanoilación o sulfonación del compuesto de fórmula (I) correspondiente en el cual V es H, con un compuesto de fórmula (XVI):



donde V es tal como se ha definido arriba excluyendo el H, y L⁴ es un grupo saliente. para alquilaciones, donde V es alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), alqueno-(C₂-C₆), alquino-(C₂-C₆) o (CH₂)₆R⁸, L⁴ es preferentemente halógeno, alquilsulfoniloxi o arilsulfoniloxi (más preferentemente clorina, bromina, iodina, metilsulfoniloxi o p-toluenesulfoniloxi). Una base está opcionalmente presente en la reacción que se realiza en general en un disolvente

- 5 inerte tal como el tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, tolueno, éter dietilo, diclorometano, dimetilsulfóxido o N,N-dimetilformamida, a una temperatura de desde -30°C hasta 200°C, preferentemente de 20°C a 100°C. La base es en general un hidróxido de metal alcalino tal como el hidróxido de potasio, un hidruro de metal alcalino tal como el hidruro de sodio, un carbonato de metal alcalino tal como el carbonato de potasio o carbonato de sodio, un alcóxido de metal alcalino tal como el metóxido de sodio, un carbonato de metal alcalino térreo tal como el carbonato de calcio, o una base orgánica tal como una amina terciaria, por ejemplo trietilamina o etildisopropilamina, o piridina, o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).
- 10 **[0062]** Para acilaciones, donde V es COR¹³ o CO₂-alquilo-(C₁-C₆), (XVI) es preferentemente un haluro de ácido donde L⁴ es preferentemente clorina o bromina (más preferentemente -clorina). Una base está opcionalmente presente en la reacción, que se realiza en general empleando bases, disolventes y temperaturas similares a las empleadas para las alquilaciones.
- 15 **[0063]** Para sulfonaciones, donde V es SO₂R¹³, (XVI) es preferentemente un haluro de sulfonilo donde L⁴ es preferentemente clorina o bromina (más preferentemente clorina). Una base está opcionalmente presente en la reacción, que se realiza en general empleando bases, disolventes y temperaturas similares a las empleadas para las alquilaciones.
- 20 **[0064]** Los intermediarios de fórmula (VII) en la cual los diferentes valores son tales como se han definido arriba, se pueden preparar mediante la reacción de un compuesto de fórmula (I) tal como se ha definido arriba, con un ácido, en general un ácido mineral por ejemplo ácido hidroclicóric, o con un ioduro de trialquilosililo, por ejemplo ioduro de trimetilsililo en un disolvente inerte tal como el diclorometano, a una temperatura a partir de 0°C hasta la temperatura de reflujo.
- 25 **[0065]** Los conjuntos de compuestos de la fórmula (I) que se pueden sintetizar mediante el proceso mencionado anteriormente también se pueden preparar de una manera paralela, y esto se realiza manualmente o de una manera semiautomática o totalmente automatizada. En este caso, es posible por ejemplo, automatizar el proceso de la reacción, el "work-up" o la purificación de los productos o de los intermedios. En total, esto debe entenderse que significa un procedimiento tal como se describe, por ejemplo, por S.H. DeWitt en "Annual Reports in Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity: Automated Synthesis", Volumen 1, Verlag Escom 1997, páginas 69 a 77.
- 30 **[0066]** Se pueden utilizar un conjunto de aparatos comercialmente disponibles como los ofrecidos por, por ejemplo, Stem Corporation, Woodrolfe Road, Tollesbury, Essex, CM9 8SE, Inglaterra o H+P LaborTechnik GmbH, Bruckmannring 28, 85764 Oberschleißheim, Alemania o Radleys, Shirehill, Saffron Walden, Essex, Inglaterra, para el procedimiento en paralelo de la reacción y "work-up". Para la purificación en paralelo de compuestos de la fórmula (I), o de intermedios obtenidos durante la preparación, se pueden utilizar entre otros, aparatos de cromatografía, por ejemplo, los de ISCO, Inc., 4700 Superior Street, Lincoln, NE 68504, Estados Unidos.
- 35 **[0067]** Los aparatos mencionados conducen a un procedimiento modular en el que las etapas individuales del proceso están automatizadas, pero las operaciones manuales se deben realizar entre las etapas del proceso. Esto se puede evitar mediante la utilización de sistemas de automatización semiintegrados o totalmente integrados, donde los módulos de automatización en cuestión son operador por ejemplo, robots. Dichos sistemas de automatización se puede obtener, por ejemplo, de Zymark Corporation, Zymark Center, Hopkinton, MA 01748, Estados Unidos.
- 40 **[0068]** Además de lo que se ha descrito aquí, los compuestos de la fórmula (I) se pueden preparar en parte o totalmente mediante métodos en soporte de fase sólida. Para este objetivo. Las etapas intermedias sintéticas o todas las etapas intermedias de la síntesis o de una síntesis adaptada para adecuar el procedimiento en cuestión están unidas a una resina sintética. Los métodos de síntesis en soporte de fase sólida se describen ampliamente en la literatura especializada, por ejemplo, Barry A. Bunin in "The Combinatorial index", Academic Press, 1998.
- 45 **[0069]** La utilización de métodos de síntesis en soporte de fase sólida permite una serie de protocolos que son conocidos de la literatura y que, a su vez, se pueden realizar manualmente o de una manera automatizada. Por ejemplo, el "método de la bolsita de té" (Houghten, US 4.631.211; Houghten et al., Proc. Natl. Acad. Sci, 1985, 82, 5131-5135), en el que se utilizan los productos por IRORI, 11149 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, USA, pueden ser semiautomatizado. La automatización de las síntesis en paralelo en soporte de fase sólida se realiza satisfactoriamente, por ejemplo, mediante aparatos por Argonaut Technologies, Inc., 887 Industrial Road, San Carlos, CA 94070, Estados Unidos o MultiSynTeCH GmbH, Wullener Feld 4, 58454 Witten, Alemania.
- 50 **[0070]** La preparación de los procesos descritos en la presente invención produce compuestos de la fórmula (I) en forma de conjuntos de sustancias que se denominan bibliotecas. La presente invención también se refiere a bibliotecas que comprenden por lo menos dos compuestos de la fórmula (I).
- 55 **[0071]** Los compuestos de fórmula (II) y (IV) se pueden preparar empleando procesos conocidos, por ejemplo tal como se describe WO 8703781 y EP295117. Los compuestos de fórmula (III), (V), (VI), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV) y (XVI) son conocidos o se pueden preparar mediante métodos conocidos.
- [0072]** Los ejemplos siguientes no limitativos ilustran la preparación de los compuestos de fórmula (I).

Ejemplos químicos

[0073] Los espectros NMR se realizaron en deuterocloroformo a no ser que se precise lo contrario.

[0074] En los ejemplos siguientes, las cantidades (y también los porcentajes) están basados en peso, a no ser que se precise lo contrario. Las ratios de disolvente están expresadas en volumen.

5 Ejemplo 1

[0075] 1-(2,6-Dicloro-4-trifluorometilfenilo)-3-ciano-5-N-(2,2-dimetoxietilo)-5-N-metilamino-4-trifluorometilsulfonyl pirazole

[0076] A una solución de 5-bromo-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo)-3-ciano-4-trifluorometilsulfonylpirazole (5.0 g, 9.7 mmol) en acetonitrilo (50 ml) a 20°C se le añadió fosfato de potasio (26.1 mmol) y metilamino-acetaldehído dimetilo acetal (2.02 g, 16.4 mmol) en atmósfera nitrogenada. La mezcla resultante se calentó a 50°C durante 6 horas, se enfrió y se vertió en acetato de etilo y se saturó con cloruro de amonio. Las capas se separaron y la fase orgánica se lavó (agua y solución acuosa saturada de cloruro sódico), se secó (sulfato de sodio) y se concentró. El residuo se purificó mediante elución por cromatografía con heptano/acetato de etilo (9:1 to 3:1) para dar como resultado el compuesto del título como sólido blanco pálido (Compuesto 1-33, 2.47 g, 4.45 mmol, 46 %), 19F-NMR: -63.8, -78.7.

Ejemplo 2

[0077] 1-(2,6-Dicloro- 4- trifluorometilfenilo)- 3- ciano- 5- N-(2,2- dimetilietilo)- 5-N-metilamino- 4- trifluoro metilsulfonylpirazole y 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo)-3-ciano-5-N-(2-metoxi-2-metilietilo)-5-N-metilamino- 4-trifluorometilsulfonylpirazole

[0078] Se añadió tri-n-butilfosfina (46 mg, 0.2 mmol) a una mezcla de dimetildisulfuro (20 mg, 0.2 mmol) y en condiciones recién preparadas 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo)-3-ciano-5-N-formilmetil-N-metilamino-4-trifluorometilsulfonylpirazole (0.1 g, 0.2 mmol), y se mezcló a 20°C durante 25 minutos. La mezcla se diluyó (acetato de etilo), concentrado y los residuos purificados por elución por cromatografía con 9:1 heptano:acetato de etilo dieron como resultado un aceite (58.9 mg). Una purificación adicional mediante un preparado HPLC dio como resultado 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo)-3-ciano-5-N-(2,2-dimetilietilo)- 5-N-metilamino-4-trifluorometilsulfonyl pirazole como un aceite incoloro (Compuesto, 6 mg, 0.01 mmol), 19F-NMR: -63.8, -78.6, y 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo)-3-ciano-5-N-(2-metoxi-2-metilietilo)-5-N-metilamino- 4-trifluorometilsulfonylpirazole como sólido blanco (Compuesto 1-2, 3 mg, 0.005 mmol), 19F-NMR: -63.7, -78.7.

Ejemplo 3

[0079] 1-(2,6-Dicloro-4-trifluorometilfenilo)-3-ciano-5-N-(2,2-dietilietilo)-5-N-metilamino-4-trifluorometilsulfonyl pirazole

[0080] Se añadió N-Bromosuccinimida (11 mg, 0.06 mmol) a una solución en condiciones recién preparadas de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo)- 3-ciano-5-N-formilmetil-N-metilamino-4-trifluorometilsulfonylpirazole (0.1 g, 0.2 mmol) en diclorometano. A la solución violeta oscura resultante se le añadió etanotiol (19 mg, 0.59 mmol) y se mezcló a 20°C durante 2.25 horas y luego calentado en condiciones de reflujo durante 1.5 horas. La mezcla enfriada se trató con una solución de hidróxido de sodio (2N) y la capa orgánica se lavó con solución acuosa saturada de cloruro sódico, se secó (sulfato de sodio), se concentró y purificó con elución por cromatografía de gel de sílice con 9:1 heptano:acetato de etilo, para dar como resultado el compuesto del título como un aceite claro (Compuesto 1-3, 11.4 mg, 0.019 mmol); 19F-NMR: -64.2, 79.1.

40 Ejemplo 4

[0081] 1-(2,6-Dicloro-4-trifluorometilfenilo)-3-ciano-5-N-[2,2-(1,3-oxatolanilo)etil]-5-N-metilamino-4-trifluorometil sulfonylpirazole

[0082] Se añadió N-Bromosuccinimida (11 mg, 0.06 mmol) a una solución en condiciones recién preparadas de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo)- 3-ciano-5-N-formilmetil-N-metilamino-4-trifluorometilsulfonylpirazole (0.1 g, 0.2 mmol) en diclorometano. La mezcla resultante se le añadió 2-mercaptoetanol (23 mg 0.29 mmol) y luego se agitó a 20°C durante 1 hora. Tras adición a la solución de hidróxido de sodio (2N), la capa orgánica se lavó con solución acuosa saturada de cloruro sódico, se secó (sulfato de sodio), se concentró y purificó mediante elución por cromatografía de gel de sílice con 9:1 luego 4:1 heptano:acetato de etilo, para dar como resultado el compuesto del título como un aceite claro (Compuesto 1-5, 61.6 mg, 0.011 mmol), mp 117°C.

50

Ejemplo 5

[0083] 1-(2,6-Dicloro-4-trifluorometilfenilo)-3-ciano-5-N-(3,3-dimetoxipropilo)amino-4-trifluorometiltiopirazole

5 **[0084]** Una mezcla de 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo)-3-ciano-4-trifluorometiltiopirazole (300 mg, 0.7 mmol), 3-bromopropionaldehído dimetilacetal (435 mg, 2.1 mmol), y fosfato de potasio (468 mg, 2.1 mmol) se calentó en condiciones de reflujo en acetonitrilo (10 ml) for 3.5 horas. Tras enfriamiento y adición a un cloruro de amonio (20 ml) y acetato de etilo saturado, la capa orgánica se lavó con agua (20 ml) y solución acuosa saturada de cloruro sódico, se secó (sulfato de sodio) y se evaporó. El residuo se purificó con elución por cromatografía de gel de sílice con heptano/acetato de etilo (9:1 to 3:1), para dar como resultado el compuesto del título como sólido blanco (Compuesto 2-103, 239 mg, 0.46 mmol), mp. 146°C; 19F-NMR: -46.17, -64.23.

10 Ejemplo 6

[0085] 1-(2,6-Dicloro- 4- trifluorometilfenilo)- 3- ciano- 5- N-(3,3- dimetoxipropilo)- 5- N-metilamino- 4- trifluoro metilsulfonilpirazole

15 **[0086]** Se añadieron fosfato de potasio, (437 mg, 2.0 mmol), potasio ioduro (221 mg, 1.3 mmol) y 3-bromopropionaldehído dimetilacetal (270 mg, 1.3 mmol) a una solución de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo)-3-ciano-5-N-metilamino- 4-trifluorometilsulfonilpirazole (300 mg, 0.7 mmol) en acetonitrilo (20 ml). La mezcla resultante se calentó en condiciones de reflujo durante 2 horas, se enfrió y se añadió a una solución de cloruro de amonio y acetato de etilo saturada. La capa orgánica se lavó con agua y solución acuosa saturada de cloruro sódico, se secó (sulfato de sodio) y se evaporó. El residuo se purificó mediante una elución por cromatografía de gel de sílice con heptano/acetato de etilo (9:1 a 4:1), para dar como resultado el compuesto del título como sólido blanco (Compuesto 2-67, 210 mg, 0.38 mmol), mp. 116°C; 19F-NMR: -64.19. -73.18.

