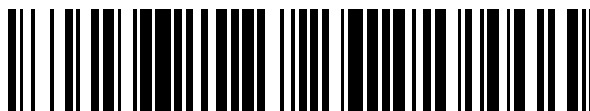


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 305**

51 Int. Cl.:
A01N 43/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06756816 .2**
96 Fecha de presentación: **31.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1889540**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.02.2008**

54 Título: **AGENTE DE CONTROL DE PLAGAS.**

30 Prioridad:
01.06.2005 JP 2005161019

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.02.2012

73 Titular/es:
**MEIJI SEIKA PHARMA Co., LTD.
4-16, KYOBASHI 2-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8002, JP y
THE KITASATO INSTITUTE**

72 Inventor/es:
**GOTO, Kimihiko;
HORIKOSHI, Ryo;
TSUCHIDA, Mariko;
OYAMA, Kazuhiko;
OMURA, Satoshi;
TOMODA, Hiroshi y
SUNAZUKA, Toshiaki**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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).

ES 2 375 305 T3

DESCRIPCIÓN

Agente de control de plagas

5 ANTECEDENTES DEL INVENTO

Campo del invento

El presente invento se refiere a una composición para el empleo como agente para el control de plagas que comprende un derivado de piriropeno como ingrediente activo.

Arte anterior

El piriropeno A tiene actividad inhibidora contra ACAT (acil-CoA: colesterol aciltransferasa) y está prevista su aplicación, por ejemplo, al tratamiento de enfermedades inducidas por acumulación de colesterol, como se describe en la patente japonesa nº 2993767 (Publicación de patente japonesa abierta al público nº 360895/1992) y Journal of Antibiotics (1993, 46(7), 1168-9).

Otros análogos y derivados de piriropeno y su actividad inhibidora de ACAT se describen en Journal of Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan (1998), Vol. 56, nº 6, págs. 478-488, WO 94/09417

Publicación de patente japonesa abierta al público nº 184158/1994, Publicación de patente japonesa abierta al público nº 239385/1996, Publicación de patente japonesa abierta al público nº 259569/1996, Publicación de patente japonesa abierta al público nº 269062/1996, Publicación de patente japonesa abierta al público nº 269063/1996, Publicación de patente japonesa abierta al público nº 269064/1996, Publicación de patente japonesa abierta al público nº 269065/1996, patente japonesa abierta al público No. 269066/1996, Publicación de patente japonesa abierta al público nº 291164/1996, y Journal of Antibiotics (1997), 50(3), 229-36.

Además, Applied and Environmental Microbiology (1995), 61(12), 4429-35 describe que el piriropeno A tiene actividad insecticida contra larvas de Helicoverpa zea. Además la WO 2004/060065 describe que el piriropeno A tiene actividad insecticida contra larvas de Plutella xylostella L larvae y Tenebrio molitor L. Sin embargo en estos documentos no existe descripción específica sobre la actividad insecticida del piriropeno A contra otras plagas.

Además, ninguno de los documentos anteriores describe actividad insecticida de análogos de piriropeno y derivados.

Hasta ahora se han expuesto muchos compuestos con actividad insecticida y se han utilizado como agentes para el control de plagas. Sin embargo, la presencia de especies de insectos, que son resistentes a o que pueden controlarse difícilmente con estos compuestos, ha planteado un problema. Por consiguiente se ha deseado todavía el desarrollo de un nuevo agente de control de plagas con excelente actividad insecticida.

RESUMEN DEL INVENTO

Los presentes inventores han descubierto que los nuevos derivados de piriropeno representados por la fórmula (Ib) tienen actividad insecticida significativa.

El presente invento se ha realizado en base a estos hallazgos.

Así pues, un objeto del presente invento es proporcionar una composición útil como un agente de control de plagas que comprende un derivado de piriropeno que tiene significativa actividad insecticida como ingrediente activo y puede exhibir de forma fidedigna el efecto contemplado y puede ser utilizado con seguridad. Otro objeto del presente invento es proporcionar un agente para el control de plagas de hemípteros que comprende derivados de piriropeno A como ingrediente activo y puede exhibir de forma fidedigna el efecto contemplado y puede utilizarse con seguridad. Otro objeto del presente invento es proporcionar un nuevo derivados de piriropeno con significativa actividad insecticida.

