

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 265**

51 Int. Cl.:
C07D 471/06 (2006.01)
A01N 43/90 (2006.01)
C07D 471/06 (2006.01)
C07D 249/00 (2006.01)
C07D 221/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02710434 .8**
96 Fecha de presentación: **31.01.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1364951**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2003**

54 Título: **Derivados de triazoquinolona como agentes para el control de plagas**

30 Prioridad:
31.01.2001 JP 2001022668

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.09.2012

73 Titular/es:
**MEIJI SEIKA KAISHA LTD.
4-16, KYOBASHI 2-CHOME
CHUO-KU, TOKYO 104-8002, JP**

72 Inventor/es:
**OYAMA, Kazuhiko;
TERAOKA, Takeshi y
YAMAMOTO, Kazumi**

74 Agente/Representante:
Arias Sanz, Juan

ES 2 387 265 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 triazoquinolona como agentes para el control de plagas

[Antecedentes de la invención]**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a un derivado de triazoquinolona novedoso, un procedimiento para producir el mismo y un agente de control de organismos nocivos que comprende dicho derivado como un ingrediente activo.

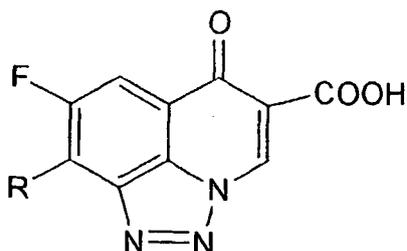
Técnica anterior

- 10 Se han notificado hasta ahora muchos agentes de control de organismos nocivos. Sin embargo, el número de agentes de control de organismos nocivos, que no tienen propiedades satisfactorias como agentes de control, entre estos agentes de control de organismos nocivos no es pequeño, por ejemplo, debido a sus desventajas que incluyen la eficacia insuficiente y la seguridad insatisfactoria frente a organismos, distintos de los organismos nocivos, tales como seres humanos y animales.

De acuerdo con ello, se han deseado productos químicos que tengan efecto control satisfactorio frente a organismos dañinos y se puedan usar con seguridad.

- 15 Por otra parte, los compuestos de fórmula (a) se describen en la bibliografía conocida Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences 7 (2), 6262, 1998.

Hasta donde los autores de la presente invención saben, sin embargo, hay compuestos que tienen la misma estructura que los compuestos de fórmula (a) salvo por la ausencia de carboxilo en la posición 5 y el efecto de los mismos no se ha conocido hasta ahora.



(a)

20

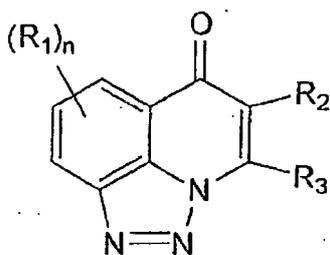
en la que R representa morfolin-4-ilo o pirrolidin-1-ilo.

[Sumario de la invención]

Los autores de la presente invención han hallado ahora que derivados de triazoquinolona que tienen una estructura específica poseen efecto de control de organismos dañinos. La presente invención se ha hecho en base a tal hallazgo.

- 25 De acuerdo con ello, un objeto de la presente invención es proporcionar un agente de control de organismos nocivos que posee efecto de control excelente contra organismos nocivos y se puede usar de forma segura.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto de fórmula (1) o una sal del mismo:



(1)

en la que

- 30 R₁, que pueden ser el mismo o diferentes, representa(n) un átomo de halógeno; cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-6 cíclico sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo; alcoxi C1-6 opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo; o nitro,

n es un número entero de 0 (cero) a 3,

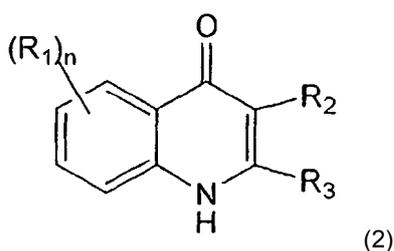
R₂ representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; o cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-4 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo y

5 R₃ representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; o cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-12 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo, o

R₂ y R₃ pueden representar juntos -(CH₂)_m- en el que m es un número entero de 3 o 4; con la condición de que el compuesto de fórmula (1) no incluya el compuesto en el que n es 0, R₂ representa un átomo de hidrógeno y R₃ representa metilo.

10 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir el compuesto de fórmula (1), comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

nitrar un compuesto de fórmula (2)



en la que

15 R₁, que pueden ser el mismo o diferentes, representa(n) un átomo de halógeno; cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-6 cíclico sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo; alcoxi C1-6 opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo; o nitro,

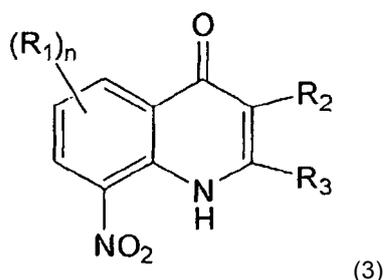
n es un número entero de 0 (cero) a 3,

R₂ representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; o cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-4 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo y

20 R₃ representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; o cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-12 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo, o

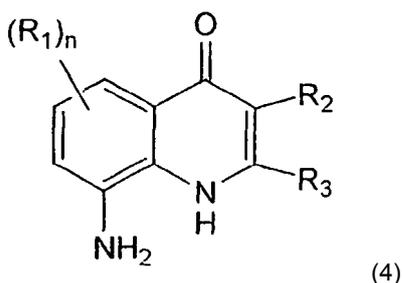
R₂ y R₃ juntos pueden representan -(CH₂)_m- en el que m es un número entero de 3 o 4,

para dar un compuesto de fórmula (3)



25 en el que R₁, n, R₂ y R₃ son según se definen en la fórmula (2);

reducir el compuesto de fórmula (3) para dar un compuesto de fórmula (4)



en el que R_1 , n , R_2 y R_3 son según se definen en la fórmula (2); y

diazotizar el compuesto de fórmula (4) para dar el compuesto de fórmula (1).