20 Ejemplo 7

[0087] 1-(2,6-Dicloro-4- trifluorometilfenilo)-3-ciano-5-[2-(1,3-dioxolan-2-ilo)etil]-5-N-metilamino-4-trifluorometiltio pirazole

25 **[0088]** Se añadió 2-Bromoetil-1,3-dioxolane (0.54 g, 3.0 mmol) a una mezcla de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo)-3-ciano-5-N-metilamino-4-trifluorometiltiopirazole (1.00 g, 2.3 mmol) e hidruro de sodio (0.129 g, 60%, 3.2 mmol) en dioxano (10 ml) en atmósfera inerte, y la mezcla se calentó en reflujo durante 8 horas. Tras work-up extractivo y cromatografía de columna (elución con cloroformo) se obtuvo el compuesto del título (Compuesto 2-100, 0.33 g), 1H-NMR (ppm): 1.67 (m, 2H); 2.90 (s, 3H); 3.16 (m, 2H); 3.77-3.85 (m, 4H); 4.66 (t, 1H); 7.77 (s, 1H); 19F(ppm): -44.7, 63.7.

30 Ejemplo 8

[0089] 1-(2,6-Dicloro- 4- trifluorometilfenilo)- 3- ciano- 5- N-(3,3- dimetoxipropilo)- 5- N-metilamino- 4- trifluoro metiltiopirazole

35 **[0090]** Se añadió hidruro de sodio (15 mg, 60 %, 0.4 mmol) a una solución de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo)- 3-ciano-5-N-(3,3-dimetoxilpropilo)amino-4-trifluorometiltiopirazole (150 mg, 0.3 mmol) en tetrahidrofurano (10 mL) y la mezcla se calentó a 40°C durante una hora. Se añadió ioduro de metilo (82 mg, 0.6 mmol) a la mezcla y se mezcló a 40°C durante 2 horas. Luego se añadió una cantidad adicional de ioduro de metilo (41 mg, 0.3 mmol) y se agitó durante otra media hora a 40°C. La mezcla enfriada se vertió en acetato de etilo y se saturó con cloruro de amonio. La capa orgánica se lavó con agua, solución acuosa saturada de cloruro sódico, se secó (sulfato de sodio), y se concentró para dar como resultado el compuesto del título como sólido amarillo (Compuesto 2-67), mp: 112°C, 19 f-NMR: -44.99.-64.18.

40 **[0091]** El siguiente ejemplo de intermedio ilustra la preparación de intermediarios utilizados en la síntesis los ejemplos anteriores.

Ejemplo de intermedio 1

[0092] 1-(2,6-Dicloro-4- trifluorometilfenilo)-3- ciano-5-N- formilmetil-N-metilamino-4- trifluorometilsulfonilpirazole

45 **[0093]** Se añadió lodotrimetilsilano (0.156 g, 0.8 mmol) a una solución de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenilo)-3-ciano-5-N-(2,2-dimetoxietilo)-5-N-metilamino-4-trifluorometilsulfonilpirazole (0.35 g, 0.6 mmol) en diclorometano (15 ml), ante nitrógeno a 20°C. Tras mezclar durante 15 minutos, la mezcla se vertió en una solución de bicarbonato de sodio medio saturada. Las capas se separaron y la fase orgánica se lavó con una solución de bisulfito de sodio (10 ml). La mezcla acuosa combinada se extrajo con cloruro de metileno (10 ml), y las capas orgánicas combinadas, se secaron (sulfato de sodio), y concentraron para dar como resultado el compuesto del título como un aceite naranja (0.296 g, 0.58 mmol, 92.1 %), 19F-NMR: -64.2, -79.1, -79.5.

50 **[0094]** Los siguientes compuestos preferidos mostrados en las tablas 1, 2 y 3 también forman parte de la presente invención, y podían o se pueden preparar de acuerdo con, o análogamente a, los ejemplos 1 a 8 mencionados más

arriba o los procedimientos generales mencionados más arriba. En las tablas Me significa metilo, Et significa etilo, Pr significa n-propilo, i-Pr significa isopropilo, Bu significa butilo y Ph significa fenilo.

[0095] Allá donde se omiten los subíndices tras los átomos se entenderá que sí los hay, por ejemplo CH₂ significa CH₂. Los valores de espectros 19F-NMR se dan en ppm.

5 **[0096]** Los números de los compuesto solamente se dan con finalidades de referencia.

Tabla I: Compuestos de fórmula (I) en los que los sustituyentes tienen los siguientes significados: R¹ es CN, R² es Cl, W es CCl, R³ es CF₃, R⁵ y R^{5a} son cada uno de ellos H, y s es 1:

Cpd No.	R ⁴	n	X	Y	R ⁶	R ⁷	mp o 19F
1- 1	Me	0	S	S	Me	Me	-63.8,-78.6
1- 2	Me	0	S	O	Me	Me	-63.7,-78.7
1- 3	Me	0	S	S	Et	Et	-64.2,-79.1
1- 4	Me	0	S	S	CH ₂ CH ₂ CH ₂		149
1- 5	Me	0	S	O	CH ₂ CH ₂		117
1- 6	Me	0	S	S	CH ₂ CH ₂		161
1- 7	Me	0	S	SO	CH ₂ CH ₂		-63.7,-78.4
1- 8	Me	0	S	SO	CH ₂ CH ₂ CH ₂		173
1- 9	Me	0	SO	O	CH ₂ CH ₂		126
1- 10	Me	0	SO	O	Me	Me	
1- 11	Me	0	SO	SO	Me	Me	
1- 12	Me	0	SO ₂	S	Me	Me	
1- 13	Me	0	SO ₂	SO ₂	Me	Me	
1- 14	Me	0	SO	S	Et	Et	
1- 15	Me	0	SO ₂	S	Et	Et	
1- 16	Me	0	SO	SO	Et	Et	
1-17	Me	0	SO ₂	SO ₂	Et	Et	
1-18	Me	0	SO	SO	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1-19	Me	0	SO	SO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1- 20	Me	0	SO ₂	SO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1- 21	Me	0	SO ₂	S	CH ₂ CH ₂		
1- 22	Me	0	SO ₂	SO	CH ₂ CH ₂		
1- 23	Me	0	SO ₂	O	CH ₂ CH ₂		
1- 24	Me	0	SO ₂	SO ₂	CH ₂ CH ₂		
1- 25	Me	0	S	S	n-Pr	n-Pr	
1- 26	Me	0	S	S	Ph	Ph	
1-27	Me	0	S	S	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	
1-28	Me	0	S	S	4,5-fused Ph		
1-29	Me	0	O	O	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1- 30	Me	0	O	O	C(Me) ₂ CH ₂		
1- 31	Me	0	O	O	CH(CH ₂ Br)CH ₂		
1- 32	Me	0	O		O CH ₂ CH ₂		-64.2,-79.2
1- 33	Me	0	O	O	Me	Me	-63.8,-78.7
1- 34	Me	0	O	O	Et	Et	
1- 35	Me	0	S	S	n-Bu	n-Bu	
1- 36	Me	0	S	S	IPr	IPr	
1-37	Me	0	O	O	IPr	IPr	
1-38	Me	0	S	S	Me	Me	
1-39	Me	0	S	O	Me	Me	
1- 40	Me	0	S	S	Et	Et	
1- 41	Me	0	S	S	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1- 42	Me	0	S	O	CH ₂ CH ₂		
1- 43	Me	0	S	S	CH ₂ CH ₂		
1- 44	Me	0	S	SO	CH ₂ CH ₂		
1- 45	Me	0	S	SO	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1- 46	Me	0	SO	O	CH ₂ CH ₂		
1-47	Me	0	SO	O	Me	Me	
1- 48	Me	0	SO	SO	Me	Me	
1- 49	Me	0	SO ₂	S	Me	Me	
1- 50	Me	0	SO ₂	SO ₂	Me	Me	
1- 51	Me	0	SO	S	Et	Et	
1- 52	Me	0	SO ₂	S	Et	Et	

ES 2 370 649 T3

1- 53	Me	0	SO	SO	Et	Et	
1- 54	Me	0	SO ₂	SO ₂	Et	Et	
1- 55	Me	0	SO	SO	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1- 56	Me	0	SO	SO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1-57	Me	0	SO ₂	SO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1- 58	Me	0	SO ₂	S	CH ₂ CH ₂		
1- 59	Me	0	SO ₂	SO	CH ₂ CH ₂		
1- 60	Me	0	SO ₂	O	CH ₂ CH ₂		
1- 61	Me	0	SO ₂	SO ₂	CH ₂ CH ₂		
1- 62	Me	0	S	S	n-Pr	n-Pr	
1- 63	Me	0	S	S	Ph	Ph	
1- 64	Me	0	S	S	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	
1- 65	Me	0	S	S	4,5-fundido Ph		
1- 66	Me	0	O	O	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1-67	Me	0	O	O	C(Me) ₂ CH ₂		
1- 68	Me	0	O	O	CH(CH ₂ Br)CH ₂		
1- 69	Me	0	O	O	CH ₂ CH ₂		
1- 70	Me	0	O	O	Me	Me	
1- 71	Me	0	O	O	Et	Et	
1- 72	Me	0	S	S	Me	Me	
1- 73	Me	0	S	O	Me	Me	
1- 74	Me	0	S	S	Et	Et	
1- 75	Me	0	S	S	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1- 76	Me	0	S	O	CH ₂ CH ₂		
1-77	Me	0	S	S	CH ₂ CH ₂		
1- 78	Me	0	S	SO	CH ₂ CH ₂		
1- 79	Me	0	S	SO	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1- 80	Me	0	SO	O	CH ₂ CH ₂		
1- 81	Me	0	SO	O	Me	Me	
1- 82	Me	0	SO	SO	Me	Me	
1- 83	Me	0	SO ₂	S	Me	Me	
1- 84	Me	0	SO ₂	SO ₂	Me	Me	
1- 85	Me	0	SO	S	Et	Et	
1- 86	Me	0	SO ₂	S	Et	Et	
1-87	Me	0	SO	SO	Et	Et	
1- 88	Me	0	SO ₂	SO ₂	Et	Et	
1- 89	Me	0	SO	SO	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1- 90	Me	0	SO	SO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1- 91	Me	0	SO ₂	SO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1- 92	Me	0	SO ₂	S	CH ₂ CH ₂		
1- 93	Me	0	SO ₂	SO	CH ₂ CH ₂		
1- 94	Me	0	SO ₂	O	CH ₂ CH ₂		
1- 95	Me	0	SO ₂	SO ₂	CH ₂ CH ₂		
1- 96	Me	0	S	S	n-Pr	n-Pr	
1-97	Me	0	S	S	Ph	Ph	
1- 98	Me	0	S	S	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	
1- 99	Me	0	S	S	4,5-fundido Ph		
1- 100	Me	0	O	O	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
1- 101	Me	0	O	O	C(Me) ₂ CH ₂		
1- 102	Me	0	O	O	CH(CH ₂ Br)CH ₂		
1- 103	Me	0	O	O	CH ₂ CH ₂		
1- 104	Me	0	O	O	Me	Me	
1- 105	Me	0	O	O	Et	Et	
1- 106	H	0	O	O	Me	Me	

Tabla 2: R¹ es CN, R² es Cl, W es C-Cl, R³ es CF₃, R⁵ y R 5a son cada uno de ellos H, y s es 2:

Cpd No.	R ⁴	n	X	Y	R ⁶	R ⁷	mp o 19F
2- 1	Me	2	S	S	Me	Me	
2- 2	Me	2	S	O	Me	Me	
2- 3	Me	2	S	S	Et	Et	
2- 4	Me	2	S	S	CH ₂ CH ₂ CH ₂		-64.2,-79.1
2- 5	Me	2	S	O	CH ₂ CH ₂		-64.2,-79.2

ES 2 370 649 T3

2- 6	Me	2	S	S	CH ₂ CH ₂			-64.1,-79.1
2- 7	Me	2	S	SO	CH ₂ CH ₂			-64.1,-79.1
2- 8	Me	2	S	SO	CH ₂ CH ₂ CH ₂			-63.7,-78.5
2- 9	Me	2	SO	O	CH ₂ CH ₂			-64.1,-79.1
2- 10	Me	2	SO	O	Me	Me		
2- 11	Me	2	SO	SO	Me	Me		
2- 12	Me	2	SO ₂	S	Me	Me		
2- 13	Me	2	SO ₂	SO ₂	Me	Me		
2- 14	Me	2	SO	S	Et	Et		
2- 15	Me	2	SO ₂	S	Et	Et		
2- 16	Me	2	SO	SO	Et	Et		
2- 17	Me	2	SO ₂	SO ₂	Et	Et		
2- 18	Me	2	SO	SO	CH ₂ CH ₂ CH ₂			
2- 19	Me	2	SO	SO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂			-63.8,-78.4
2- 20	Me	2	SO ₂	SO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂			
2- 21	Me	2	SO ₂	S	CH ₂ CH ₂			
2- 22	Me	2	SO ₂	SO	CH ₂ CH ₂			
2- 23	Me	2	SO ₂	O	CH ₂ CH ₂			64
2- 24	Me	2	SO ₂	SO ₂	CH ₂ CH ₂			
2- 25	Me	2	S	S	n-Pr	n-Pr		
2- 26	Me	2	S	S	Ph	Ph		
2- 27	Me	2	S	S	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph		
2- 28	Me	2	S	S	4,5-fused Ph			
2- 29	Me	2	O	O	CH ₂ CH ₂ CH ₂			
2- 30	Me	2	O	O	C(Me) ₂ CH ₂			
2- 31	Me	2	O	O	CH(CH ₂ Br)CH ₂			
2- 32	Me	2	O		CH ₂ CH ₂			
2- 33	Me	2	O	O	Me	Me		-64.2,-79.2
2- 34	Me	2	O	O	Et	Et		
2- 35	Me	1	S	S	Me	Me		
2- 36	Me	1	S	O	Me	Me		
2- 37	Me	1	S	S	Et	Et		
2- 38	Me	1	S	S	CH ₂ CH ₂ CH ₂			-64.2,-79.1
2- 39	Me	1	S	O	CH ₂ CH ₂			-64.2,-79.2
2- 40	Me	1	S	S	CH ₂ CH ₂			-64.1,-79.1
2- 41	Me	1	S	SO	CH ₂ CH ₂			-64.1,-79.1
2- 42	Me	1	S	SO	CH ₂ CH ₂ CH ₂			-63.7,-78.5
2- 43	Me	1	SO	O	CH ₂ CH ₂			-64.1,-79.1
2- 44	Me	1	SO	O	Me	Me		
2- 45	Me	1	SO	SO	Me	Me		
2- 46	Me	1	SO ₂	S	Me	Me		
2- 47	Me	1	SO ₂	SO ₂	Me	Me		
2- 48	Me	1	SO	S	Et	Et		
2- 49	Me	1	SO ₂	S	Et	Et		
2- 50	Me	1	SO	SO	Et	Et		
2- 51	Me	1	SO ₂	SO ₂	Et	Et		
2- 52	Me	1	SO	SO	CH ₂ CH ₂ CH ₂			
2- 53	Me	1	SO	SO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂			
2- 54	Me	1	SO ₂	SO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂			
2- 55	Me	1	SO ₂	S	CH ₂ CH ₂			
2- 56	Me	1	SO ₂	SO	CH ₂ CH ₂			
2- 57	Me	1	SO ₂	O	CH ₂ CH ₂			64
2- 58	Me	1	SO ₂	SO ₂	CH ₂ CH ₂			
2- 59	Me	1	S	S	n-Pr	n-Pr		
2- 60	Me	1	S	S	Ph	Ph		
2- 61	Me	1	S	S	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph		
2- 62	Me	1	S	S	4,5-fundido Ph			
2- 63	Me	1	O	O	CH ₂ CH ₂ CH ₂			
2- 64	Me	1	O	O	C(Me) ₂ CH ₂			
2- 65	Me	1	O	O	CH(CH ₂ Br)CH ₂			
2- 66	Me	1	O	O	CH ₂ CH ₂			
2- 67	Me	1	O	O	Me	Me		116
2- 68	Me	1	O	O	Et	Et		