El derivado de piriropeno de conformidad con el presente invento comprende un compuesto representado por la fórmula (Ib) de conformidad con la reivindicación 1 o una sal respectiva agrícolamente y hortícolamente aceptable; en donde

Het₁ representa 3-piridilo,

R₁ representa hidroxilo,

R₂ y R₃ representan ciclopropilcarboniloxilo, y

R₄ representa hidroxilo, ciclopropilcarboniloxilo o 2-cianobenzoiloxilo.

Los derivados de piriropeno representados por la fórmula (Ib) de conformidad con el presente invento tienen excelente efecto de control contra plagas agrícolas y hortícolas, plagas sanitarias, parásitos de animales, plagas de grano almacenado, plagas de prendas de vestir y plagas de casas y una composición que comprenda los derivados de piriropeno como ingrediente activo puede utilizarse ventajosamente como un nuevo agente para el control de plagas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

Compuestos de fórmula (Ib) o sus sales agrícolamente y hortícolamente aceptables.

Los compuestos de fórmula (Ib) son nuevos derivados de piriropeno. En particular tienen significativa actividad insecticida.

De conformidad con una modalidad preferida del presente invento se proporciona una composición para uso como un agente de control de plagas que comprende un compuesto representado por la fórmula (Ib) o un sal respectiva agrícolamente y hortícolamente aceptable como un ingrediente activo y un vehículo agrícolamente y hortícolamente aceptable.

Sales agrícolamente y hortícolamente aceptables en los compuestos de fórmula (Ib) incluyen, por ejemplo, sales de adición de ácido, tales como clorhidratos, nitratos, sulfatos, fosfatos o acetatos.

Ejemplos específicos de los compuestos representados por la fórmula (Ib) incluyen compuestos mostrados en las Tabla 2 o 3 que siguen.

Tabla 1

Ejemplo comparativo	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
102	OH	OH	OH	OH	3-piridilo

Tabla 2

Compuesto No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
218	OH	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO-c-C ₃ H ₅	OCO-c-C ₃ H ₅	3-piridilo

Tabla 3

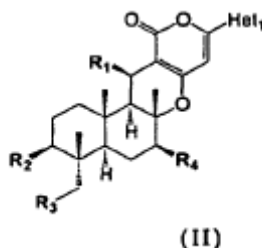
Compuesto No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Het ₁
261	OH	OCO-C-C ₃ H ₅	OCO-C-C ₃ H ₅	OH	3-piridilo

Proceso de producción

Los compuestos de conformidad con el presente invento pueden prepararse mezclando el compuesto representado por la fórmula (Ib) como ingrediente activo con un vehículo agrícolamente y hortícolamente aceptable. El compuesto representado por la fórmula (Ib) de conformidad con el presente invento puede producirse de conformidad con el procedimiento siguiente.

Entre los compuestos de conformidad con el presente invento los compuestos representados por la fórmula (II) pueden sintetizarse con el método descrito en Publicación de patente japonesa abierta al público n° 259569/1996, Publicación de patente japonesa abierta al público n° 269062/1996, Publicación de patente japonesa abierta al público n° 269065/1996, o Journal of Antibiotics (1997), 50(3), págs. 229-36. Cuando se utiliza piriropeno A como el material de partida puede utilizarse como dicho material de partida piriropeno A, producido con el método descrito en Journal of Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan (1998), Vol. 56, No. 6, págs. 478-488 o WO 94/09417.

Fórmula Química 4



en donde Het₁ representa 3-piridilo,
R₁ representa hidroxilo, y
R₂, R₃ y R₄ son como se ha definido en la fórmula (Ib).