- 5 Adicionalmente, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un agente de control de organismos nocivos que comprende como un ingrediente activo al menos uno de los compuestos anteriores o sales de los mismos.

[Descripción detallada de la invención]

Compuestos de fórmula (1)

- 10 Los compuestos de acuerdo con la presente invención son compuestos de fórmula (1) (derivados de triazoquinolona) o sales de los mismos. Los compuestos de fórmula (1) o sales de los mismos poseen efecto control de organismos nocivos excelente y pueden usarse con alta seguridad. El término "seguridad" como se usa en el presente documento quiere decir que hay poca o ninguna toxicidad frente a organismos, distintos de organismos dañinos como objetos control, por ejemplo, plantas como objetos de aplicación, seres humanos quienes aplican el compuesto y los animales y vegetales, peces, aves, insectos beneficiosos y similares que viven alrededor de los objetos de aplicación.

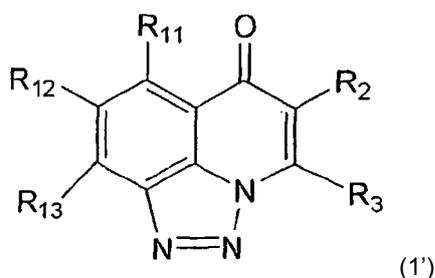
- 15 En los compuestos de fórmula (1), R_x , que pueden ser el mismo o diferentes, representa(n) un átomo de halógeno; cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-6 cíclico sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo; alcoxi C1-6 opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo; o nitro. Adicionalmente, n es un número entero de 0 (cero) a 3, preferentemente 1 o 2.

El término "átomo de halógeno" como se usa en el presente documento quiere decir un átomo de flúor, cloro, bromo, o yodo, preferentemente un átomo de flúor, cloro, o bromo.

- 20 En R_1 , "alquilo" puede estar en cualquiera de las formas de cadena lineal, cadena ramificada o cíclica. El alquilo típicamente tiene 1 a 6 átomos de carbono. El "alquilo" está opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo. Por lo tanto, el "alquilo" puede ser metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo y preferentemente representa metilo, trifluorometilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, o ciclohexilo.

- 25 Adicionalmente, en R_1 "alcoxi" puede estar en cualquiera de las formas de cadena lineal y cadena ramificada. El alcoxi típicamente representa 1 a 6 átomos de carbono. El "alcoxi" está opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o por un hidroxilo. Específicamente, el "alcoxi" puede ser, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, o butoxi y preferentemente representa metoxi, trifluorometoxi, o etoxi.

- 30 En la presente invención, la fórmula (1) puede representarse como la fórmula (1'). En este caso, R_2 y R_3 son según se definen en la fórmula (1).



En este caso, R_{11} , R_{12} y R_{13} que corresponden a R_a en la fórmula (1) se pueden definir como sigue.

- 35 Específicamente, en la fórmula (1'), R_{11} , R_{12} y R_{13} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-6 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo; alcoxi C1-6 opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo; o nitro.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, R_{11} representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; alquilo C1-4 opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; alcoxi C1-4 opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; o nitro. Más preferentemente, R_{11} representa un átomo de hidrógeno.

5 R_{12} representa preferentemente un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-6 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; cadena lineal, cadena ramificada, o alcoxi C1-6 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; o nitro. Más preferentemente, R_{12} representa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, metilo, isopropilo, t-butilo, isobutilo, neopentilo, trifluorometoxi, o nitro.

10 R_{13} representa preferentemente un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-6 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; cadena lineal, cadena ramificada, o alcoxi C1-6 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; o nitro. Más preferentemente, R_{13} representa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, o metoxi.

En los compuestos de fórmula (1), R_2 representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; o cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-4 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo.

15 En R_2 , "alquilo" puede ser de cadena lineal, cadena ramificada y formas cíclicas. El alquilo típicamente tiene 1 a 4 átomos de carbono. El "alquilo" está opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo. Por lo tanto, el "alquilo" puede ser metilo, etilo, propilo, o butilo y preferentemente representa metilo, trifluorometilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, o isobutilo.

20 En los compuestos de fórmula (1), R_3 representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; o cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-12 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo. Preferentemente, R_3 representa un átomo de hidrógeno o cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-8 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno.

25 En R_3 , "alquilo" puede ser de cadena lineal, cadena ramificada y formas cíclicas. El "alquilo" típicamente tiene 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente 1 a 8 átomos de carbono. El "alquilo" está opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo. Por lo tanto, el "alquilo" pueden representar metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, o dodecilo. Preferentemente, el "alquilo" representa metilo, trifluorometilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, s-butilo, t-butilo, isobutilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, ciclohexilo, n-heptilo, o n-octilo.