2- 69	Me	0	S	S	Me	Me	
2- 70	Me	0	S	O	Me	Me	
2- 71	Me	0	S	S	Et	Et	
2- 72	Me	0	S	S	CH ₂ CH ₂ CH ₂		-64.2,-79.1
2- 73	Me	0	S	O	CH ₂ CH ₂		-64.2,-79.2
2- 74	Me	0	S	S	CH ₂ CH ₂		-64.1,-79.1
2- 75	Me	0	S	SO	CH ₂ CH ₂		-64.1,-79.1
2- 76	Me	0	S	SO	CH ₂ CH ₂ CH ₂		-63.7,-78.5
2-77	Me	0	SO	O	CH ₂ CH ₂		-64.1,-79.1
2- 78	Me	0	SO	O	Me	Me	
2- 79	Me	0	SO	SO	Me	Me	
2- 80	Me	0	SO ₂	S	Me	Me	
2- 81	Me	0	SO ₂	SO ₂	Me	Me	
2- 82	Me	0	SO	S	Et	Et	
2- 83	Me	0	SO ₂	S	Et	Et	
2- 84	Me	0	SO	SO	Et	Et	
2- 85	Me	0	SO ₂	SO ₂	Et	Et	
2- 86	Me	0	SO	SO	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
2-87	Me	0	SO	SO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂		-63.8,-78.4
2- 88	Me	0	SO ₂	SO ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
2- 89	Me	0	SO ₂	S	CH ₂ CH ₂		
2- 90	Me	0	SO ₂	SO	CH ₂ CH ₂		
2- 91	Me	0	SO ₂	O	CH ₂ CH ₂		64
2- 92	Me	0	SO ₂	SO ₂	CH ₂ CH ₂		
2- 93	Me	0	S	S	n-Pr	n-Pr	
2- 94	Me	0	S	S	Ph	Ph	
2- 95	Me	0	S	S	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	
2- 96	Me	0	S	S	4,5-fundido Ph		
2-97	Me	0	O	O	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
2- 98	Me	0	O	O	C(Me) ₂ CH ₂		
2- 99	Me	0	O	O	CH(CH ₂ Br)CH ₂		
2- 100	Me	0	O	O	CH ₂ CH ₂		-44.7,-63.7
2- 101	Me	0	O	O	Me	Me	
2- 102	Me	0	O	O	Et	Et	
2- 103	H	0	O	O	Me	Me	146

Tabla 3: Compuestos de fórmula (I) en los que los sustituyentes tienen los siguientes significados: R¹ es CN, R² es Cl, W es C-Cl, R³ es CF₃, R⁵ y R^{5a} son cada uno de ellos H, y s es 1:

Cpd No.	R ⁴	n	X	Y	R ⁶	R ⁷	mp o 19F
3- 1	CO ₂ Me	2	S	S	Me	Me	
3- 2	CO ₂ Me	2	S	O	Me	Me	
3- 3	CO ₂ Me	2	S	S	Et	Et	
3- 4	CO ₂ Me	2	S	S	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
3- 5	CO ₂ Me	2	S	O	CH ₂ CH ₂		
3- 6	CO ₂ Me	2	S	S	CH ₂ CH ₂		
3- 7	CO ₂ Me	2	O	O	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
3- 8	CO ₂ Me	2	O	O	C(Me) ₂ CH ₂		
3- 9	CO ₂ Me	2	O	O	C(CH ₂ BR ²)CH ₂		
3- 10	CO ₂ Me	2	O	O	CH ₂ CH ₂		
3- 11	CO ₂ Me	2	O	O	Me	Me	
3- 12	CO ₂ Me	2	O	O	Et	Et	
3- 13	SO ₂ CH ₂ Ph	2	S	S	Me	Me	
3- 14	SO ₂ CH ₂ Ph	2	S	O	Me	Me	
3- 15	SO ₂ CH ₂ Ph	2	S	S	Et	Et	
3- 16	SO ₂ CH ₂ Ph	2	S	S	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
3-17	SO ₂ CH ₂ Ph	2	S	O	CH ₂ CH ₂		
3-18	SO ₂ CH ₂ Ph	2	S	S	CH ₂ CH ₂		
3-19	SO ₂ CH ₂ Ph	2	O	O	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
3- 20	SO ₂ CH ₂ Ph	2	O	O	C(Me) ₂ CH ₂		
3- 21	SO ₂ CH ₂ Ph	2	O	O	C(CH ₂ BR ²)CH ₂		
3- 22	SO ₂ CH ₂ Ph	2	O	O	CH ₂ CH ₂		
3- 23	SO ₂ CH ₂ Ph	2	O	O	Me	Me	

3- 24	SO ₂ CH ₂ Ph	2	O	O	Et	Et	
3- 13	COCH ₂ OEt	2	S	S	Me	Me	
3- 14	COCH ₂ OEt	2	S	S	Me	Me	
3- 15	COCH ₂ OEt	2	S	S	Et	Et	
3- 16	COCH ₂ OEt	2	S	S	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
3-17	COCH ₂ OEt	2	S	O	CH ₂ CH ₂		
3-18	COCH ₂ OEt	2	S	S	CH ₂ CH ₂		
3-19	COCH ₂ OEt	2	O	O	CH ₂ CH ₂ CH ₂		
3- 20	COCH ₂ OEt	2	O	O	C(Me) ₂ CH ₂		
3- 21	COCH ₂ OEt	2	O	O	C(CH ₂ BR ²)CH ₂		
3- 22	COCH ₂ OEt	2	O	O	CH ₂ CH ₂		
3- 23	COCH ₂ OEt	2	O	O	Me	Me	
3- 24	COCH ₂ OEt	2	O	O	Et	Et	

- 5 **[0097]** Según otra característica adicional de la presente invención se proporciona un procedimiento para el control de plagas en un lugar que comprende la aplicación en el lugar de una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula (I) o de una de sus sales. Con esta finalidad, dicho compuesto se utiliza normalmente en la forma de compuesto pesticida (es decir en asociación con diluyentes compatibles o transportadores y/o agentes tensoactivos adecuados para la utilización en composiciones pesticidas), por ejemplo tal como se describirá a continuación.
- [0098]** El término "compuesto de la invención" tal como se emplea a continuación abarca un (ditio- y dioxi- alquilamino) pirazole sustituido en posición 5 de fórmula (I) tal como se ha definido arriba y o una de sus sales aceptables como pesticida.
- 10 **[0099]** Un aspecto de la presente invención tal como se ha definido arriba es un procedimiento para el control de plagas en un lugar. El lugar incluye, por ejemplo, la propia plaga, el lugar (planta, campo, bosque, huerto, vía de agua, el suelo, producto de planta, o similares) donde la plaga reside o se alimenta, o un sitio susceptible de infestación futura por la plaga. Por lo tanto, el compuesto de la invención puede aplicarse directamente a la la plaga, al lugar donde reside o se alimenta la plaga, o un lugar susceptible de una infestación futura por la plaga.
- 15 **[0100]** Tal como es evidente a partir de los usos pesticidas anteriores, la presente invención proporciona compuestos activos como pesticidas y métodos de uso de dichos compuestos para el control de un conjunto de especies de plagas que incluyen: artrópodos, especialmente insectos o ácaros, o nemátodos de plantas. El compuesto de la presente invención se puede utilizar por tanto de manera ventajosa en usos prácticos, por ejemplo, en cultivos agrícolas u hortícolas, en silvicultura, en medicina veterinaria o en la cría de ganado o en la salud pública.
- 20 **[0101]** Los compuestos de la presente invención se pueden utilizar, por ejemplo, en las siguientes aplicaciones y en las siguientes plagas:
- [0102]** Para el control de insectos de tierra, tales como el gusano de la raíz del maíz, termitas (especialmente para la protección de estructuras), gusanos de raíz, gusanos de alambre, gorgojos de raíz, barrenadores del tallo, gusanos cortadores, áfidos de la raíz o larvas. También se pueden utilizar para proporcionar una actividad contra nemátodos patogénicos de plantas, tales como nemátodos de los nódulos, quiste, daga, lesión o del tallo o el bulbo, o contra ácaros. Para el control de plagas de tierra, por ejemplo, el gusano de la raíz del maíz, los compuestos se aplican de manera ventajosa o se incorporan en una relación eficaz en la tierra en la que se plantan o se van a plantar los cultivos o a las semillas o raíces de las plantas en crecimiento.
- 25 **[0103]** En el área de la salud pública, los compuestos son especialmente útiles en el control de muchos insectos, especialmente moscas de la porquería u otras plagas de Diptera, tales como, moscas domésticas, moscas de los establos, moscas soldados, moscas del cuerno, moscas del venado, tábanos, mosquitos pequeños, "punkies", moscas prietas, o mosquitos.
- 30 **[0104]** En la protección de productos almacenados, por ejemplo, cereales, incluyendo grano o harina, cacahuetes, alimento de animales, madera o utensilios domésticos, por ejemplo, alfombras y tejidos, los compuestos de la presente invención son útiles contra el ataque por artrópodos, más especialmente escarabajos, incluyendo, gorgojos, polillas o ácaros, por ejemplo *Ephestia* spp. (polillas de la harina), *Anthrenus* spp. (escarabajos de alfombra), *Tribolium* spp. (escarabajos de la harina), *Sitophilus* spp. (gorgojos de grano) o *Acarus* spp. (ácaros).
- 35 **[0105]** En el control de cucarachas, hormigas o termitas o plagas de artrópodos similares en instalaciones domésticas o industriales infestadas o en el control de larvas de mosquitos en canales, pozos, depósitos u otras fuentes de agua corriente o estancada.
- 40 **[0106]** Para el tratamiento de cimientos, estructuras o tierra en la prevención del ataque en la construcción por termitas, por ejemplo, *Reticulitermes* spp., *Heterotermes* spp., *Coptotermes* spp.
- [0107]** En la agricultura contra adultos, larvas y huevos de lepidópteros (mariposas y polillas), por ejemplo, *Heliothis* spp. tal como *Heliothis virescens* (gusano cogollero), *Heliothis armigera* y *Heliothis zea*. Contra adultos y larvas de

coleópteros (escarabajos), por ejemplo, *Anthonomus* spp., por ejemplo, *grandis* (gorgojo del tallo del algodón), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la patata de Colorado), *Diabrotica* spp. (gusanos de la raíz del maíz). Contra heterópteros (Hemiptera y Homoptera), por ejemplo, *Psylla* spp., *Bemisia* spp., *Trialeurodes* spp., *Aphis* spp., *Myzus* spp., *Megoura viciae*, *Phylloxera* spp., *Nephotettix* spp. (saltamontes de las hojas de arroz), *Nilaparvata* spp.

5 **[0108]** Contra dípteros, por ejemplo, *Musca* spp. Contra Thysanoptera, tales como *Thrips tabaci*. Contra Orthoptera, tales como *Locusta* y *Schistocerca* spp., (langostas y grillos), por ejemplo *Gryllus* spp., y *Acheta* spp., por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blatella germanica*, *Locusta migratoria migratorioides*, y *Schistocerca gregaria*. Contra Collembola, por ejemplo, *Periplaneta* spp. y *Blatella* spp. (cucaraCHas). Contra artrópodos de importancia agrícola, tales como Acari (ácaros), por ejemplo, *Tetranychus* spp., y *Panonychus* spp.,

10 **[0109]** Contra nemátodos que atacan plantas o árboles de importancia para la agricultura, silvicultura, u horticultura de forma directa o mediante la expansión de enfermedades bacterianas, virales, por micoplasma o fúngicas de las plantas. Por ejemplo, los nemátodos de nódulos, tales como *Meloidogyne* spp. (por ejemplo, *M. incognita*).

[0110] En el campo de la medicina veterinaria o la cría de ganado o en el mantenimiento de la salud pública contra artrópodos que son parasitarios de forma interna o externa sobre los vertebrados, particularmente vertebrados de sangre caliente, por ejemplo, animales domésticos, por ejemplo, ternera, oveja, cabra, equinos, cerdos, aves de corral, perros o gatos, por ejemplo Acarina, incluyendo garrapatas (por ejemplo, garrapatas de cuerpo blando, incluyendo *Argasidae* spp., por ejemplo, *Argas* spp. y *Ornithodoros* spp. (por ejemplo, *Ornithodoros moubata*); garrapatas de cuerpo duro, incluyendo *Ixodidae* spp., por ejemplo, *Boophilus* spp., por ejemplo, *Boophilus microplus*, *Rhipicephalus* spp., por ejemplo, *Rhipicephalus appendiculatus* y *Rhipicephalus sanguineus*; ácaros (por ejemplo, *Damalinia* spp.); pulgas (por ejemplo, *Ctenocephaluros* spp., por ejemplo, *Ctenocephaluros felis* (pulga del gato) y *Ctenocephaluros canis* (pulga del perro)); piojos, por ejemplo, *Menopon* spp.; Díptera (por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Musca* spp., *Hypoderma* spp.); Hemiptera.; Dictyoptera (por ejemplo, *Periplaneta* spp., *Blatella* spp.); Hymenoptera; por ejemplo, contra infecciones del tracto gastrointestinal causadas por gusanos nemátodos parasitarios, por ejemplo, miembros de la familia *Trichostrongylidae*.