5 Uso

Especies de insectos contra los que los derivados de piripiropeno de fórmula (Ib) de conformidad con el presente invento tienen efecto de control incluyen plagas de lepidópteros, por ejemplo, *Spodoptera litura*, *Mamestra brassicae*, *Pseudaletia separata*, oruga verde, *Plutella xylostella*, *Spodoptera exigua*, *Chilo suppressalis*, *Cnaphalocrocis medinalis*, Tortricidae, Carposinidae, Lyonetiidae, Lymantriidae, plagas pertenecientes al género *Agrotis* spp., plagas plagas pertenecientes al género *Helicoverpa* spp., y plagas plagas pertenecientes al género *Heilothis* spp.; plagas de hemipteros, por ejemplo, *Aphidoldea* incluyendo Aphididae, Adelgidae y Phylloxeridae tal como *Myzus persicae*, *Aphis - gossypii*, *Aphis fabae*, *Aphis maidis* (áfidos de la hoja de maíz), *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Aphis craccivora*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphum avenae*, *Metopolophium dirhodum*, *Rhopalosiphum padi*, *Schizaphis graminum*, *Brevicoryne brassicae*, *Lipaphis erysimi*, *Aphis citricola*, *Rosy áfido de la manzana*, *Eriosoma lanigerum*, *Toxoptera aurantii*, y *Toxoptera citricidus*; *Deltoccephalidae* tal como *Nephotettix cincticeps*, *Delphacidae* tal como *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, y *Sogatella furcifera*; *Pentatomidae* tal como *Eysarcoris ventralis*, *Nezara viridula*, y *Trigonotylus coelestialium*; *Aleyrodidae* tal como *Bemisia argentifolii*, *Bemisia tabaci*, y *Trialeurodes vaporariorum*; *Diaspididae*, *Margarodidae*, *Ortheziidae*, *Acleridae*, *Dactylopiidae*, *Kerridae*, *Pseudococcidae*, *Coccidae*, *Eriococcidae*, *Asterolecaniidae*, *Beesonidae*, *Lecanodiaspididae*, o *Cerococcidae*, tal como *Pseudococcus comstocki* y *Planococcus citri* Risso; plagas de coleópteros, por ejemplo, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Callosobruchus chinenensis*, *Tenebrio molitor*, *Diabrotica virgifera virgifera*, *Diabrotica undecimpunctata howardi*, *Anomala cuprea*, *Anomala rufocuprea*, *Phyllotreta striolata*, *Aulacophora femoralis*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Oulema oryzae*, *Carposinidae*, y *Cerambycidae*; Ácaros, por ejemplo, *Tetranychus urticae*, *Tetranychus kanzawai*, y *Panonychus citri*; Hymenopteran plagas, por ejemplo, *Tenthredinidae*; Orthopteran plagas, por ejemplo, *Acrididae*; plagas de dípteros, por ejemplo, *Muscidae* y *Agromyzidae*; plagas de tisanópteros, por ejemplo, *Thrips palmi* y *Frankliniella occidentalis*; Nemátodos parasíticos de plantas, por ejemplo, *Meloidogyne hapla*, *Pratylenchus* spp., *Aphelenchoides besseyi* y *Bursaphelenchus xylophilus*; y parásitos de animales, por ejemplo, *Siphonaptera*, *Anoplura*, ácaros tal como *Boophilus microplus*, *Haemaphysalis longicornis*, *Rhipicephalus sanguineus*, y *Scaroptes scabiei*. Se prefieren plagas de hemípteros.

La composición de conformidad con el presente invento puede formularse de conformidad con cualquier formulación apropiada, tal como concentrados emulsificables, formulaciones líquidas, suspensión, polvo humectable, fluidos, polvo, gránulos, tabletas, soluciones oleosas, aerosoles o agentes formadores de humo utilizando vehículos apropiados agrícola y hortícola aceptables. Así pues, el vehículo incluye vehículos sólidos, vehículos líquidos, vehículos gaseoso, tensioactivos, dispersantes y/u otros adyuvantes para formulaciones y similares.

Vehículos sólidos aquí utilizables incluyen, por ejemplo, talco, bentonita, arcilla, caolín, tierra de diatomeas, vermiculita, negro de humo blanco y carbonato cálcico.

Ejemplos de vehículos líquidos incluyen: alcoholes, tal como metanol, n-hexanol y etilenglicol; cetonas, tal como acetona, metil etil cetona, y ciclohexanona; hidrocarburos alifáticos tal como n-hexano, querosina y queroseno; hidrocarburos aromáticos, tal como tolueno, xileno, y metilnaftaleno; éteres, tal como éter dietílico, dioxano y tetrahidrofurano; ésteres tal como acetato de etilo; nitrilos, tal como acetónitrilo e isobutironitrilo; amidas de ácido, tal como dimetilformamida y dimetilacetamida; aceites vegetales, tales como aceite de soja y aceite de semilla de algodón; sulfóxido de dimetilo; y agua.