30 En los compuestos de fórmula (1), como se describe anteriormente, R_2 y R_3 pueden representar grupos independientes respectivos. Alternativamente, R_2 y R_3 juntos pueden representar $-(CH_2)_m-$ en el que m es un número entero de 3 o 4. De acuerdo con ello, R_2 y R_3 juntos pueden formar un anillo de cinco o seis miembros.

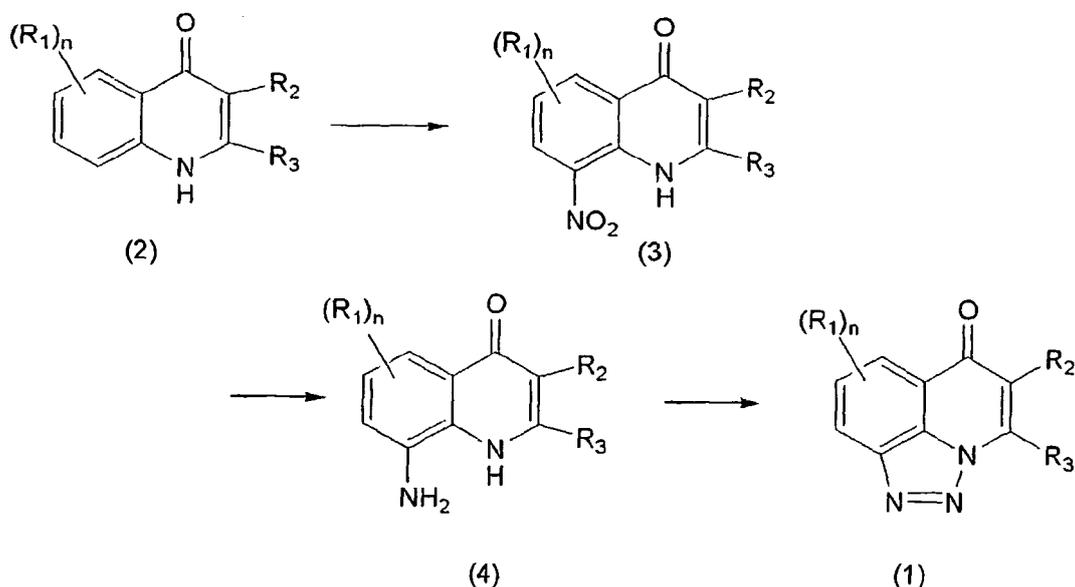
En la presente invención, los compuestos de fórmula (1) pueden formar cualquier "sal" sin limitación particular y ejemplos de sales incluyen sales, que generalmente son utilizables en los campos de la agricultura y la horticultura, tales como sales de ácido clorhídrico, sales de ácido nítrico, sales de ácido fosfórico y sales de ácido acético.

35 Los compuestos de fórmula (1) también pueden tomar la forma de hidratos o solvatos. El tipo de disolvente, que forma el solvato, no está particularmente limitado y ejemplos de disolventes preferidos incluyen alcoholes tales como metanol, etanol e isopropanol y éteres tales como tetrahidrofurano. De acuerdo con ello, en la presente invención, tales hidratos y solvatos están también abarcados en los compuestos de fórmula (1).

Proceso de producción de compuestos de fórmula (1)

40 Los compuestos de fórmula (1) de acuerdo con la presente invención se pueden sintetizar mediante cualquier procedimiento apropiado con respecto a la formación de un enlace o a la introducción de un sustituyente. Por ejemplo, un compuesto de fórmula (1) puede prepararse de acuerdo con el esquema siguiente.

Esquema:



en el que R_1 , n , R_2 y R_3 son según se definen en la fórmula (1).

- 5 En este esquema, el compuesto de fórmula (1) se produce nitrando primero un compuesto de fórmula (2) para dar un compuesto de fórmula (3), reduciendo el compuesto de fórmula (3) para dar un compuesto de fórmula (4) y diazotizando el compuesto de fórmula (4).

El esquema anterior se describirá en mayor detalle.

- 10 Se proporciona primero el compuesto de fórmula (2) (derivado de quinolona). El compuesto de fórmula (2) se puede proporcionar a partir de cualquier fuente sin limitación particular. Por ejemplo, el compuesto de fórmula (2) se puede sintetizar usando una anilina sustituida, que está comercialmente disponible o se ha preparado por un procedimiento convencional, como un compuesto de partida por un procedimiento convencional, por ejemplo, un procedimiento descrito en J. Am. Chem. Soc., 70, 2402 (1948) y Tetrahedron Lett., 27, 5323 (1986).

- 15 El compuesto de fórmula (2) se deja reaccionar con un agente nitrante a -20 a 25 °C preferentemente en enfriamiento con hielo dando un compuesto de fórmula (3) como un compuesto de nitro. Agentes nitrantes usables en el presente documento incluyen, por ejemplo, ácidos mixtos (ácido nítrico-ácido sulfúrico), ácido nítrico fumante, nitrato de potasio, trifluorometanosulfonato de nitronio, nitrometano, tetrafluoroborato y nitrato de acetilo.