25 **[0111]** En un aspecto preferido de la presente invención, los compuestos de fórmula (I) se utilizan para el control de parásitos de animales. Preferiblemente, el animal a tratar es un animal de compañía doméstico, tal como un perro o un gato.

[0112] En un aspecto adicional de la presente invención, los compuestos de fórmula (I) o sales o composiciones de los mismos se utilizan para la preparación de medicamentos veterinarios.

30 **[0113]** Otro aspecto de la invención se refiere por lo tanto a la utilización de un compuesto de fórmula (I) o de una de sus sales, o de una composición de estos, para el control de plagas.

[0114] En el uso práctico para el control de artrópodos, especialmente, insectos o ácaros, o helmintos, especialmente plagas de nemátodos de plantas, un método, por ejemplo, comprende aplicar a las plantas o al medio en el que crecen una cantidad eficaz de un compuesto de la presente invención. Para dicho método, el compuesto de la presente invención se aplica generalmente al foco en el que va a controlarse la infestación por artrópodos o nemátodos en una relación eficaz en el intervalo de aproximadamente 2 g a aproximadamente 1 kg del compuesto activo por hectárea del foco tratado. En condiciones ideales, dependiendo de la plaga a controlar, una relación inferior puede ofrecer una protección adecuada. Por otro lado, las condiciones climáticas adversas, la resistencia de la plaga u otros factores pueden requerir que el principio activo se utilice en relaciones más elevadas. La relación óptima depende normalmente de una serie de factores, por ejemplo, el tipo de plaga que se controla, el tipo o la etapa de crecimiento de la planta infestada, el espacio entre las hileras o también el método de aplicación. Preferiblemente, un intervalo de relación eficaz del compuesto activo es de aproximadamente 10 g/ha a aproximadamente 400 g/ha, más preferiblemente de aproximadamente 50 g/ha a aproximadamente 200 g/ha.

45 **[0115]** Cuando una plaga se encuentra en la tierra, el compuesto activo generalmente en una composición formulada, se distribuye uniformemente sobre el área a tratar (es decir, por ejemplo, tratamiento por difusión o bandas) de cualquier manera práctica y se aplica en relaciones de aproximadamente 10 g/ha a aproximadamente 400 g ai/ha, preferiblemente de aproximadamente 50 g/ha a aproximadamente 200 g ai/ha. Cuando se aplica por inmersión de la raíz a plántulas o irrigación discontinua a plantas, la solución líquida o suspensión contiene de aproximadamente 0,075 a aproximadamente 1000 mg al/l, preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 mg ai/l. La aplicación se puede realizar, si se desea, al campo o el área de crecimiento del cultivo generalmente o próxima a la semilla o planta a proteger del ataque. El compuesto de la presente invención se puede lavar en la tierra mediante la pulverización con agua sobre el área o se puede dejar a la acción natural de la lluvia. Durante o después de la aplicación, el compuesto formulado, si se desea, se puede distribuir mecánicamente en la tierra, por ejemplo mediante arado, disqueo o el uso de cadenas de arrastre. La aplicación puede ser anterior a
50
55 la plantación, en la plantación o después de la plantación, pero antes o después de que haya brotado.

[0116] El compuesto de la presente invención y los métodos del control de plagas con el mismo son particularmente valiosos en la protección del campo, forraje, plantaciones, invernaderos, huertos o cultivos de viñas, de plantas ornamentales, árboles de plantación o forestales, por ejemplo: cereales (tales como, trigo o arroz), algodón,

hortalizas (tales como, pimientos), cosechas del campo (tales como, remolacha azucarera, soja o colza oleaginosa), cosechas de pradera o forraje (tales como, maíz o sorgo), huertas o arboledas (tales como, de fruto de hueso o pepita o cítricos), plantas ornamentales, flores u hortalizas o matas en invernaderos o en jardines o parques, o árboles forestales (tanto de hoja caduca como perenne) en bosques, plantaciones o viveros.

5 **[0117]** También son valiosos en la protección de madera (en pie, caída, convertida, almacenada o estructural) del ataque, por ejemplo, por moscas de sierra o escarabajos o termitas.

10 **[0118]** Presentan aplicaciones en la protección de productos almacenados, tales como granos, frutas, frutos secos, especies o tabaco, tanto de forma completa, molidos o compuestos en productos, del ataque de polillas, escarabajos, ácaros o gorgojos de grano. También se protegen los productos de animales almacenados, tales como pieles, pelo, lana o plumas de forma natural o convertida (por ejemplo, como alfombras o tejidos) del ataque de polillas o escarabajos, así como carne, pescado o granos almacenados del ataque de escarabajos, ácaros o moscas.

15 **[0119]** Adicionalmente, el compuesto de la presente invención y los métodos de uso del mismo son particularmente valiosos en el control de artrópodos o helmintos que son perjudiciales, o se extienden o actúan como vectores de enfermedades de animales domésticos, por ejemplo, los mencionados anteriormente, y más especialmente en el control de pulgas, ácaros, piojos, pulgas, mosquitos pequeños o moscas por mordedura, molestia o con miiasis. Los compuestos de la presente invención son particularmente útiles en el control de artrópodos o helmintos que están presentes en animales huésped domésticos o que se alimentan de la piel o sobre la misma o CHupan la sangre del animal, para cuyo objetivo se pueden administrar de manera oral, parenteral, percutánea o tópica.

20 **[0120]** Las composiciones descritas a continuación para la aplicación en cultivos en crecimiento o focos en crecimiento de cultivos o como la preparación de la semilla se pueden utilizar, en general, alternativamente, en la protección de productos almacenados, utensilios domésticos, propiedades o áreas del medio general. Los medios adecuados de aplicación de los compuestos de la presente invención incluyen: a cultivos en crecimiento como pulverizadores foliares (por ejemplo, como un pulverizador en surcos), polvos, gránulos, vapores o espumas o también como suspensiones de composiciones finamente divididas o encapsuladas; como tratamientos de la tierra o la raíz mediante empapamiento líquido, polvos, gránulos, humos o espumas; a semillas de cultivos mediante la aplicación como preparación de semillas, por ejemplo, mediante emulsiones líquidas o polvos;

25 a animales infestados o expuestos a la infestación por artrópodos o helmintos, mediante la aplicación oral o tópica de composiciones en las que el principio activo muestra una acción inmediata y/o prolongada durante un periodo de tiempo contra los artrópodos o helmintos, por ejemplo, mediante la incorporación en el alimento o formulaciones farmacéuticas adecuadas ingeribles por vía oral, cebos comestibles, depósitos de sales, suplementos dietético, formulaciones de aplicación, pulverizadores, baños, por inmersión, duchas, chorros, polvos, grasas, champús, cremas, embadurnes con cera o sistemas de autotratamiento del ganado;

30 al medio en general o a localizaciones específicas donde las plagas merodean, incluyendo productos almacenados, madera, utensilios domésticos, o instalaciones domésticas o industriales, como pulverizadores, vapores, polvos, humos, embadurnes de cera, lacas, gránulos o cebos, o en una alimentación por goteo a canales, pozos, depósitos u otras fuentes de agua corriente o estancada.

35 **[0121]** Los compuestos de fórmula (I) son particularmente útiles para el control de parásitos de animales cuando se aplican oralmente, y en un aspecto más preferido de la presente invención los compuestos de fórmula (I) se utilizan para el control de parásitos de animales mediante aplicación oral. Los compuestos de la fórmula (I) o sales de los mismos se pueden administrar antes, durante o después de las comidas. Los compuestos de la fórmula (I) o sales de los mismos se pueden mezclar con un portador y/o alimentos.

40 **[0122]** El compuesto de la fórmula (I) o la sal del mismo se administran de forma oral en una dosis al animal en un intervalo de dosis generalmente de 0,1 a 500 mg/kg del compuesto de la fórmula (I) o sal del mismo por kilogramo de peso corporal animal (mg/kg).

45 **[0123]** La frecuencia del tratamiento al animal, preferiblemente el animal doméstico a tratar por el compuesto de la fórmula (I) o sal del mismo es generalmente de aproximadamente una vez por semana a aproximadamente una vez al año, preferiblemente de aproximadamente una vez cada dos semanas a una vez cada tres meses.

50 Se gún otro aspecto preferido de la invención los compuestos de fórmula (I) se utilizan para proporcionar un largo periodo de control efectivo de parásitos de animales tras una aplicación oral única.

[0124] Los compuestos de la presente invención se pueden administrar de manera más ventajosa con otro material eficaz como parasiticida, tal como un endoparasiticida, y/o un ectoparasiticida, y/o un endectoparasiticida. Por ejemplo, dichos compuestos incluyen lactonas macrocíclicas, tales como avermectinas o milbemicinas, por ejemplo, ivermectina, piratel o un regulador del crecimiento en insectos, tal como lufenuron o metopreno.

55 **[0125]** Los compuestos de la fórmula (I) también se pueden utilizar para controlar organismos dañinos en cultivos de plantas conocidas modificadas genéticamente o plantas modificadas genéticamente aún por desarrollar. Como regla,

5 las plantas transgénicas se diferencian por propiedades especialmente ventajosas, por ejemplo por la resistencia a agentes de protección de cultivos particulares, resistencia a enfermedades en plantas o patógenos de enfermedades en plantas, tales como, insectos particulares o microorganismos, tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades particulares se refieren, por ejemplo, al material cosechado con respecto a la cantidad, calidad, propiedades de almacenamiento, composición y componentes específicos. De este modo, se identifican plantas transgénicas cuando se aumenta el contenido de almidón, o se altera la calidad del almidón, o cuando el material cosechado tiene una composición de ácidos grasos diferente.

10 **[0126]** Se prefiere el uso en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales, por ejemplo, de cereales, tales como, trigo, cebada, centeno, copos de avena, mijo, arroz, yuca y maíz u otros cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza oleaginosa, patatas, tomates, guisantes y otro tipo de hortalizas.

15 **[0127]** Cuando se utilizan en cultivos transgénicos, en particular aquellos que presentan resistencia a insectos, se observan frecuentemente efectos, además de los efectos contra organismos dañinos a observar en otros cultivos, que son específicos para la aplicación en el cultivo transgénico en cuestión, por ejemplo, un espectro alterado o específicamente ampliado de plagas que se pueden controlar, o se pueden utilizar relaciones de aplicación alteradas para la aplicación.

[0128] Por tanto, la presente invención también se refiere al uso de compuestos de la fórmula (I) para el control de organismos dañinos en plantas de cultivos transgénicos.

20 **[0129]** Según una característica adicional de la presente invención, se proporciona una composición pesticida que comprende uno o más compuestos de la presente invención, tal como se han definido anteriormente, en asociación con, y preferiblemente dispersados homogéneamente en uno o más diluyentes o portadores y/o agentes tensoactivos compatibles aceptables como pesticidas [es decir, diluyentes o portadores y/o agentes tensoactivos del tipo generalmente aceptado en la técnica como adecuados para el uso en composiciones pesticidas y que son compatibles con compuestos de la presente invención].

25 **[0130]** En la práctica, los compuestos de la presente invención la mayoría de las veces forman parte de composiciones. Estas composiciones se pueden utilizar para controlar artrópodos, especialmente insectos, o nemátodos de plantas o ácaros. Las composiciones pueden ser de cualquier tipo conocido en la técnica adecuado para la aplicación a la plaga deseada en cualquier instalación o área interna o externa. Estas composiciones contienen por lo menos un compuesto de la presente invención como principio activo en combinación o asociación con uno o más de otros componentes compatibles que son, por ejemplo, portadores o diluyentes, adyuvantes, agentes tensoactivos, sólidos o líquidos, o similares, apropiados para el uso deseado y que son agrícola o medicinalmente aceptables. Estas composiciones, que se pueden preparar de cualquier manera conocida en la técnica, forman asimismo parte de la presente invención.

30 **[0131]** Los compuestos de la presente invención, en sus formulaciones comercialmente disponibles y en las formas de uso preparadas a partir de estas formulaciones, pueden estar presentes en mezclas con otras sustancias activas, tales como insecticidas, atrayentes, esterilizantes, acaricidas, nematocidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento o herbicidas.

[0132] Los pesticidas incluyen, por ejemplo, ésteres fosfóricos, carbamatos, ésteres carboxílicos, formamidas, compuestos de estaño y materiales producidos por microorganismos.

40 **[0133]** son componentes preferidos en mezclas:

Insecticidas / acaricidas / nematocidas:

1. Inhibidores de la Acetilcolinesterasa (ACHE)

[0134]

45 1.1 carbamatos (por ejemplo alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, alixicarb, aminocarb, azametifos, bendiocarb, benfuracarb, bufencarb, butacarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarilo, carbofuran, carbosulfan, chloetocarb, coumafos, cianofenfos, cianofos, dimetilan, etiofencarb, fenobucarb, fenotiocarb, formetanate, furatiocarb, isoprocarb, metam-sodio, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamilo, pirimicarb, promecarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, triazamate, trimetacarb, XMC, xililcarb).