Vehículos gaseosos incluyen, por ejemplo, LPG, aire, nitrógeno, dióxido de carbono y dimetil éter.

Tensioactivos o dispersantes utilizables, por ejemplo, para emulsificación, dispersión o esparcimiento incluyen, por ejemplo, ésteres alquilsulfónicos, sales de ácido alquil(aril)sulfónico, alquil(aril) éteres de polioxialquilenos, ésteres de alcohol polihídrico, y sales de ácido lignin sulfónico.

Adyuvantes utilizables para mejorar las propiedades de las formulaciones incluyen, por ejemplo, carboximetilcelulosa, goma arábiga, polietilenglicol y estearato de calcio.

Los vehículos, tensioactivos, dispersantes y adyuvantes anteriores pueden utilizarse solos o en combinación según las necesidades.

El contenido del ingrediente activo en la formulación no está particularmente limitado. Sin embargo, en general, el contenido del ingrediente activo es de 1 a 75% en peso para concentrados emulsificables, 0,3 a 25% en peso para polvo, 1 a 90% en peso para polvo humectable y 0,5 a 10% en peso para gránulos.

El compuesto representado por la fórmula (Ib), o una sal respectiva agrícola y hortícola aceptable y las formulaciones anteriores que las comprenden pueden aplicarse tal cual, o después de dilución, a las plantas o al terreno.

De conformidad con otro aspecto del presente invento se proporciona un método para controlar una plaga, que comprende aplicar una cantidad efectiva de un compuesto representado por la fórmula (Ib) o una sal respectiva agrícola y hortícola aceptable a una planta o terreno. Los métodos preferidos utilizables para aplicar el compuesto o formulación a plantas o terreno incluyen tratamiento de esparcimiento, tratamiento del terreno, tratamiento de la superficie y tratamiento de fumigación.

Los tratamientos de esparcimiento incluyen, por ejemplo, aplicación de esparcimiento, rociado, nebulizado, atomizado, granular, y aplicación de anegado. Los tratamientos del terreno incluyen, por ejemplo, ducha de afusión y mezcla del terreno. Ejemplos de tratamientos superficiales incluyen, por ejemplo, recubrimiento, recubrimiento de polvo y cubrición. Los tratamientos de fumigación incluyen, por ejemplo, cubrición del terreno con una película de polietileno después de inyección del terreno. Así pues, el método de control de conformidad con el presente invento comprende un método en donde el compuesto representado por la fórmula (Ib) o una formulación que lo comprende se aplica mediante fumigación en un espacio sellado.

La composición de conformidad con el presente invento puede utilizarse como una mezcla o en una combinación con, por ejemplo, otros insecticidas, fungicidas, miticidas, herbicidas, agentes reguladores del crecimiento de plantas o fertilizantes. Agentes que pueden mezclarse o utilizarse en combinación incluyen los descritos, por ejemplo en The Pesticide Manual, 13ª edición, publicado por The British Crop Protection Council; y SHIBUYA INDEX, la 10ª edición, 2005, publicado por SHIBUYA INDEX RESEARCH GROUP. Mas concretamente los insecticidas aquí utilizables incluyen, por ejemplo compuestos de éster de organofosfato tales como acefato, diclorvos, EPN, fenitrothion, fenamifos, protiofos, profenofos, piraclofos, clorpirifosmetil, y diazinon; compuestos de carbamato tales como metomil, tiodicarb, aldicarb, oxamil, propoxur, carbaril, fenobucarb, etiofencarb, fenotiocarb, pirimicarb, carbofuran, y benfuracarb; derivados de nereistoxin tal como cartap y thiociclam; compuestos de organocloro tales como dicofol y tetradifon; compuestos piretroides tales como permetrin, teflutrin, cipermetrin, deltametrin, cihalotrin, fenvalerato, fluvalinato, etofenprox, y silafluofen; compuestos de benzoilurea tales como diflubenzuron, teflubenzuron, flufenoxuron, y clorfluazuron; compuestos hormonales juveniles tales como metopreno; y compuestos hormonales de muda de plumas tal como cromafenozide. Otros compuestos aquí utilizables incluyen buprofezin, hexitiazox, amitraz, clordimeform, piridaben, fenpiroximate, pirimidifen, tebufenpirad, fluacripirim, acequinocil, ciflumetofen, flubendiamida, etiprole, fipronil, etoxazol, imidacloprid, clotianidín, pimetozina, bifenazato, espiroclorfen, espiromesifen, flonicamid, clorfenapir, piriproxifeno, indoxacarb, piridalil, o espinosad, avermectin, milbemicin, compuestos organometálicos, compuestos dinitro, compuestos organosulfurados, compuestos de urea, compuestos de triacina, compuestos de hidracina.