- 20 A continuación, el compuesto de fórmula (4) como un compuesto de amina se puede preparar reduciendo el grupo nitro en el compuesto de fórmula (3). Más específicamente, el compuesto de fórmula (4) se puede preparar reduciendo catalíticamente el grupo nitro en el compuesto de fórmula (3) a -20 a 120 °C, preferentemente 10 a 100 °C, en un alcohol o un éter (por ejemplo, metanol, etanol, o dioxano) como un disolvente. Alternativamente, el compuesto de fórmula (4) se puede preparar reduciendo el grupo nitro en el compuesto de fórmula (3) a -20 a 120 °C, preferentemente 10 a 100 °C, en un disolvente tal como ácido clorhídrico o ácido acético en presencia de hierro, estaño, cinc o similares o en presencia de níquel de Raney o similares.

- 25 El compuesto de fórmula (1) se puede preparar haciendo reaccionar el compuesto de fórmula (4) con nitrito de sodio a -20 a 20 °C preferentemente en enfriamiento con hielo en un disolvente ácido, preferentemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, o ácido acético glacial, para diazotizar el compuesto de fórmula (4).

Agente de control de organismos nocivos

Los compuestos de fórmula (1) poseen efecto de control excelente contra organismos nocivos. Por lo tanto, los compuestos de fórmula (1) se pueden usar como agentes de control de organismos nocivos.

- 30 De acuerdo con ello, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un agente de control de organismos nocivos que comprende como un ingrediente activo al menos uno de los compuestos de fórmula (1) o sales del mismo.

El término "organismo nocivo" como se usa en el presente documento se refiere a plagas de insectos o a hongos patógenos, que a menudo o posiblemente dañan la agricultura, la vida humana y la salud de seres humanos, y ejemplos de los mismos incluyen plagas de insectos agrícolas, plagas de insectos sanitarias, animales dañinos para el

grano almacenado, plagas de prendas de vestir, plagas de insectos del hogar y hongos patógenos de plantas.

Más específicamente, los ejemplos de tales de plagas de insectos incluyen: plagas de insectos que pertenecen a los Lepidópteros, por ejemplo, *Spodoptera litura*, *Mamestra brassicae* L., *Pseudaletia separata* (Walker), orugas verdes, *Plutella xylostella* y *Spodoptera exigua* (Hubner); plagas de insectos que pertenecen a los Hemípteros, por ejemplo, *Myzus persicae*, *Aphis gossypii* Glover, *Laodelphax striatellus* (Fallen), *Nephotettix cincticeps* (Uhler), *Nilaparvata lugens* (Stal) y *Sogatella furcifera*; plagas de insectos que pertenecen a los Coleópteros, por ejemplo, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Callosobruchus chinensis* (Linne), y *Molitor tenebrius*; ácaros, por ejemplo, *Tetranychus urticae* Koch, *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai* Kishida y *Panonychus citri* McGregor; plagas de insectos que pertenecen a los Dípteros, por ejemplo, *Musca domestica* Linnaeus; y nematodos parásitos de plantas, por ejemplo, *Meloidogyne hapla*, *Pratylenchus*, *Aphelenchoides besseyi* y *Bursaphelenchus xylophilus*.

Adicionalmente, los ejemplos de hongos patógenos de plantas incluyen oidio de calabazas, mildiú lanoso, antracnosis, moho gris, roya foliar de trigo, oidio de cebada y de trigo y añublo del arroz.

En la presente invención, el "control" de los organismos nocivos incluye la prevención de propagación de organismos nocivos, por no mencionar la eliminación o reducción de los organismos nocivos, la supresión del crecimiento de los organismos nocivos, o la eliminación de organismos nocivos de los cuerpos de plantas objeto.

Adicionalmente, comprendiendo "al menos uno" significa que pueden estar contenidos uno de los compuestos de fórmula (1) o sales del mismo o dos o más de los compuestos de fórmula (1) o sales de los mismos de acuerdo con la presente invención.

Aquí "comprendiendo como un ingrediente activo" abarca el caso donde un vehículo de acuerdo con la formulación está incorporado adicionalmente y el caso donde otros agentes químicos usables en combinación con el compuesto de la presente invención se incorporan adicionalmente, para no mencionar el caso donde el compuesto de la presente invención como tal se usa sin la adición de cualquier otro ingrediente.

De acuerdo con ello, cuando el compuesto de fórmula (1) se usa como un ingrediente activo de un agente de control para organismos nocivos, se puede usar el compuesto de fórmula (1) como tal. En general, sin embargo, el compuesto de fórmula (1) puede mezclarse con vehículos sólidos adecuados, vehículos líquidos, vehículos gaseosos, tensioactivos, dispersantes y/o otros coadyuvantes para formulaciones, para preparar cualquier formulación adecuada, tal como concentrados emulsionables, formulaciones líquidas, suspensión, polvo humectable, polvo, gránulos, soluciones de aceite, aerosoles, o suspensiones concentradas.

Los vehículos sólidos usables en el presente documento incluyen, por ejemplo, talco, bentonita, arcilla, caolín, tierra de diatomeas, vermiculita, carbono blanco y carbonato de calcio.

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

Vehículos gaseosos incluyen, por ejemplo, GLP, aire, nitrógeno, dióxido de carbono y éter dimetílico.