50 1.2 organofosfatos (por ejemplo acefato, azametifos, azinfos (-metilo, -etilo), bromofos-etilo, bromfenvinfos (-metilo), butatiofos, cadusafos, carbofenotion, chloretofos, chlorfenvinfos, clormefos, clorpirifos (-metil/-etilo), coumafos, cianofenfos, cianofos, demeton-s-metilo, demeton-s-metilsulfon, dialifos, diazinon, diclofention, diclorvos/DDVP, dicrotofos, dimetoate, dimetilvinfos, dioxabenzofos, disulfoton, EPN, etion, etoprofos, etrimfos, famfur, fenamifos, fenitrotofos, fensulfotofos, fention, flupirazofos, fonofos, formotion, fosmetilan, fostiazato, heptenofos, iodofenfos, iprobenfos, isazofos, isofenfos, isopropilo o-salicilato, isoxation, malation, mecarbam, metacrifos, metamidofos, metidation, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemeton-metilo, paration (-metil/-etilo), fentoato, forato,

55

fosalone, fosmet, fosfamidon, fosfocarb, foxim, pirimifos (-metil/-etilo), profenofos, propafos, propetamfos, protiofos, protoato, piraclufos, piridafention, piridation, quinalfos, sebufos, sulfotep, sulprofos, tebupirimfos, temefos, terbufos, tetraclorvinfos, tiometon, triazofos, triclorfon, vamidotion)

2. *Bloqueadores y moduladores de canales de sodio dependientes del voltaje*

5 **[0135]**

2.1 piretroides (por ejemplo acrinatrin, aletrin (d-cis-trans, d-trans), beta-ciflutrin, bifentrin, bioaletrin, isómero bioaletrin- s-ciclopentil-, bioetanometrin, biopermetrin, bioresmetrin, clovaportrin, cis-cipermetrin, cis-resmetrin, cis-permetrin, clocitrin, cicloprotrin, ciflutrin, cihalotrin, cipermetrin (alfa-, beta-, teta-, zeta-), cifenotrin, DDT, deltametrin, em-pentrin (isómero 1 R), esfenvalerato, etofenprox, fenflutrin, fenpropatrin, fenpiritrin, fenvalerato, flubrocitrinato, flucitrinato, flufenprox, flumetrin, fluvalinato, fubfenprox, gamma-cihalotrin, imiprotrin, kadetrin, lambda-cihalotrin, metoflutrin, permetrin (cis-, trans-), fenotrin (isómero 1R-trans), pralletrin, proflutrin, protrifenbute, piresmetrin, resmetrin, RU 15525, silafluofen, tau-fluvalinato, teflutrin, teralletrin, tetrametrin (isómero 1 R), tralome-trin, transflutrin, ZXI 8901, piretrins (piretrum)

2.2 oxadiazinas (por ejemplo indoxacarb)

15 3. *Agonistas/antagonistas receptores de acetilcolina*

[0136]

3.1 cloronicotinilos/neonicotinoides (por ejemplo acetamiprid, clotianidin, dinotefuran, imidacloprid, nitenpiram, riitiazina, tiacloprid, tiametoxam)

3.2 nicotina, bensultap, cartap

20 4. *Moduladores de receptor de acetilcolina*

[0137]

4.1 Espinosinas (por ejemplo spinosad)

5. *Antagonistas de canal de cloruros controlados por GABA*

[0138]

25 5.1 ciclodieno organoclorados (por ejemplo camfeclor, clordane, endosulfan, gamma-HCH, HCH, heptaclor, lindane, metoxiclor)

5.2 fiproles (por ejemplo acetoprole, etiprole, fipronil, vaniliprole)

6. *Activadores de canal de cloruro*

[0139]

30 6.1 mectinas (por ejemplo abamectina, avermectina, emamectina, emamectina-benzoato, ivermectina, milbemectina, milbemicina)

7. Miméticos de las hormonas juveniles

[0140] (por ejemplo diofenolan, epofenonane, fenoxicarb, hidroprene, kinoprene, metoprene, piriproxifen, triprene)

35 8. *Agonistas/disruptores de la ecdisona*

[0141]

8.1 Diacilhidrazinas (por ejemplo cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida)

9. *Inhibidores de la biosíntesis de la quitina*

[0142]

40 9.1 Benzoilureas (por ejemplo bistrifluron, clofluazuron, diflubenzuron, fluazuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron, penfluron, teflubenzuron, triflumuron)

9.2 buprofezina

9.3 ciromazina

90. *Inhibidores de fosforilación oxidante, disruptores de ATP*

[0143]

10.1 diafentiuron

5 10.2 organotinas (por ejemplo azociclotina, cihexatina, óxido de fenbutatina)

11. *Desacopladores de fosforilación oxidantes que actúan por interrupción de gradiente de protón H*

[0144]

11.1 pirroles (por ejemplo clorfenapir)

11.2 dinitrofenoles (por ejemplo binapacirt, dinobuton, dinocap, DNOC)

10 12. *Inhibidores de transporte de electrones Sitio-I*

[0145]

12.1 METEs (por ejemplo fenazaquin, fenpyroximato, pirimidifen, piridaben, tebufenpirad, tolfenpirad)

12.2 hidrametilnona

12.3 dicofol

15 13. *inhibidores de transporte de electrones Sitio-II*

[0146]

13.1 rotenona

14. *Inhibidores de transporte de electrones Sitio-III*

[0147]

20 14.1 Acequinocilo, fluacripirim

15. *Disruptores microbianos de la membrana del intestino de insecto*

[0148] Variedades de bacillus turingiensis

16. Inhibidores de síntesis de grasas

[0149]

25 16.1 ácidos tetrónicos (por ejemplo spirodiclofen, spiromesifen)

16.2 ácidos tetrámicos

[por ejemplo 3-(2,5-dimetilfenilo)-8-metoxi-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-ilo carbonato de etilo (alias: ácido carbónico, 3-(2,5-dimetilfenilo)-8-metoxi-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-ilo etilo ester, CAS Reg. No.: 382608-10-8) y ácido carbónico, cis-3-(2,5-dimetilfenilo)-8-metoxi-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-ilo ester de etilo (CAS Reg. No.: 203313-25-1)]

30

17. *Carboxamidas*

[0150] (por ejemplo flonicamida)

18. Agonista octopaminérgico

[0151] (por ejemplo amitraz)

35 19. Inhibidores de ATPasa estimulados por magnesio

[0152] (por ejemplo propargita)

20. Ftalamidas

[0153] (por ejemplo N2-[1,1-dimetil-2-(metilsulfonilo)etil]-3-iodo-N1-[2-metil-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometilo)etil]fenil]-1,2-benzenedicarboxamida (CAS Reg. No.: 272451-65-7), flubendiamida)

21. Análogos de la Nereistoxina

[0154] (por ejemplo oxalato de hidrógeno tiociclam, tiosultap-SOodio)

5 22. Hormonas o feromonas Biológicas,

[0155] (por ejemplo azadiractins, Bacillus spec., Beauveria spec., codlemone, Metarrhizium spec., Paecilomices spec., turingiensin, Verticillium spec.)

23. Compuestos activos con mecanismos desconocidos o no específicos de actino

[0156]

10 23.1 fumigantes (por ejemplo fosfuro de aluminio, bromuro de metilo, fluoruro de sulfurilo)

23.2 antinutritivos selectivos (por ejemplo criolita, flonicamida, pimetrozina)

23.3 inhibidores de crecimiento de ácaros (por ejemplo clofentezina, etoxazole, hexitiazox)

15 23.4 amidoflumet, benclotiaz, benzoximato, bifenazato, bromopropilato, buprofezin, quinometionat, clordimeform, clorobenzilato, cloropicrin, clotiazoben, cicloprene, cyflumetofen, diciclanil, fenoxacrim, fentripanil, flubenzimine, flufenerim, flutenzin, gossypure, hydrametilnone, japonilure, metoxadiazona, petróleo, piperonilo butóxido, oleato de Potasio, pirafluprole, piridalilo, piriprole, sulfluramida, tetradifon, tetrasul, triaratene, verbutin, y también el compuesto 3-metilfenilo propilcarbamato (tsumacida Z), el compuesto 3-(5-cloro-3-piridinilo)- 8-(2,2,2-trifluoroetilo)-8-azabicyclo[3.2.1]octano-3-carbonitrilo (CAS Reg. No. 185982-80-3) y el isómero 3-endo correspondiente (CAS Reg. No. 185984-60-5) (cf. WO 96/37494, WO 98/25923), y preparaciones que comprenden extractos de plantas activos como insecticidas, nematodos, hongos o virus.

20

[0157] Ejemplos de agentes de mezclado fungicidas adecuados se pueden seleccionar de la siguiente lista:

Inhibición de síntesis de ácido nucléico:

[0158] benalaxilo, benalaxil-M, bupirimato, quiralaxilo, clozilacona, dimetirimol, etirimol, furalaxilo, himexazol, metalaxil- M, ofurace, oxadixilo, ácido oxolinico

25 **Inhibidores de la mitosis y la división celular:**

[0159] benomilo, carbendazim, dietofencarb, fuberidazol, pencicurona, tiabendazol, tiofanato-metilo, zoxamida

Inhibición de respiración.

30 **[0160]** Cl: diflumetorim CII : boscalida, carboxina, fenfuram, flutolanilo, furametpir, mepronilo, oxicarboxina, pentiopirad, tifulzamid CIII : azoxistrobina, ciazofamida, dimoxistrobina, enestrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, cresoxim-metilo, metominostrobin, orisastrobina, piraclostrobina, picoxistrobina, trifloxistrobina, desacoplantes : dinocap, fluazinam Inhibición de producción de ATP: acetato de fentina, cloruro de fentina, hidróxido de fentina, siltiofam

Inhibidores de la biosíntesis de aminoácidos y proteínas:

35 **[0161]** andoprim, blastidina-S, ciprodinilo, casugamicina, clorhidrato de casugamicina hidratado, mepanipirim, pirimetanilo

Inhibidores de la transducción de señales:

[0162] fenciclonilo, fludioxonilo, quinoxifeno

Inhibidores de la síntesis de lípidos y membranas:

40 **[0163]** clozolinato, iprodiona, procimidona, vinclozolina ampropilfos, ampropilfos potásico, edifenfos, iprobenfos (IBP), isoprotilano, pirazofos tolclofos-metilo, bifenilo yodocarb, propamocarb, clorhidrato de propamocarb

Inhibidores de la biosíntesis de ergosterol:

fenhexamida,

45 **[0164]** azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol,

simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefona, triadimenol, triticonazol, uniconazol, voriconazol, imazalilo, sulfato de imazalilo, oxpoconazol, fenarimol, flurprimidol, nuarimol, pirifenox, triforina, pefurazoato, procloraz, triflumizol, viniconazol, aldiform, dodemorf, acetato de dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidina, espiroxamina, naftifina, piributicarb, terbufina,

5 Inhibidores de la síntesis de la pared celular:

[0165] bentiavalicarb, bialafos, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, polioxinas, polioxorima, validamicina A

Inhibidores de la biosíntesis de la melanina:

[0166] capropamida, diclocimet, fenoxanilo, ftalida, piroquilona, triciclazol,

Inducción de resistencia:

10 [0167] acibenzolar-S-metilo, probenazol, tiadinilo

Multisitio:

[0168] captafol, captano, clorotalonilo, sales de cobre tales como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina cúprica y mezcla de Bordeaux, diclofluánida, ditanona, dodina, base libre de dodina, ferbam, fluorofolpet, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, besilato de iminoctadinal, triacetato de iminoctadina, mancozeb, mancozeb, maneb, metiram, metiram de cinc, propineb, azufre y preparaciones de azufre que contienen polisulfuro de calcio, tiram, tolifluanida, zineb, ziram,

Mecanismo desconocido:

[0169] amibromdol, bentiazol, betoxazina, capsimicina, carvona, quinometionato, cloropicrina, cufraneb, citlufenamida, cimoxanilo, dazomet, debacarb, diclomezina, diclorofeno, diclorano, difenzoquat, metilsulfato de difenzoquat, difenilamina, etaboxam, ferimzona, flumetover, flusulfamida, fluopicolida, fluoroimida, hexaclorobenceno, sulfato de 8-hidroxiquinolina, irumamicina, metasulfocarb, metrafenona, metilisotiocianato, mildiomicina, natamicina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, octilina, oxamocarb, oxifentia, pentaclorofenol y sales, 2-fenilfenol y sales, piperalina, propanosina sódica, proquinazida, pirrolnitrina, quintoceno, tecloftalam, tecnaceno, triazoxida, triclámida, zarilámida y 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metilbenceno-sulfonamida, 2-amino-4-metil-N-fenil-5-tiazolcarboxamida, 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, 2,4-dihidro-5-metoxi-2-metil-4-[[[1-(3-(trifluorometil)fenil)etiliden]amino]oxi]metil]fenil]-3H-1,2,3-triazol-3-ona (185336-79-2), 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo, 3,4,5-tricloro-2,6-piridindicarbonitrilo, 2-[[[ciclopropil-[(4-metoxifenil)imino]metil]tio]metil]-alfa-(metoxime-tilen)benzoacetato de metilo, 4-cloro-alfa-propinilo-N-[2-[3-metoxi-4-(2-propinilo)fenil]etil]benzoacetamida, (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]butanamida, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-N-[(1R)-1,2,2-trimetilpropil]-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, 5-cloro-N-[(1R)-1,2-dimetilpropil]-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, N-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil-2,4-dicloronicotinamida, 2-butoxi-6-yodo-3-propilbenzopiranon-4-ona, N-[(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino]-6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]-2-benzoacetamida, N-(3-etil-3,5,5-trimetilciclohexil)-3-fenilamino-2-hidroxibenzamida, 2-[[[1-[3-(1-fluoro-2-fenil)etil]oxi]fenil]etiliden]amino]oxi]metil]-alfa-(metoxiimino)-N-metil-alfa-E-benzoacetamida, N-[2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil]-2-(trifluorometil)benzamida, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluoroetil)-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(6-metoxi-3-piridinil)ciclopropanocarboxamida, ácido O-[1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil-1H-imidazol-1-carboxílico, ácido O-[1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2)-dimetilpropil]-1H-imidazol-1-carboxílico, 2-(2-[[6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluoropirimidin-4-il]oxi]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida

[0170] Los componentes mencionados más arriba para combinaciones son conocidos como sustancias activas, varias de las cuales se describen en CH.R Worthing, S.B. Walker, The Pesticide Manual, 13rd Edition, British Crop Protection Council, Farnham 2003.

[0171] Las dosis de utilización efectivas de los compuestos empleados en la invención pueden variar dentro de intervalos amplios, en especial en función de la naturaleza de la plaga a eliminar o el grado de infestación, por ejemplo, de plantaciones con estas plagas. En general, las composiciones según la invención suelen contener de aproximadamente 0.05 hasta aproximadamente 95% (en peso) de uno o más ingredientes activos según la invención, aproximadamente 1 hasta aproximadamente 95% de uno o más transportadores sólidos o líquidos y, opcionalmente, aproximadamente 0.1 hasta aproximadamente 50% de uno o más de otros componentes compatibles, tales como agentes tensoactivos o similares.

[0172] En la presente descripción, el término "transportador" indica un ingrediente orgánico o inorgánico, natural o sintético, con los que se combina el ingrediente activo para facilitar su aplicación, por ejemplo, a la planta, las

semillas o al suelo. Por lo tanto, este transportador es en general inerte y debe ser aceptable (por ejemplo, aceptable agronómicamente, en especial para la planta tratada).

5 **[0173]** El transportador puede ser un sólido, por ejemplo, silicatos naturales o sintéticos, sílice, resinas, ceras, fertilizantes sólidos (por ejemplo sales de amonio), minerales naturales del suelo, tales como caolinas, arcillas, talco, tiza, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, bentonita o tierra diatómea, o minerales naturales del suelo, tales como sílice, alumina, o silicatos, en especial silicatos de aluminio o magnesio. Como transportadores sólidos para gránulos son adecuados los siguientes: piedras naturales trituradas o fraccionadas tales como calcita, marmol, piedra pómez, sepiolita y dolomita; gránulos sintéticos de comida inorgánica u orgánica; gránulos de material orgánico tales como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz, hojas de maíz o tallos de tabaco; kieselguhr, fosfato de tricalcio, corcho pulverizado, negro de carbono absorbente; polímeros solubles en agua, resinas, ceras; o fertilizantes sólidos. Estas composiciones sólidas pueden, si se desea, contener uno o más agentes humidificadores, dispersantes, emulsificadores o colorantes compatibles que, en estado sólido, también sirven como diluyentes.