La composición de conformidad con el presente invento puede utilizarse también como una mezcla o en una combinación con pesticidas microbianos tales como formulaciones de BT y agentes virales entomopatogénicos.

Fungicidas aquí utilizables incluyen, por ejemplo, compuestos de estrobilurinas tales como azoxistrobin, kresoxim-metil, y trifloxistrobin; compuestos de anilino pirimidina tal como mepanipirim, pirimetanil, y ciprodinil; compuestos de azol tal como triadimefon, bitertanol; triflumizol, etaconazol, propiconazol, penconazol, flusilazol, miclobutanil, ciproconazol, tebuconazol, hexaconazol, procloraz, y simeconazol; compuestos de quinoxalina tal como quinometionato; ditiocarbamato compuestos tales como maneb, zineb, mancozeb, policarbamato, y propineb; compuestos de fenilcarbamato tales como dietofencarb; compuestos de organocloro tales como clorotalonil y quintozeno; compuestos de benzimidazol tales como benomil, thiofanato-metil, y carbendazol; compuestos de fenilamida tales como metalaxil, oxadixil, ofurace, benalaxil, furalaxil, y ciprofuram; compuestos de ácido sulfénico tales como diclofluanid; compuestos de cobre tales como hidróxido de cobre y oxina-cobre; compuestos de isoxazol tales como hidroxisoxazol; compuestos de organofósforo tales como fosetil-aluminio y tolclofos-metil; compuestos de N-halogenotioalquilo tales como captan, captafol, y folpet; compuestos de dicarboxiimida tales como procimidona, iprodiona, y vinclozolin; compuestos de benzanilida tales como flutolanil y mepronil; compuestos de morfolina tales como fenpropimorf y dimetomorf; compuestos de organoestaño tales como hidróxido de trifenilestaño, y acetato de trifenilestaño; y compuestos de cianopirrol tales como fludioxonil y fenpiclonil. Otros compuestos aquí utilizables incluyen ftalida, fluazinam, cimoxanil, triforina, pirifenox, fenarimol, fenpropidin, pencicuron, ciazofamid, iprovalicarb, and bentiavalicarb-isopropil y similares.

De conformidad con todavía otro aspecto del presente invento se proporciona el uso de un compuesto representado por la fórmula (Ib) o una sal respectiva agrícola y hortícola aceptable como agente de control de plagas.

EJEMPLOS

La ilustración del presente invento se amplía mediante los ejemplos que siguen que no deben entenderse como una limitación del invento. Los números de compuesto corresponden a los números de compuesto de las Tablas 1 a 3.

Ejemplo 1: Síntesis del compuesto 218

El compuesto 102 (30 mg) sintetizado con el método descrito en la publicación de patente japonesa abierta al público nº 259569/1996 y ácido ciclopropanocarboxílico (112 mg) se disolvió en N,N-dimetilformamida anhidra (2 ml) y se adicionó a la solución clorhidrato de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (76 mg) y 4-(dimetilamino)piridina (32 mg). Se agitó la solución de reacción a temperatura ambiente durante 68 horas y luego se vertió en agua,

seguido de extracción con acetato de etilo. Se lavó la fase de acetato de etilo con salmuera saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se separó el disolvente mediante evaporación bajo presión reducida para dar un producto crudo del compuesto 218. El producto crudo se purificó mediante cromatografía de capa fina preparativa (Gel de sílice Merck 60 F₂₅₄ 0,5 mm, acetona : hexano = 1 : 1) para dar el compuesto 218 (33 mg).