Los tensioactivos o dispersantes usables, por ejemplo, para emulsionar, dispersar, o extender el compuesto de fórmula (1) incluyen, por ejemplo, ésteres alquilsulfónicos, sales de ácido alquil(aril)sulfónico, éteres de alquil(aril)polioxialqueno, ésteres de alcoholes polihídricos y sales de ácido ligninsulfónico.

Los coadyuvantes usables para mejorar las propiedades de formulaciones incluyen, por ejemplo, carboximetilcelulosa, goma arábiga, polietilenglicol y estearato de calcio.

Al menos dos miembros pueden seleccionarse a partir del grupo anterior de vehículos, grupo de tensioactivos, grupo de dispersantes y grupo de coadyuvantes (los miembros seleccionados pueden pertenecer al mismo grupo o a grupos diferentes) y usarse en combinación.

El contenido del compuesto de fórmula (1) o una sal del mismo en el agente de control para organismos nocivos puede variar apropiadamente tomando en consideración formulaciones, procedimientos de aplicación y ambiente de aplicación del agente de control y otras condiciones. El contenido del compuesto de fórmula (1) es generalmente 1 al 75 % en peso cuando el agente de control es un concentrado emulsionable; generalmente 0,3 al 25 % en peso cuando el agente de control es polvo; generalmente 1 al 90 % en peso cuando el agente de control es polvo humectable; y generalmente 0,5 al 90 % en peso cuando el agente de control es gránulos.

El agente de control para organismos nocivos de acuerdo con la presente invención se usa generalmente como tal o después de la dilución.

Las realizaciones de uso del agente de control para los organismos perjudiciales de acuerdo con la presente invención

incluyen, por ejemplo, la aplicación a plantas per se (aplicación a los tallos y las hojas, pulverización, nebulización, atomización, aplicación de gránulos, aplicación a la superficie del agua o similares), aplicación a suelo (mezclar con suelo, empapamiento, aplicación a bandas laterales o similares), aplicación a superficie (revestimiento, apósito, recubrimiento o similares), aplicación a casillas de plantas de semillero, aplicación a agua del campo (aplicación a superficie del agua o aplicación a campo normal), tratamiento de semillas y cebado de veneno por inmersión.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un procedimiento para controlar un organismo nocivo, que comprende la etapa de tratar una planta, que se ha dañado por un organismo nocivo o que se tiene un temor de que sea dañada por un organismo nocivo, con el compuesto de fórmula (1) incluyendo el compuesto en el que n es 0, R₂ representa un átomo de hidrógeno y R₃ representa metilo o una sal del mismo.

El agente de control para organismos nocivos de acuerdo con la presente invención puede aplicarse en una cantidad que puede variar apropiadamente dependiendo de, por ejemplo, la forma del agente de control, el procedimiento de aplicación, el propósito de uso, el tiempo de aplicación, el lugar de aplicación, la aplicación, el ambiente, el tipo de organismos nocivos, el estado de daño por organismos nocivos y el estado de crecimiento de la planta. Por ejemplo, sin embargo, cuando el agente de control se aplica a la superficie de los campos donde la planta se cultiva, por ejemplo, la cantidad del agente de control en términos de la cantidad del ingrediente activo es 100 a 5.000 g, preferentemente 100 a 3.000 g, por hectárea.

Además, el agente de control de los organismos nocivos de acuerdo con la presente invención se puede usar como una mezcla, por ejemplo, con otros bactericidas, insecticidas, acaricidas, herbicidas, agentes de regulación del crecimiento de plantas, o fertilizantes.

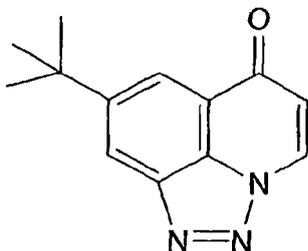
20 [Ejemplos]

La presente invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos que no se desean como una limitación de la presente invención.

Síntesis de compuestos de fórmula (1)

Los compuestos de acuerdo con la presente invención se sintetizaron como sigue.

25 Ejemplo de síntesis 1: 8-t-butil-6-oxo-6H-triazo(4,5,1-ij)-quinolina (compuesto 6)



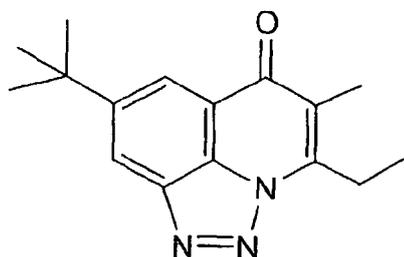
(Compuesto 6)

Se disolvió 6-t-butilhidroquinolin-4-ona (1,00 g) en ácido sulfúrico concentrado (5 ml) preparando una solución. Se añadió gota a gota ácido nítrico concentrado (1 ml) a la solución en enfriamiento con hielo y la mezcla se agitó a la misma temperatura durante 30 minutos. Después de la finalización de la reacción, la solución de reacción se vertió en agua helada y la mezcla se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 %. El precipitado resultante se recogió por filtración de succión. A continuación, el precipitado recogido se lavó con agua y se secó completamente en un desecador dando 6-t-butil-8-nitrohidroquinolin-4-ona (953 mg).