15 **[0174]** El transportador también puede ser líquido, por ejemplo: agua, alcoholes, en especial butanol o glicol, así como sus éteres o ésteres, en especial acetato de metilglicol; cetonas, en especial acetona, ciclohexanona, metiletilo cetona, metilisobutilcetona, o isoforona; fracciones de petróleo tales como hidrocarburos de parafina o aromáticos, en especial xilenos o alquilo naftaleno; aceites minerales o vegetales; hidrocarburos alifáticos clorados, en especial tricloroetano o cloruro de metileno; hidrocarburos aromáticos clorados, en especial clorobencenos; disolventes solubles en agua o fuertemente polares tales como dimetilformamida, dimetilo sulfóxido, o N-metilpirrolidona; gases líquidos; o similares o una mezcla de estos.

20 **[0175]** El agente tensoactivo puede ser un agente emulsificador, un agente dispersante o un agente humidificador de tipo iónico o no-iónico o una mezcla estos agentes tensoactivos. Entre estos se cuentan por ejemplo, sales de ácidos poli acrílicos, sales de ácidos lignosulfónicos, sales de ácidos fenolesulfónicos o naftalenesulfónicos, policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o ácidos grasos o ésteres grasos o aminas grasas, fenoles sustituidos (en especial alquilofenoles o arilfenoles), sales de ésteres ácidos sulfosuccínicos, derivados taurinos (en especial alquilo-tauratos), ésteres fosfóricos de alcoholes o de policondensados de óxido de etileno con fenoles, ésteres de ácidos grasos con polioles, o derivados funcionales de sulfato, sulfonato o fosfato de los compuestos mencionados. La presencia de al menos un agente tensoactivo es en general esencial cuando el ingrediente activo y/o el transportador inerte son solamente ligeramente solubles o no solubles y el agente transportador de la composición para la aplicación es agua.

30 **[0176]** Las composiciones de la invención pueden contener también otros aditivos tales como adhesivos o colorantes. Se pueden utilizar en las formulaciones adhesivos tales como carboximetilcelulosa o polímeros naturales o sintéticos en la forma de polvos, gránulos o celdas, tales como goma arábiga, alcohol de polivinilo o acetato de polivinilo, fosfolípidos naturales, tales como cefalinas o lecitinas, o fosfolípidos sintéticos. Es posible utilizar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo: óxidos de hierro, óxidos de titanio o azul prusiano;

35 colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azo de metal o de ftalocianina, u oligoelementos tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno, o zinc.

40 **[0177]** Por lo tanto, para su aplicación en la agricultura, los compuestos de la invención tienen en general la forma de composiciones, en varias formas líquidas o sólidas. Se pueden utilizar formas sólidas de composiciones tales como polvos (con un contenido del compuesto de la invención de hasta 80%), polvos o gránulos humidificables (incluyendo gránulos dispersables en agua), en especial aquellos obtenidos por extrusión, compactación, impregnación de un transportador granular, o granulación a partir de un polvo (estando el contenido del compuesto de la invención, en estos polvos o gránulos humidificables entre aproximadamente 0.5 y aproximadamente 80%). Se pueden utilizar composiciones sólidas homogéneas o heterogéneas que contienen uno o más compuestos de la invención, por ejemplo gránulos, pellets, briquetas o cápsulas, para tratar aguas estancadas o corrientes durante un periodo de tiempo. Un efecto similar se puede lograr empleando alimentación por goteo o intermitente de concentrados dispersables en agua tal como se describe aquí.

50 **[0178]** Las composiciones líquidas incluyen, por ejemplo, soluciones o suspensiones acuosas o no acuosas (tales como concentrados emulsificables, emulsiones, fluidos, dispersiones, o soluciones) o aerosoles. Las composiciones líquidas también incluyen, en particular, polvos humidificables de concentrados emulsificables, emulsiones, fluidos, dispersiones, aerosoles (o polvo para rociar), pastas o fluidos secos como formas de composiciones líquidas o destinadas a formar composiciones líquidas cuando se aplican, por ejemplo como esprays acuosos (incluyendo volumen bajo y muy bajo) o como nieblas o aerosoles. Las composiciones líquidas, por ejemplo, en la forma de concentrados emulsificables o solubles comprenden en la mayoría de las veces aproximadamente de 5 a aproximadamente 80% en peso del ingrediente activo, mientras que las emulsiones o soluciones listas para su aplicación contienen, en su caso, aproximadamente de 0.01 a aproximadamente 20% del ingrediente activo. Aparte del disolvente, los concentrados emulsificables o solubles pueden contener, cuando sea necesario, agentes tensoactivos, agentes de penetración, inhibidores de la corrosión, colorantes o adhesivos. Se pueden obtener emulsiones de cualquier concentración buscada, que son en especial adecuadas para su aplicación, por ejemplo, a plantas, a partir de estos concentrados por dilución con agua. Estas composiciones están al alcance de las

60

composiciones que se pueden emplear en la presente invención. Las emulsiones pueden estar en la forma de agua en aceite o aceite en agua y pueden tener una consistencia espesa.

[0179] Las composiciones líquidas de esta invención pueden ser usadas, además de en los usos normales, en agricultura por ejemplo para tratar sustratos o lugares infestados o que pueden ser infestados por artrópodos (u otras plagas controladas por los compuestos de esta invención) incluyendo establecimientos de almacenamiento o de procesado internos o al aire libre, contenedores o equipos o aguas corrientes o estancadas.

[0180] Se pueden aplicar todas estas dispersiones o emulsiones acuosas o mezclas para rociado, por ejemplo, a plantaciones mediante cualquier medio apropiado, principalmente por rociado, a velocidades que son en general del orden de aproximadamente 100 a aproximadamente 1,200 litros de mezcla de rociado por hectárea, aunque puede ser mayor o menor (por ejemplo volumen bajo o ultra bajo) dependiendo de las necesidades o de la técnica de aplicación. El compuesto o composiciones según la invención se aplican convenientemente a vegetación y en particular a raíces u hojas que contienen plagas a eliminar. Otro procedimiento de aplicación de los compuestos o composiciones según la invención es por quimigación, es decir, la adición de una formulación que contiene el ingrediente activo para irrigar con agua. Esta irrigación puede ser irrigación por rociado para pesticidas foliares o puede ser irrigación de suelo o subsuelo o para pesticidas sistémicos.

[0181] Las suspensiones de concentrado, que se pueden aplicar por rociado, se preparan para que produzcan un producto estable fluido que no se deposite (triturado fino) y suelen contener desde aproximadamente 10 a aproximadamente 75% en peso de ingrediente activo, desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 30% de agentes tensoactivos, desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10% de agentes tixotrópicos, desde aproximadamente 0 a aproximadamente 30% de aditivos adecuados, tales como agentes anti-espuma, inhibidores de la corrosión, estabilizadores, agentes de penetración, adhesivos y, como transportador, agua o un líquido orgánico en el que el ingrediente activo es poco soluble o insoluble algunas sales orgánicas o inorgánicas se pueden disolver en el transportador para evitar la deposición o como anticongelante del agua.

[0182] Los polvos humidificables (o polvo para rociado) se suelen preparar para que contengan desde aproximadamente 10 a aproximadamente 80% en peso de ingrediente activo, desde aproximadamente 20 a aproximadamente 90% de transportador sólido, desde aproximadamente 0 a aproximadamente 5% de agente humidificador, desde aproximadamente 3 a aproximadamente 10% de agente dispersante y, cuando sea necesario, desde aproximadamente 0 a aproximadamente 80% de uno o más estabilizadores y/o otros aditivos, tales como agentes de penetración, adhesivos, agentes anti-formación de galletas, colorantes, o similares. Para obtener estos polvos humidificables, el ingrediente activo se mezcla totalmente en un mezclador adecuado con sustancias adicionales que se pueden impregnar sobre un relleno poroso y se tritura utilizando un triturador o molino adecuado. Esto produce polvos humidificables, cuya humidificabilidad y grado de suspensión son ventajosos. Se pueden suspender en agua para producir cualquier concentración deseada y esta suspensión se puede emplear muy ventajosamente para su aplicación al follaje de plantas.

[0183] Los "gránulos dispersables en agua (WG)" (gránulos que se dispersan inmediatamente en agua) tienen composiciones que son sustancialmente parecidas a los polvos humidificables. Se pueden preparar por granulación de formulaciones descritas para los polvos humidificables, ya sea mediante camino húmedo (poner en contacto ingrediente activo finamente dividido con un relleno inerte y un poco de agua, por ejemplo de 1 a 20% en peso, o con una solución acuosa de un agente dispersante o de unión, y luego secar y poner máscara), o mediante un camino seco (compactación seguida de triturado y máscara).

[0184] Las concentraciones y tasa de las composiciones formuladas pueden variar según el procedimiento de aplicación o la naturaleza de las composiciones o utilización de estas. En términos generales, las composiciones para la aplicación para el control de plagas de artrópodos o nematodos de plantas suelen contener desde aproximadamente 0.00001 % a aproximadamente 95%, más especialmente desde aproximadamente 0.0005% a aproximadamente 50% en peso de uno o más compuestos de la invención, o de ingredientes activos totales (es decir los compuestos de la invención, junto con otras sustancias tóxicas para los artrópodos o nematodos de planta, elementos de sinergia, elementos de traza o estabilizadores). Las composiciones empleadas y su tasa de aplicación se seleccionaran para obtener el o los efectos deseados por el granjero, productor de ganado, el médico, o veterinario, el operario del control de plagas u otro experto en la materia.

[0185] Las composiciones sólidas o líquidas para la aplicación tópica a animales, madera, productos almacenados o bienes domésticos suelen contener desde aproximadamente 0.00005% a aproximadamente 90%, más especialmente desde aproximadamente 0.001 % a aproximadamente 10%, en peso de uno o más compuestos de la invención. Para la administración a animales por vía oral o parenteral, incluyendo composiciones líquidas o sólidas percutáneas, estos suelen contener desde aproximadamente 0.1 % a aproximadamente 90% en peso de uno o más compuestos de la invención. Los alimentos con medicamentos contienen normalmente desde aproximadamente 0.001% a aproximadamente 3% en peso de uno o más compuestos de la invención. Los concentrados o suplementos para el mezclado con alimentos contienen normalmente desde aproximadamente 5% a aproximadamente 90%, preferentemente desde aproximadamente 5% a aproximadamente 50%, en peso de uno o más compuestos de la invención. Los lamederos de sales minerales contienen normalmente desde

aproximadamente 0.1% a aproximadamente 10% en peso de uno o más compuestos de fórmula (I) o sales aceptables como pesticidas de estos.

5 **[0186]** Los polvos o composiciones líquidas para su aplicación a ganado, bienes, establecimientos o zonas externas pueden contener desde aproximadamente 0.0001 % a aproximadamente 15%, más especialmente desde aproximadamente 0.005% a aproximadamente 2.0%, en peso, de uno o más compuestos de la invención. Unas concentraciones adecuadas en aguas tratadas están entre aproximadamente 0.0001 ppm y aproximadamente 20 ppm, más especialmente aproximadamente 0.001 ppm a aproximadamente 5.0 ppm de uno o más compuestos de la invención, y se pueden utilizar terapéuticamente en piscifactorías con tiempos de exposición adecuados. Los cebos comestibles pueden contener desde aproximadamente 0.01% a aproximadamente 5%, preferentemente desde aproximadamente 0.01 % a aproximadamente 1.0%, en peso, de uno o más compuestos de la invención.

15 **[0187]** Cuando se administra a vertebrados por vía parenteral, oral o percutánea u otros medios, la dosificación de los compuestos de la invención, dependerá de la especie, edad, o salud del vertebrado y de la naturaleza y grado de infestación actual o potencial por plagas de artrópodos o helmintos. Un única dosis de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 100 mg, preferentemente de aproximadamente 2.0 a aproximadamente 20.0 mg, por kg de animal o dosis de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 20.0 mg, preferentemente aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5.0 mg, por kg de animal por día, para una medicación sostenida, son en general adecuadas por administración oral o parenteral. Mediante la utilización y combinación de dispositivos de liberación sostenida de formulaciones, la dosis diaria requerida durante un periodo de meses se puede administrar a animales de una única vez.

20 **[0188]** Los siguientes EJEMPLOS 2A - 2M de composiciones ilustran composiciones para su utilización contra artrópodos, en especial ácaros o insectos, o nematodos de planta, que comprenden, como ingrediente activo, compuestos de la invención, tales como aquellos descritos ejemplos de preparados. Las composiciones descritas en los EJEMPLOS 2A - 2M pueden ser todos diluidos para dar como resultado una composición que se puede rociar en concentraciones adecuadas para la utilización en el campo. Las descripciones químicas genéricas de los ingredientes (para las cuales todos siguientes porcentajes están en porcentaje en peso), utilizadas en los EJEMPLOS 2A - 2M siguientes, son tal como se muestra a continuación:

[0189]

	Marca	Descripción química
	Etilan BCP	condensado de Nonilfenol óxido de etileno
30	Soprofor BSU	condensado de Tristirilfenol óxido de etileno
	Arilan CA	una solución al 70% p/v de dodecibencenosulfonato de calcio
	Solvesso 150	disolvente C ₁₀ aromático ligero
	Arylan S	dodecibencenosulfonato de sodio Darvan NO ₂ lignosulfonato de sodio
	Celite PF	transportador de silicato de magnesio sintético
35	Sopropon T36	sales de sodio de ácidos policarboxícos
	Rhodigel 23	goma xantana polisacarido
	Bentone 38	Derivado orgánico de montmorillonite de magnesio
	Aerosil	Dióxido de sílice microfino

EJEMPLO 2A

40 **[0190]** Un concentrado soluble en agua se prepara con la composición tal como se indica a continuación:

Ingrediente activo 7%

Etilan BCP 10%

N-metilpirrolidone 83%

45 **[0191]** A una solución de Etilan BCP disuelta en una porción de N-metilpirrolidone se le añade el ingrediente activo con calentamiento y mezclado hasya que se disuelve. La solución resultante se completa en volumen con el disolvente restante.