Datos espectrométricos de masa (FAB⁺): 662(M+H)⁺

Ejemplo 2: Síntesis del compuesto 261

Se disolvió el compuesto 218 (1,07 g) preparado en el ejemplo 1 en una solución de metanol acuosa al 80%. Se adicionó a la solución 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undeca-7-eno (271 mg) y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 24,5 horas. Se adicionó la mezcla reaccional con ácido acético para enfriar la reacción y se separó el disolvente mediante evaporación bajo presión reducida. Se adicionó agua al cristal precipitado, seguido de extracción con cloroformo. Se lavó la fase de cloroformo con salmuera saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se separó el disolvente mediante evaporación bajo presión reducida para dar un producto crudo del compuesto 261. Se purificó el producto crudo mediante cromatografía sobre gel de sílice (Mega Bond Elut (Varian), acetona:hexano = 1:1) para dar el compuesto 261 (233 mg).

Datos espectrométricos de masa (ESI⁺: 594 (M+H)⁺

Ejemplo 3: Síntesis del compuesto 269

Se disolvió el compuesto 261 (20 mg) preparado en el ejemplo 2 y ácido 2-cianobenzoico (30 mg) en N,N-dimetilformamida anhidra (1 ml), y se adicionó a la solución clorhidrato de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (26 mg) y 4-(dimetilamino)piridina (4 mg). Se agitó la solución de reacción a temperatura ambiente durante 12 horas y se adicionó la solución de reacción a agua, seguido de extracción con acetato de etilo. Se lavó la fase de acetato de etilo con salmuera saturada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. Se separó el disolvente mediante evaporación bajo presión reducida para dar un producto crudo del compuesto 269. El producto crudo se purificó mediante cromatografía de capa fina preparativa (Gel de sílice Merck 60 F₂₅₄ 0,5 mm, acetona: hexano = 1:1) para dar el compuesto 269 (18 mg).

Datos espectrométricos de masa (ESI⁺: 723 (M+H)⁺

Tabla 4

Compuesto No.	¹ H-NMR δ(ppm)
218	0.83-1.12 (12H, m), 0.91 (3H, s), 1.26 (1H, s), 1.33-1.41 (1H, m), 1.45 (3H, s), 1.52-1.69 (6H, m), 1.71 (3H, s), 1.81-1.93 (2H, m), 2.14-2.18 (1H, m), 2.92 (1H, m), 3.72 (1H, d, J = 11.9 Hz), 3.82 (1H, d, J = 11.9 Hz), 4.80 (1H, dd, J = 4.9, 11.4 Hz), 4.99-5.04 (2H, m), 6.46 (1H, s), 7.41 (1H, dd, J = 4.9, 8.3 Hz), 8.10 (1H, dt, J = 1.7, 8.3 Hz), 8.69 (1H, dd, J = 1.5, 4.9 Hz), 9.01 (1H, d, J = 1.4 Hz)

Tabla 5

Compuesto No.	¹ H-NMR δ(ppm)
261	0.85-1.08 (8H, m), 0.92 (3H, s), 1.26 (1H, s), 1.30-1.40 (1H, m), 1.42 (3H, s), 1.45-1.63 (5H, m), 1.67 (3H, s), 1.81-1.92 (2H, m), 2.14-2.25 (2H, m), 2.88 (1H, d, J = 1.4 Hz), 3.75 (1H, d, J = 11.9 Hz), 3.86 (1H, d, J = 11.6 Hz), 3.78-3.82 (1H, m), 4.82 (1H, dd, J = 5.1, 11.4 Hz), 5.00 (1H, m), 6.52 (1H, s), 7.42 (1H, dd, J = 4.9, 8.0 Hz), 8.11 (1H, dt, J = 1.7, 8.0 Hz), 8.69 (1H, dd, J = 1.5, 4.9 Hz), 9.01 (1H, d, J = 1.9 Hz)