A continuación, el compuesto 6-t-butil-8-nitrohidroquinolin-4-ona así obtenido se disolvió en tetrahidrofurano (30 ml). A la solución se añadió paladio-carbono al 10 % (95 mg). La mezcla se agitó en una corriente de gas hidrógeno a temperatura ambiente durante una hora. Después de la finalización de la reacción, la solución de la reacción se sometió a filtración de succión a través de Hyflo. El filtrado se evaporó a vacío. El residuo se disolvió en agua (1 ml) y ácido clorhídrico concentrado (0,5 ml). Se añadió nitrito de sodio (200 mg) a la solución en enfriamiento con hielo. La mezcla se agitó durante una hora aumentando mientras gradualmente la temperatura de la mezcla hasta temperatura ambiente. Después de la finalización de la reacción, se añadió agua a la solución de reacción y se agitó la mezcla. La mezcla se extrajo con acetato de etilo dando el compuesto objetivo. A continuación, la capa orgánica que contenía el compuesto objetivo se lavó con salmuera saturada y se secó después sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se retiró por evaporación a presión reducida. El producto en bruto así obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (Wako Gel C-200, eluido con hexano:acetato de etilo = 5:1) dando 274 mg de compuesto 6 como un polvo amarillo claro (rendimiento: 24,2 %).

Los datos de RMN-¹H del compuesto así obtenido se muestran en la tabla 1.

Ejemplo de síntesis 2: 8-t-butil-4-etil-5-metil-6-oxo-6H-triazo(4,5,1-ij)-quinolina (compuesto 12)



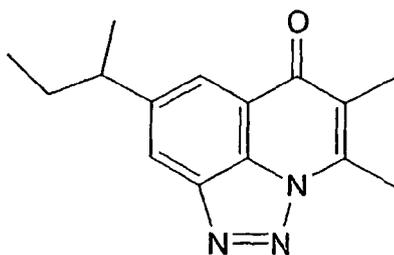
(Compuesto 12)

Se disolvió 6-t-butil-2-etil-3-metilhidroquinolin-4-ona (1,00 g) en ácido sulfúrico concentrado (5 ml) preparando una solución. Se añadió gota a gota ácido nítrico concentrado (1 ml) a la solución en enfriamiento con hielo y la mezcla se agitó a la misma temperatura durante 30 minutos. Después de la finalización de la reacción, la solución de reacción se vertió en agua helada y la mezcla se neutralizó con solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % y se extrajo después con acetato de etilo. A continuación, la capa orgánica se lavó con una solución de hidrogenocarbonato de sodio acuosa saturada y con salmuera saturada y se secó después sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se retiró por evaporación a la presión reducida dando un producto en bruto. El producto en bruto así obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (Wako Gel C-200, eluido con hexano: acetato de etilo = 3:1) dando 6-t-butil-2-etil-3-metil-8-nitrohidroquinolin-4-ona (289 mg).

A continuación, el compuesto 6-t-butil-2-etil-3-metil-8-nitrohidroquinolin-4-ona así obtenido se disolvió en metanol (10 ml) preparando una solución. A la solución se añadió paladio-carbono al 10 % (29 mg). La mezcla se agitó en una corriente de gas hidrógeno a temperatura ambiente durante una hora. Después de la finalización de la reacción, la solución de la reacción se sometió a filtración de succión a través de Hyflo. El filtrado se evaporó a vacío. El residuo se disolvió en agua (2 ml) y ácido clorhídrico concentrado (1 ml). Se añadió nitrito de sodio (100 mg) a la solución en enfriamiento con hielo. La mezcla se agitó durante una hora aumentando mientras gradualmente la temperatura de la mezcla hasta temperatura ambiente. Después de la finalización de la reacción, se añadió agua a la solución de reacción y se agitó la mezcla. La mezcla se extrajo con acetato de etilo dando el compuesto objetivo. A continuación, la capa orgánica que contiene el compuesto objetivo se lavó con salmuera saturada y se secó después sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se retiró por evaporación a presión reducida dando un producto en bruto. El producto en bruto así obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (Wako Gel C-200, eluido con hexano: acetato de etilo = 5:1) dando 120 mg de compuesto 12 como un polvo amarillo claro (rendimiento: 10,8 %).

Los datos de RMN-¹H del compuesto así obtenido se muestran en la tabla 1.

25 Ejemplo de síntesis 3: 8-s-butil-4,5-dimetil-6-oxo-6H-triazo(4,5,1-ij)-quinolina (compuesto 13)



(Compuesto 13)

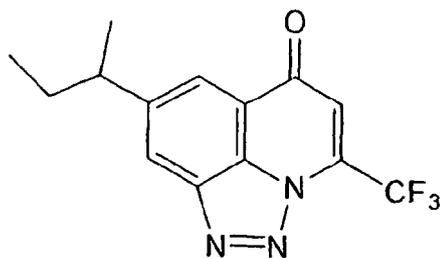
Se disolvió 6-s-butil-2,3-dimetilhidroquinolin-4-ona (1,00 g) en ácido sulfúrico concentrado (4 ml) preparando una solución. Se añadió gota a gota ácido nítrico concentrado (1 ml) a la solución en enfriamiento con hielo y la mezcla se agitó a la misma temperatura durante 30 minutos. Después de la finalización de la reacción, la solución de reacción se vertió en agua helada y la mezcla se neutralizó con solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % y se extrajo después con acetato de etilo. A continuación, la capa orgánica se lavó con una solución de hidrogenocarbonato de sodio acuosa saturada y con salmuera saturada y se secó después sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se retiró por evaporación a la presión reducida dando un producto en bruto. El producto en bruto así obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (Wako Gel C-200, eluido con hexano: acetato de etilo = 3:1) dando 6-s-butil-2,3-dimetil-8-nitrohidroquinolin-4-ona (150 mg).