EJEMPLO 2B

[0192] Un concentrado emulsificable (EC) se prepara con la composición tal como se indica a continuación:

Ingrediente activo 25%(max)

Soprophor BSU 10%

5 Arylan CA 5%

N-metilpirrolidone 50%

Solvesso 150 10%

[0193] Los primeros tres componentes se disuelven en N-metilpirrolidone y a esto se le añade luego el Solvesso 150 para llegar al volumen final.

10 EJEMPLO 2C

[0194] Un polvo humidificable (WP) se prepara con la composición tal como se indica a continuación:

Ingrediente activo 40%

Arylan S 2%

Darvan NO₂ 5%

15 Celite PF 53%

[0195] Los ingredientes se mezclan y asientan en un molino de martillo a polvo con un tamaño de partícula de menos de 50 micras.

EJEMPLO 2D

[0196] Una formulación fluida acuosa se prepara con la composición tal como se indica a continuación:

20 Ingrediente activo 40.00%

Etilan BCP 1.00%

Sopropon T360. 0.20%

Etilen glicol 5.00%

Rhodigel 230. 0.15%

25 Agua 53.65%

[0197] Los ingredientes se mezclan íntimamente y se asientan en un molino de bolas hasta que se obtiene un tamaño de partícula de menos de 3 micras.

EJEMPLO 2E

30 **[0198]** Un concentrado de suspensión emulsificable se prepara con la composición tal como se indica a continuación:

Ingrediente activo 30.0%

Etilan BCP 10.0%

Bentone 38 0.5%

Solvesso 150 59.5%

35 **[0199]** Los ingredientes se mezclan íntimamente y se asientan en un molino de bolas hasta que se obtiene un tamaño de partícula de menos de 3 micras.

EJEMPLO 2F

[0200] Un gránulo dispersable en agua se prepara con la composición tal como se indica a continuación:

Ingrediente activo 30%

Darvan No 2 15%

Arylan S 8%

Celite PF 47%

- 5 **[0201]** Los ingredientes se mezclan, micronizan en un molino movido por fluido y luego se granula en un pelletizador giratorio mediante rociado con agua (hasta 10%). Los gránulos resultantes se secan en un secador de lecho fluido para retirar el exceso de agua.

EJEMPLO 2G

[0202] Un polvo secante se prepara con la composición tal como se indica a continuación:

Ingrediente activo 1 a 10%

- 10 Polvo de talco-superfino de 99 a 90%

[0203] Los ingredientes se mezclan íntimamente y se asientan lo suficientemente para lograr un polvo fino. Este polvo puede aplicarse al lugar de infestación de artrópodos, por ejemplo en vertederos de rechazo, productos almacenados o bienes o animales domésticos infestados, o con riesgo de ser infestados por, artrópodos para controlarlos por ingestión oral. Unos medios adecuados para distribuir el polvo secante al lugar de infestación de artrópodos incluyen ventiladores mecánicos, manuales o dispositivos automáticos de tratamiento de ganado.

15

EJEMPLO 2H

[0204] Un cebo comestible se prepara con la composición tal como se indica a continuación:

Ingrediente activo 0.1 a 1.0%

Harina de trigo 80%

- 20 Melazas 19.9 a 19%

[0205] Los ingredientes se mezclan íntimamente y se conforman en forma de cebo. Este cebo comestible puede ser distribuido en un lugar, por ejemplo establecimientos domésticos o industriales, por ejemplo cocinas, hospitales o almacenes, o zonas al aire libre, infestados por artrópodos, por ejemplo hormigas, langostas, cucarachas o moscas, para controlar los artrópodos por ingestión oral.

- 25 EJEMPLO 2I

[0206] Una formulación de solución se prepara con una composición tal como se indica a continuación:

Ingrediente activo 15%

Sulfóxido de dimetilo 85%

- 30 **[0207]** El ingrediente activo se disuelve en sulfóxido de dimetilo con mezclado y calentamiento si es necesario. Esta solución puede aplicarse de forma percutánea como aplicación por vertido en animales domésticos infestados por artrópodos o, tras esterilización por filtración a través de una membrana de politetrafluoroetileno (0.22 micrómetros de tamaño de poro), por inyección parenteral, a una velocidad de aplicación desde 1.2 a 12 ml de solución por 100 kg de animal.

EJEMPLO 2J

- 35 **[0208]** Un polvo humidificable se prepara con la composición tal como se indica a continuación:

Ingrediente activo 50%

Etilan BCP 5%

Aerosil 5%

Celite PF 40%

- 40 **[0209]** El Etilan BCP es absorbido sobre el Aerosil que luego se mezcla con los otros ingredientes y asientan en un molino de martillos para dar un polvo humidificable, que se puede diluir con agua a una concentración desde 0.001 % a 2% en peso del compuesto activo y aplicado a un lugar de infestación por artrópodos, por ejemplo, larvas dípteras o nematodos de planta, por rociado, o a animales domésticos infestados por, o con riesgo de infección por artrópodos, por rociado o inmersión, o por administración oral en agua de bebida, para controlar los artrópodos.

EJEMPLO 2K

[0210] Una composición de bolo de liberación lenta se hace a partir de gránulos que contienen los siguientes componentes con porcentajes variables (similares a aquellos descritos para las composiciones previas) dependiendo de las necesidades:

- 5 Ingrediente activo
- Agente de densidad
- Agente de liberación lenta
- Ligante

10 **[0211]** Los ingredientes íntimamente mezclados se conforman en gránulos que son comprimidos a modo de bolo con una gravedad de 2 o más. Puede ser administrado oralmente a animales domésticos rumiantes para su retención en el retículo-rumen para proporcionar una liberación lenta y progresiva del compuesto activo durante un periodo de tiempo extendido para control de infestación de animales domésticos rumiantes por artrópodos.

EJEMPLO 2L

15 **[0212]** Una composición de liberación lenta en la forma de gránulos, pellets, briquetas o similares puede ser preparada con composiciones tal como siguen:

- Ingrediente activo 0.5 a 25%
- Cloruro de polivinilo 75 a 99.5%
- Ftalato de dioctilo (plastificador)

20 **[0213]** Los componentes se mezclan y son conformados con formas adecuadas por moldeado o fusión-extrusión. Estas composiciones son útiles, por ejemplo, para la adición a agua estancada o para fabricación de collares o etiquetas para las orejas para su fijación a animales domésticos para el control de plagas y liberación lenta.

EJEMPLO 2M

[0214] Un gránulo dispersable en agua se prepara con la composición tal como se indica a continuación:

- 25 Ingrediente activo 85%(máx.)
- Polivinilpirrolidone 5%
- Arcilla de attapulgita 6%
- Lauril Sulfato sodio 2%
- Glicerina 2%

30 **[0215]** Los ingredientes se mezclan como lodo con 45% de agua y serán triturados en húmedo hasta un tamaño de partícula de 4 micras, y luego secado por espray para eliminar el agua.

PROCEDIMIENTOS DE USO PESTICIDA

[0216] Se llevó a cabo el siguiente procedimiento de verificación representativo, empleando compuestos de la invención, para determinar la actividad parasiticida de compuestos de la invención.

35 **PROCEDIMIENTO A:** Procedimiento de *screening* para verificar la sistemicidad de compuestos contra Ctenocephaluros felis (Pulga del gato)

40 **[0217]** Un recipiente de test se llenó con 10 adultos de Ctenocephaluros felis. Un cilindro de cristal se cerró en un extremo con un parafilm y se dispuso sobre el recipiente. La solución compuesto de test se pipeteó con sangre bovina y se añadió al cilindro de cristal. Los Ctenocephaluros felis tratados se mantuvieron en este test de perro artificial (sangre 37°C, 40-60 % de humedad relativa; Ctenocephaluros felis 20-22°C, 40-60 % de humedad relativa) y análisis realizado 24 y 48 horas tras la aplicación. Los números de compuesto 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, 1-7, 1-8, 1-9, 1-32, 1-33, 2-33 y 2-100 dieron al menos 90% de control de Ctenocephaluros felis a una concentración de test de 5ppm o menos.

PROCEDIMIENTO B: screen para Diabrotica undecimpunctata (Gusano de la raíz del maíz del sur)

45 **[0218]** Dos días antes de la aplicación, se mojaron en agua unas semillas de maíz en condiciones calientes para provocar una germinación rápida. Un día antes de la aplicación, se transfirieron unos huevos de Diabrotica

undecimpunctata a una mitad de un papel de filtro japonés dispuesto en un placa de petri de plástico. Después, una semilla de maíz brotada se dispuso sobre una almohadilla humedecida debajo del papel de filtro. Se pipetearon cuidadosamente tres gotas de 200 microlitros de solución de compuesto sobre el huevo. El resto de la solución se dispuso en el maíz y se cerró la placa de petri. Los huevos tratados en la placa de petri se mantuvieron en una cámara climática durante 6 días. La eficacia del compuesto (porcentaje de huevos y/o larvas muertas comparadas con las de control no tratadas) se analizó 6 días después de la aplicación empleando un microscopio binocular.

PROCEDIMIENTO C: screen para Nephrotettix Cinciceps (saltamontes del arroz)

[0219] Las hojas de 12 plantas de arroz con un tallo de 8 cm se sumergieron 5 segundos en una solución acuosa de compuesto de test formulado. Tras la retirada de la solución, las plantas de arroz así tratadas se dispusieron en una placa de petri y se poblaron con aproximadamente 20 larvas (estadio L3) de Nephrotettix cinciceps. Se cerró la placa de petri y se almacenó en una cámara climática (16 horas de luz/día, 25°C, 40-60% de humedad relativa). Tras 6 días de almacenamiento, se determinó el porcentaje de mortalidad de las larvas de saltamontes.

PROCEDIMIENTO D: Procedimiento de screening para verificar la actividad de contacto contra Ctenocephaluros felis (Pulga del gato)

[0220] Unas soluciones de los compuestos de test se vertieron sobre papel de filtro, se secaron y el papel de filtro se dispuso en tubos de test y se infestaron con 10 adultos de Ctenocephaluros felis. Los Ctenocephaluros felis tratados se dispusieron en una cámara climática (26°C, 80% de HR) y se analizó el porcentaje de eficacia 24 horas y 48 horas tras aplicación comparadas con las de control no tratadas.

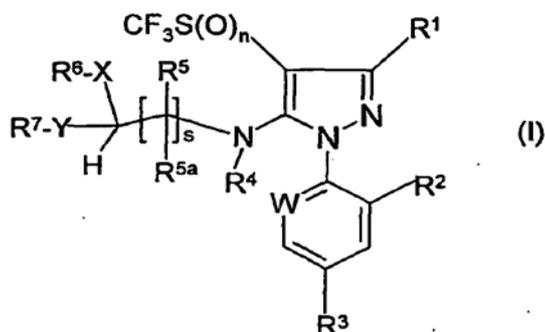
PROCEDIMIENTO E: Procedimiento de para verificar la actividad de contacto contra Rhipicephalus sanguineus (Garrapata marrón del perro)

[0221] Unas soluciones de los compuestos de test se vertieron sobre papel de filtro, se secaron y el papel de filtro se dispuso en tubos de test y se infestaron con 20-30 larvas (L1) de Rhipicephalus sanguineus y los tubos se cerraron con un clip. Los Rhipicephalus sanguineus tratados se mantuvieron en una cámara climática (25°C, 90% de HR) y se analizó el porcentaje de eficacia 24 horas y 48 horas tras aplicación comparadas con las de control no tratadas.

25

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula (I):



5 donde:

R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃, halógeno, CSNH₂ o C(=N-V)-S(O)_r-Q;

R² es halógeno;

W es N o C-halógeno;

10 R³ es CF₃, OCF₃ o sF₅;

R⁴ es H, CO₂-alquilo-(C₁-C₆), CO₂-haloalquilo-(C₁-C₆), CO₂-alqueno-(C₃-C₆), CO₂-alquino-(C₂-C₆), CO₂-(CH₂)_mR⁸, (CH₂)_qR⁸, COR⁹, (CH₂)_qR¹⁰ o SO₂R¹¹; o alquilo-(C₁-C₆).

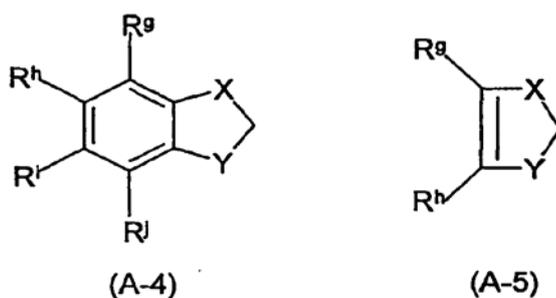
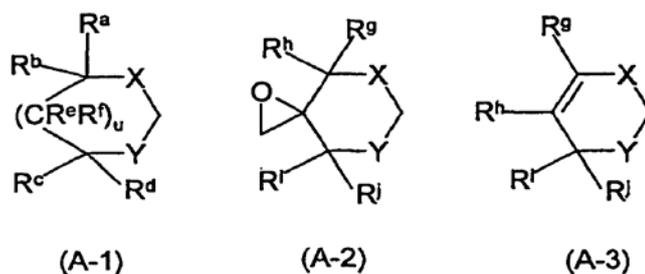
15 alqueno-(C₂-C₆), alquino-(C₂-C₆) o CO-alquilo-(C₁-C₆), estando los 4 últimos grupos mencionados no sustituidos o sustituidos por uno o varios radicales R¹²; o cicloalquilo-(C₃-C₆) no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-(C₁-C₆) y haloalquilo-(C₁-C₆);

R⁵ y R^{5a} son cada uno independientemente hidrógeno;

alquilo-(C₁-C₄) o (CH₂)_qR⁸;

R⁶ y R⁷ son cada uno independientemente alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆) o (CH₂)_qR⁸;

o R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-1), (A-2), (A-3), (A-4) o (A-5):



20 R^e, R^b, R^c, R^d, R^e y R^f se seleccionan cada uno independientemente del grupo constituido por H, halógeno, alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), R⁸ y CH₂OR⁸;

o CR^eR^f forman conjuntamente un radical C=O o C=CH₂;

R^g, R^h, R^i : y R^j se seleccionan cada uno independientemente del grupo constituido por H, halógeno y alquilo-(C₁-C₆);

X y Y son cada uno independientemente O o S(O)_i;

R^8 es fenilo no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), alcoxi-(C₁-C₆), haloalcoxi-(C₁-C₆), CN, NO₂, OH, S(O)_pR¹³ y NR¹⁴R¹⁵;

5 R^9 y R^{9a} son cada uno independientemente H, alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), cicloalquilo-(C₃-C₆), cicloalquilo-(C₃-C₆)-alquilo-(C₁-C₄), (CH₂)_qR⁸ o (CH₂)_qR¹⁰;