Tabla 6

Compuesto No.	¹ H-NMR δ(ppm)
269	0.85-1.11 (8H, m), 0.93 (3H, s), 1.26 (1H, s), 1.39-1.47 (1H, m), 1.50 (3H, s), 1.55-1.68 (5H, m), 1.87 (3H, s), 1.83-2.02 (2H, m), 2.17-2.22 (1H, m), 2.96 (1H, s), 3.79 (1H, d, J = 12.2 Hz), 3.83 (1H, d, J = 12.1 Hz), 4.85 (1H, dd, J = 4.9, 11.5 Hz), 5.04 (1H, m), 5.38 (1H, dd, J = 5.12, 11.6 Hz), 6.46 (1H, s), 7.38 (1H, dd, J = 4.8, 8.2 Hz), 7.69-7.80 (2H, m), 7.87 (1H, m), 8.08 (1H, dt, J = 2.2, 8.0 Hz), 8.22 (1H, dd, J = 1.7, 7.5 Hz), 8.67 (1H, dd, J = 1.5, 4.9 Hz), 8.98 (1H, d, J = 2.4 Hz)

Ejemplo de prueba 1: Efecto pesticida contra Myzus persicae

Entre los compuestos de fórmula (Ib) producidos con el método convencional descrito antes se probaron frente al efecto pesticida los compuestos mostrados en las Tablas 2 o 3.

Se cortó de un repollo desarrollado en un tiesto un disco de hoja con un diámetro de 2,8 cmφ y se dispuso en un cuenco de 5,0 cm. Se liberaron cuatro áfidos adultos de Myzus persicae en el cuenco. Un día después de la

liberación de los áfidos adultos se extrajeron los áfidos adultos. El número de larvas en el primer estadio nacidas en el disco de hoja se ajustó a 10, y la solución de prueba, que se había ajustado a una concentración de 20 ppm con la adición de una solución de acetona acuosa al 50% (0,05% de Tween 20 se adicionó) se roció sobre el disco de hoja de repollo. Luego se secó al aire el disco de hoja de repollo. A continuación se tapó el cuenco y se dejó reposar en un recinto de temperatura controlada (periodo de luz 16 horas - periodo de oscuridad 8 horas) (25°C). Tres días después de la iniciación del reposo del cuenco se observaron las larvas respecto de supervivencia o muerte, y se calculó el ratio de muertes de larvas mediante la ecuación siguiente

$$\text{Ratio de muertes (\%)} = \left\{ \frac{\text{número de larvas muertas}}{\text{número de larvas supervivientes} + \text{número de larvas muertas}} \right\} \times 100.$$

Como resultado se encontró que el ratio de muertes no fue inferior al 80% para los compuestos núms. 218 y piripiropeno A.

Ejemplo de prueba 2: Efecto pesticida contra Myzus persicae

Entre los compuestos de fórmula (Ib) producidos con el método convencional descrito antes se probaron frente al efecto pesticida los compuestos mostrados en las Tablas 2 o 3.

Se cortó de un repollo desarrollado en un tiesto un disco de hoja con un diámetro de 2,8 cmφ y se dispuso en un cuenco de 5,0 cm. Se liberaron cuatro áfidos adultos de Myzus persicae en el cuenco. Un día después de la liberación de los áfidos adultos se extrajeron los áfidos adultos. El número de larvas en el primer estadio nacidas en

el disco de hoja se ajustó a 10, y la solución de prueba, que se había ajustado a una concentración de 0,156 ppm con la adición de una solución de acetona acuosa al 50% (se adicionó 0,05% de Tween 20) se roció sobre el disco de hoja de repollo. Luego se secó al aire el disco de hoja de repollo. A continuación se tapó el cuenco y se dejó reposar en un recinto de temperatura controlada (periodo de luz 16 horas - periodo de oscuridad 8 horas) (25°C). Tres días después de la iniciación del reposo del cuenco se observaron las larvas respecto de supervivencia o muerte, y se calculó el ratio de muertes de larvas de igual modo que en el Ejemplo de Prueba 1.

Como resultado se encontró que el ratio de muertes no fue inferior al 80% para los compuestos núms. 218 y 261.