A continuación, el compuesto 6-s-butil-2,3-dimetil-8-nitrohidroquinolin-4-ona así obtenido se disolvió en metanol (10 ml) preparando una solución. A la solución se añadió paladio-carbono al 10 % (15 mg). La mezcla se agitó en una corriente de gas hidrógeno a temperatura ambiente durante una hora. Después de la finalización de la reacción, la solución de la reacción se sometió a filtración de succión a través de Hyflo. El filtrado se evaporó a vacío. El residuo se disolvió en agua (2 ml) y ácido clorhídrico concentrado (1 ml). Se añadió nitrito de sodio (50 mg) a la solución en

enfriamiento con hielo. La mezcla se agitó durante 30 minutos aumentando mientras gradualmente la temperatura de la mezcla hasta temperatura ambiente. Después de la finalización de la reacción, se añadió agua a la solución de reacción y se agitó la mezcla. La mezcla se extrajo con acetato de etilo dando el compuesto objetivo. A continuación, la capa orgánica que contiene el compuesto objetivo se lavó con salmuera saturada y se secó después sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se retiró por evaporación a la presión reducida dando un producto en bruto. El producto en bruto así obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (Wako Gel C-200, eluido con hexano: acetato de etilo = 5:1) proporcionando 44 mg de compuesto 13 como un polvo amarillo claro (rendimiento: 3,9 %).

Los datos de RMN-¹H del compuesto así obtenido se muestran en la tabla 1.

Ejemplo de síntesis 4: 8-s-butil-4-trifluorometil-6-oxo-6H-triazo(4,5,1-ij)-quinolina (compuesto 14)



(Compuesto 14)

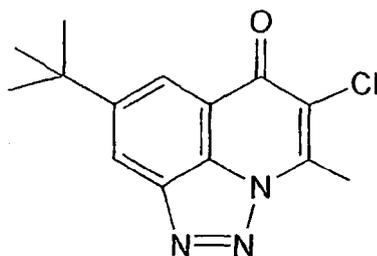
6-s-butil-2-trifluorometilhidroquinolin-4-ona (1,00 g) se disolvió en ácido sulfúrico concentrado (4 ml) preparando una solución. Se añadió gota a gota ácido nítrico concentrado (1 ml) a la solución en enfriamiento con hielo y la mezcla se agitó a la misma temperatura durante una hora. Después de la finalización de la reacción, la solución de reacción se vertió en agua helada y la mezcla se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % y se extrajo después con acetato de etilo. A continuación, la capa orgánica se lavó con una solución de hidrogenocarbonato de sodio acuosa saturada y con salmuera saturada y se secó después sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se retiró por evaporación a la presión reducida dando un producto en bruto. El producto en bruto así obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (Wako Gel C-200, eluido con hexano: acetato de etilo = 10:1) dando 6-s-butil-2-trifluorometil-8-nitrohidroquinolin-4-ona (228 mg).

A continuación, el compuesto 6-s-butil-2-trifluorometil-8-nitrohidroquinolin-4-ona así obtenido se disolvió en metanol (5 ml) preparando una solución. A la solución se añadió paladio-carbono al 10 % (20 mg). La mezcla se agitó en una corriente de gas hidrógeno a temperatura ambiente durante una hora. Después de la finalización de la reacción, la solución de reacción se sometió a filtración de succión a través de Hyflo. El filtrado se evaporó a vacío. El residuo se disolvió en agua (2 ml) y ácido clorhídrico concentrado (1 ml). Se añadió nitrito de sodio (100 mg) a la solución en enfriamiento con hielo. La mezcla se agitó durante 30 minutos aumentando mientras gradualmente la temperatura de la mezcla hasta temperatura ambiente. Después de la finalización de la reacción, se añadió agua a la solución de reacción y se agitó la mezcla. La mezcla se extrajo con acetato de etilo dando el compuesto objetivo. A continuación, la capa orgánica que contiene el compuesto objetivo se lavó con salmuera saturada y se secó después sobre sulfato de sodio anhidro.

El disolvente se retiró por evaporación a presión reducida dando un producto en bruto. El producto en bruto así obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (Wako Gel C-200, eluido con hexano: acetato de etilo = 20:1) dando 42 mg de compuesto 14 como un polvo amarillo claro (rendimiento: 3,8 %).

Los datos de RMN-¹H del compuesto así obtenido se muestran en la tabla 1.