R^{10} es heterociclilo no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-(C₁-C₄), (C₁-C₄)-haloalquilo, alcoxi-(C₁-C₄), haloalcoxi-(C₁-C₄), NO₂, CN, CO₂-alquilo-(C₁-C₆), S(O)_pR¹³, OH y oxo;

10 R^{11} es cicloalquilo-(C₃-C₆), alqueno-(C₂-C₆), haloalqueno-(C₂-C₆), alquino-(C₂-C₆), haloalquino-(C₂-C₆), (CH₂)_qR⁸ o (CH₂)_qR¹⁰;

o es alquilo-(C₁-C₆) no sustituido o sustituido por uno o varios radicales R¹²;

15 R^{12} es halógeno, alcoxi-(C₁-C₆), haloalcoxi-(C₁-C₆), alquenoiloxi-(C₃-C₆), haloalquenoiloxi-(C₃-C₆), alquinoiloxi-(C₃-C₆), haloalquinoiloxi-(C₃-C₆), cicloalquilo-(C₃-C₇), S(O)_pR¹⁶, CN, NO₂, OH, COR¹³, NR⁹R¹⁴, NR⁹COR¹⁴, NR⁹SO₂R¹⁶, CONR⁹R¹⁴, SO₂NR⁹R¹⁴, OR⁸, OR¹⁰, ONR⁹R^{9a} o CO₂R¹³;

R^{13} es alquilo-(C₁-C₆) o haloalquilo-(C₁-C₆);

R^{14} y R^{15} son cada uno independientemente H, alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), alqueno-(C₃-C₆), haloalqueno-(C₃-C₆), alquino-(C₃-C₆), cicloalquilo-(C₃-C₆) o cicloalquilo-(C₃-C₆)-alquilo-(C₁-C₆);

20 o R^{14} y R^{15} forman junto con el átomo de nitrógeno enlazado forman un ciclo saturado de 5 o 6 cadenas que opcionalmente contiene un heteroátomo suplementario en el anillo que se selecciona del grupo formado por O, S y N, estando el anillo no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), alcoxi-(C₁-C₆) y oxo;

R^{16} es alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), alqueno-(C₃-C₆), haloalqueno-(C₃-C₆), alquino-(C₃-C₆), cicloalquilo-(C₃-C₆) o R⁸;

25 V es H, alquilo-(C₁-C₆), haloalquilo-(C₁-C₆), alqueno-(C₂-C₆), alquino-(C₂-C₆), (CH₂)_qR⁸, COR¹³, CO₂-alquilo-(C₁-C₆), S(O)_pR¹³ o S(O)_pR⁸;

Q es alquilo-(C₁-C₆) o CH₂R⁸;

s es 1, 2 o 3;

m, q y u son cada uno independientemente 0 o 1;

30 n, p, r y t son cada uno independientemente 0, 1 o 2;

y cada heterociclilo en los radicales antes mencionados es independientemente un radical heterocíclico que tiene de 3 a 7 átomos cíclicos y 1, 2 o 3 heteroátomos en el anillo seleccionados del grupo constituido por N, O y S;

o una de sus sales aceptable como pesticida.

2. Compuesto una de sus sales según la reivindicación 1 en la cual R¹ es CN.

35 3. Compuesto una de sus sales según la reivindicación 1 o 2 en la cual W es C-Cl.

4. Compuesto una de sus sales según la reivindicación 1, 2 o 3 en la cual R⁴ es alquilo-(C₁-C₃).

5. Compuesto una de sus sales según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde: R¹ es CN;

R² es Cl;

W es C-Cl;

40 R³ es CF₃;

R⁴ es H, alquino-(C₃-C₆), haloalquino-(C₃-C₆), cicloalquilo-(C₃-C₆), CO₂-(C₁-C₅)-SIRyl1 CO₂-alqueno-(C₃-C₆), CO₂-alquino-(C₃-C₆), CO₂(CH₂)_mR⁸, (CH₂)_qR⁸, COR⁹, (CH₂)_qR¹⁰ o SO₂R¹¹;

o alquilo-(d-C₆), alqueno-(C₃-C₆) o CO- alquilo-(d-C₆), estando los 3 últimos grupos mencionados no sustituidos o sustituidos por uno o varios radicales R¹², R⁵ y R^{5a} son cada uno independientemente H o alquilo-(C_i-C₃);

R⁶ y R⁷ son cada uno independientemente alquilo-(C-i-C₃);

o R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-1), donde u es 0 o 1 y R^a, R^b, R^c, R^d, R^e y R^f son cada uno de ellos H ;

5 o R⁶ y R⁷ junto con el fragmento que los conecta X-C-Y forman un anillo de fórmula (A-2) o (A-4), donde R⁹, R^h, R¹ y Rⁱ son cada uno de ellos H ;

R⁸ es fenilo no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-(Ci-C₃), haloalquilo-(d-C₃)-, alcoxi-(C-t-C₃), haloalcoxi-(Cr C₃)-, CN, NO₂, OH, S(O)_p- alquilo-(d-C 3), S (O)_p- haloalquilo-(Cr C₃) y NR¹⁴R¹⁵, donde R¹⁴ y R¹⁵ son cada uno independientemente H o alquilo-(d-C 3)-: R⁹ es H o (d-C 3)-alquilo;

10 R¹⁰ es heterociclilo no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-(Ci-C₃), haloalquilo-(C-i-C₃), alcoxi-(Ci-C 3), haloalcoxi -(d-C 3)-, NO₂, CN1CO₂ alquilo-(Ci-C₃), S (O)_p-alquilo-(C₁-C₃), OH y oxo;

R¹¹ es cicloalquilo-(C₃-C₆), alquenoilo-(C₃-C₄), haloalquenoilo-(C₃-C₄), alquinilo-(C₃-C₄), haloalquinilo-(C₃-C₄), (CH₂)_qR⁸ o (CH₂)_qR¹⁰;

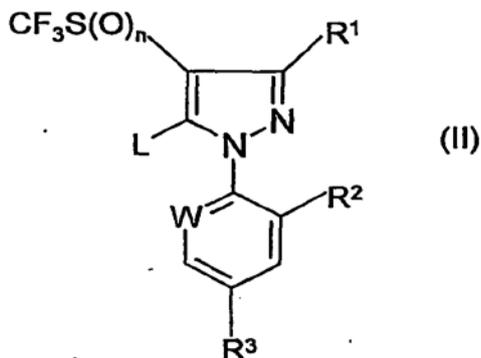
15 o es alquilo-(d-C 3) no sustituido o sustituido por uno o varios radicales R¹²;

R¹² es halógeno, alcoxi-(d-C 3), haloalcoxi -(Ci-C 3), cicloalquilo-(C₃-C₇), S(O)_pR¹⁶, CN, NO₂, OH, COR 13, NR⁹R¹⁴, OR⁸ o CO₂R¹³, donde R¹³ y R¹⁶ son cada uno independientemente alquilo -(Ci-C 3), y R⁹ y R¹⁴ son cada uno independientemente H o alquilo -(Ci-C₃);

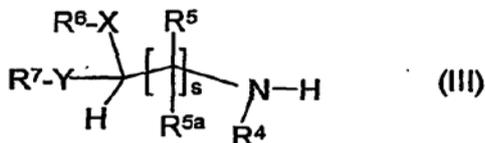
y s es 1 o 2.

20 6. Procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula (I) o de una de sus sales tal como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo dicho procedimiento:

a) donde: R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, la reacción de un compuesto de fórmula (II):



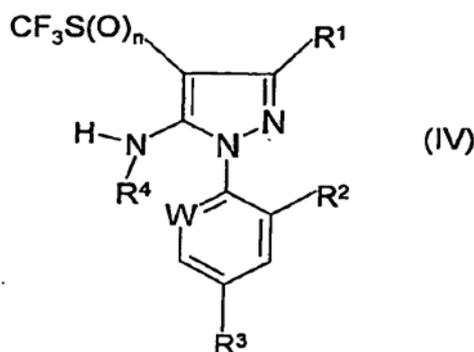
25 donde R*1 es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, L es un grupo saliente, y los otros valores son tales como se han definido más arriba, con un compuesto de fórmula (III):



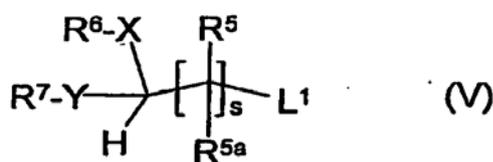
donde los diferentes valores son tal como se han definido en la reivindicación 1;

o

30 b) donde R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, la reacción de un compuesto de fórmula (IV):



donde R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, con un compuesto de fórmula (V):



5 donde L¹ es un grupo saliente, y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1;

o

c) donde R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, R⁴ es (CH₂)_qR⁸ o (CH₂)_qR¹⁰ y q es 1;

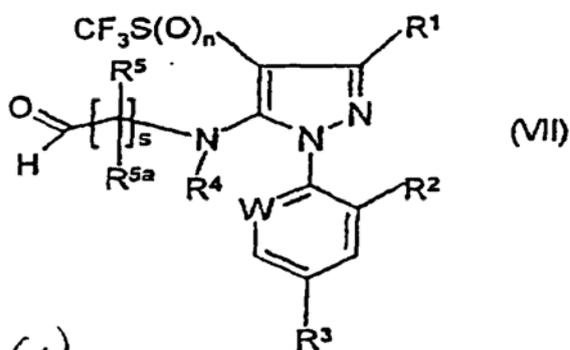
o alquilo-(C₁-C₆), alqueno-(C₂-C₆) o alquino-(C₂-C₆), estando los 3 últimos grupos mencionados no sustituidos o sustituidos por uno o varios radicales R¹²; o cicloalquilo-(C₃-C₆) no sustituido o sustituido por uno o varios radicales seleccionados del grupo constituido por halógeno, alquilo-(C₁-C₆) y haloalquilo-(C₁-C₆);

10 y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, la reacción del compuesto de fórmula (I) correspondiente en la cual R⁴ es H, con un compuesto de fórmula (VI):



donde R⁴ es tal como se ha definido en la fórmula 1 y L² es un grupo saliente;

15 o d) donde R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, X e Y son ambos O, y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, la reacción de un compuesto de fórmula (VII):



donde R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, con un compuesto de fórmula (VIII) o (IX):

20 R⁶O-H (VIII) R⁷O-H (IX)

en la cual R⁶ y R⁷ son tal como se han definido en la reivindicación 1;

o e) donde R¹ es CN1 alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, X e Y son ambos S, y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, la reacción de un compuesto de fórmula (VII) tal como se ha definido arriba, con un compuesto de fórmula (X) o (XI);



5 en la cual R⁶ y R⁷ son tal como se han definido en la reivindicación 1, en presencia de un agente de halogenación;

o f) donde R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, X e Y son ambos S, y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, la reacción de un compuesto de fórmula (VII) tal como se ha definido arriba, con un compuesto de fórmula (XII) o (XIII):



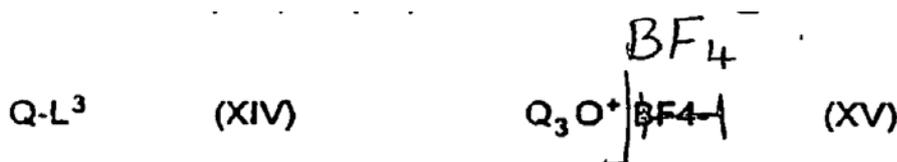
10 donde R⁶ y R⁷ son tal como se han definido en la reivindicación 1, en presencia de una trialquilfosfina;

o g) donde R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, X es O e Y es S, o X es S e Y es O, y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, la reacción de un compuesto de fórmula (VII) tal como se ha definido arriba, con cantidades equimolares de compuestos de fórmula (VIII) y (XI), o en el caso de un hemitioacetal cíclico con el compuesto de hidroxialcanetiol correspondiente, en presencia de un catalizador;

15 o h) donde R¹ es CSNH₂, y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, la reacción del compuesto de fórmula (I) correspondiente en la cual R¹ es CN, con un hidrosulfuro de metal alcalino o alcalino-térreo, o con H₂S en presencia de una base orgánica, o con el reactivo Ph₂PS₂;

20 o i) donde R¹ es CSNH₂, y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, la reacción del compuesto de fórmula (I) correspondiente en la cual R¹ es CN, con un sulfuro de bis(trialquil)sililo en presencia de una base;

o j) donde R¹ es C(=N-H)-S-Q, y Q y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, la reacción del compuesto de fórmula (I) correspondiente en la cual R¹ es CSNH₂ con un agente de alquilación de fórmula (XIV) o (XV):



25 donde Q es tal como se ha definido en la fórmula 1 y L₃ es un grupo saliente;

o k) donde R¹ es C(=N-V)-S-Q, V es tal como se ha definido en la fórmula 1 excluyendo el H, y Q y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, la alquilación, la acilación o la sulfonilación del compuesto de fórmula (I) correspondiente en la cual R¹ es C(=NH)-S-Q, con un compuesto de fórmula (XVI):



30 donde V es tal como se ha definido en la fórmula 1 excluyendo el H, y L₄ es un grupo saliente;

o l) donde R¹ es CN, alquilo-(C₁-C₆), CF₃ o halógeno, n o t es 1 o 2 y los otros valores son tales como se han definido en la reivindicación 1, la oxidación del compuesto correspondiente en el que n o t es 0 o 1;

y m) si se desea, la conversión del compuesto resultante de fórmula (I) en una de sus sales aceptable como pesticida.

35 7. Compuesto pesticida que comprende un compuesto de fórmula (I) o una de sus sales aceptable como pesticida tal como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en asociación con un diluyente o un soporte y/o un agente tensoactivo aceptable para pesticidas.

- 8.** Utilización de un compuesto de fórmula (I) o de una de sus sales según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o de una composición según la reivindicación 7, para la preparación de un medicamento veterinario.
- 9.** Utilización de un compuesto de fórmula (I) o de una de sus sales según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o de una composición según la reivindicación 7, en la preparación de un medicamento para el control de plagas.
- 5 **10.** Procedimiento de control de plagas en un lugar que comprende la aplicación en el lugar de una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula (I) o de una de sus sales tal como se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o de una composición según la reivindicación 7, donde el lugar es la propia plaga, el suelo, un producto almacenado, un producto doméstico, una planta cultivada, una semilla de una planta cultivada, una propiedad o zona del entorno general.
- 10 **11.** Compuesto de fórmula (I) o de una de sus sales según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o una composición según la reivindicación 7, para su utilización en el control de plagas.