Ejemplo de prueba 3: Efecto pesticida contra Plutella xylostella

Un disco de hoja de repollo con un diámetro de 5 cm se dispuso en una copa de plástico. Los compuestos, que se habían diluido hasta una concentración predeterminada con la adición de una solución de acetona acuosa al 50% (se adicionó Tween 20, al 0,005%), se rociaron sobre el disco de hoja de repollo por medio de una pistola pulverizadora y luego se secó al aire el disco de hoja de repollo. Se liberaron en la copa cinco larvas en el segundo estadio de Plutella xylostella. Luego se tapó la copa y las larvas se criaron en el recinto de temperatura controlada (25°C). Tres días después del tratamiento se observaron las larvas respecto de supervivencia o muerte y se calculó el ratio de muerte de las larvas de igual modo que en el Ejemplo de Prueba 1.

Como resultado se encontró que el ratio de muertes no fue inferior al 80% para los compuestos núms. 218 a una concentración de 500 ppm.

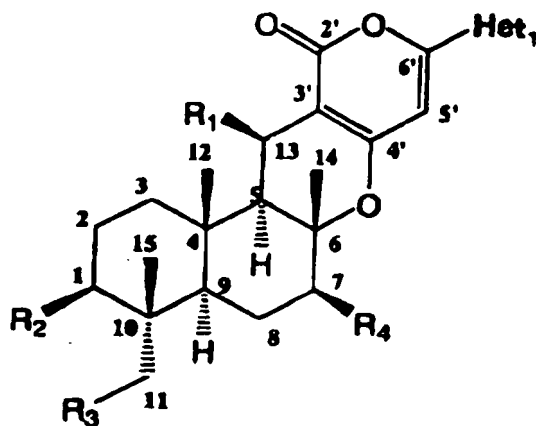
Ejemplo de prueba 4: Efecto pesticida contra Trigonotylus caelestialium

Se sumergió un semillero de trigo durante 30 segundos en una solución en la que se había diluido cada compuesto de prueba hasta una concentración predeterminada mediante la adición de una solución de acetona acuosa al 50% (se adicionó Tween 20, al 0,05%). El semillero de trigo se secó al aire y luego se dispuso en un cilindro de vidrio. Luego se liberaron en el cilindro de vidrio dos larvas en el segundo estadio de Trigonotylus caelestialium. Durante la prueba el semillero de trigo recibió un suministro de agua desde el fondo del cilindro de vidrio. Tres días después del tratamiento se observó la supervivencia o muerte de las larvas y se calculó el ratio de muertes de las larvas de igual modo que en el Ejemplo de Prueba 1.

Como resultado se encontró que el ratio de muertes no fue inferior al 80% para los compuestos núms. 218 y 261 a una concentración de 100 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto representado por la fórmula (Ib) o una sal respectiva agrícolamente y hortícolamente aceptable:



(I b)

en donde

Het₁ representa 3-piridilo,

R₁ representa hidroxilo,

R₂ y R₃ representan ciclopropilcarboniloxilo, y

R₄ representa hidroxilo, ciclopropilcarboniloxilo o 2-cianobenzoiloxilo.

2. Una composición para uso como un agente para el control de plagas, que comprende el compuesto de conformidad con la reivindicación 1, o una sal respectiva agrícolamente y hortícolamente aceptable como ingrediente activo y un vehículo agrícolamente y hortícolamente aceptable.

3. Un método para controlar una plaga, que comprende aplicar una cantidad efectiva de un compuesto representado por la fórmula (Ib) de conformidad con la reivindicación 1 o una sal respectiva agrícolamente y hortícolamente aceptable a una planta o terreno.

4. El método de conformidad con la reivindicación 3, en donde la plaga es una plaga de hemípteros.

5. Uso no terapéutico de un compuesto representado por la fórmula (Ib) de conformidad con la reivindicación 1 o una sal respectiva agrícolamente y hortícolamente aceptable como un control de plagas.

6. Uso de conformidad con la reivindicación 5, en donde la plaga es una plaga de hemípteros.

7. Uso de un compuesto representado por la fórmula (Ib) de conformidad con la reivindicación 1 o una sal respectiva agrícolamente y hortícolamente aceptable en la fabricación de un agente de control de plagas.

8. Uso de conformidad con la reivindicación 7, en donde la plaga es una plaga de hemípteros.