Ejemplo de síntesis 5: 8-t-butil-5-cloro-4-metil-6-oxo-6H-triazo(4,5,1-ij)-quinolina (compuesto 21)



(Compuesto 21)

Se disolvió 6-t-butil-3-cloro-2-metilhidroquinolin-4-ona (2,00 g) en ácido sulfúrico concentrado (10 ml) preparando una solución. Se añadió gota a gota ácido nítrico concentrado (2 ml) a la solución en enfriamiento con hielo y la mezcla se agitó a la misma temperatura durante 1,5 horas. Después de la finalización de la reacción, la solución de reacción se

vertió en agua helada y la mezcla se neutralizó con una solución de hidróxido de sodio acuoso al 10 % y se extrajo después con acetato de etilo. A continuación, la capa orgánica se lavó con una solución de hidrogenocarbonato de sodio acuosa saturada y con salmuera saturada y se secó después sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se retiró por evaporación a la presión reducida dando un producto en bruto. El producto en bruto así obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (Wako Gel C-200, eluido con hexano: acetato de etilo = 3:1) dando 6-t-butil-3-cloro-2-metil-8-nitrohidroquinolin-4-ona (442 mg).

A continuación, el compuesto 6-t-butil-3-cloro-2-metil-8-nitrohidroquinolin-4-ona así obtenido se disolvió en metanol (15 ml) preparando una solución. A la solución se añadió paladio-carbono al 10 % (45 mg). La mezcla se agitó en una corriente de gas hidrógeno a temperatura ambiente durante una hora. Después de la finalización de la reacción, la solución de la reacción se sometió a filtración de succión a través de Hyflo. El filtrado se evaporó a vacío. El residuo se disolvió en agua (2 ml) y ácido clorhídrico concentrado (1 ml). Se añadió nitrito de sodio (200 mg) a la solución en enfriamiento con hielo. La mezcla se agitó durante una hora aumentando mientras gradualmente la temperatura de la mezcla hasta temperatura ambiente. Después de la finalización de la reacción, se añadió agua a la solución de reacción y se agitó la mezcla. La mezcla se extrajo con acetato de etilo dando el compuesto objetivo. A continuación, la capa orgánica que contiene el compuesto objetivo se lavó con salmuera saturada y se secó después sobre sulfato de sodio anhidro. El disolvente se retiró por evaporación a presión reducida dando un producto en bruto. El producto en bruto así obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice (Wako Gel C-200, eluido con hexano: acetato de etilo = 10:1) dando 204 mg de compuesto 21 como un polvo amarillo claro (rendimiento: 9,2 %).

Los datos de RMN-¹H del compuesto así obtenido se muestran en la tabla 1.

20 Otros ejemplos de síntesis:

Los compuestos 1 a 5, 7 a 11, 15 a 20 y 22 a 30 de acuerdo con la presente invención se sintetizaron a partir de compuestos de partida mostrados en la tabla 1 en la misma manera que en los ejemplos de síntesis 1 a 5.

Los rendimientos y los datos de RMN-¹H de estos compuestos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

N.º de compuesto	Compuesto de partida	Rendimiento, %	R ₁	R ₂	R ₃	RMN (ppm), CDCl ₃
1		18,1	8-t-Bu	CH ₃	CH ₃	1,49 (9H, s), 2,21 (3H, d, J = 10 Hz), 2,94 (3H, d, J = 10 Hz), 8,44 (1H, d, J = 1,3 Hz), 8,46 (1H, d, J = 1,3 Hz).
2		12,3	8-H	H	H	6,52 (1H, d, J = 7,8 Hz), 7,81 (1H, t, J = 7,8 Hz), 8,36 (1H, d, J = 7,5 Hz), 8,48 (1H, d, J = 8,0 Hz), 8,59 (1H, d, J = 7,8 Hz).
3		9,8	8-H	CH ₃	CH ₃	2,22 (3H, d, J = 1,0 Hz), 2,96 (3H, d, J = 10 Hz), 7,74 (1H, dd, J1 = 8,0 Hz, J2 = 7,5 Hz), 8,35 (1H, d, J = 7,5 Hz), 8,42 (1H, d, J = 8,0 Hz).
4		0,6	8-CH ₃	CH ₃	CH ₃	2,21 (3H, d, J = 0,8 Hz), 2,69 (3H, s), 2,94 (3H, d, J = 0,8 Hz), 8,18 (1H, s), 8,19 (1H, s).
5		4,4	8-H	H	CH ₃	2,91 (3H, d, J = 1,2 Hz), 6,29 (1H, d, J = 1,2 Hz), 7,76 (1H, t, J = Hz), 8,32 (1H, d, J = 7,5 Hz), 8,43 (1H, d, J = 7,5 Hz).
6		24,2	8-t-Bu	H	H	1,50 (9H, s), 6,49 (1H, d, J = 7,8 Hz), 8,47 (1H, d, J = 1,3 Hz), 8,51 (1H, d, J = 1,3 Hz), 8,55 (1H, d, J = 7,8 Hz).
7		0,1	9-Cl	H	H	6,51 (1H, d, J = 7,9 Hz), 7,75 (1H, d, 7,8 Hz), 8,27 (1H, d, J = 7,8 Hz), 8,57 (1H, d, J = 7,9 Hz).
8		16,5	8-t-Bu	CH ₃	C ₄ H ₉	1,00 (3H, t, J = 7,4 Hz), 1,48 (9H, s), 1,53 (2H, m), 1,86 (2H, m), 2,37 (3H, s), 3,32 (2H, m), 8,44 (1H, d, J = 1,2 Hz), 8,46 (1H, d, J = 1,2 Hz).
9		10,5	8-t-Bu	H	CH ₃	1,48 (9H, s), 2,89 (3H, d, J = 1,1 Hz), 6,26 (1H, d, J = 1,1 Hz), 8,43 (1H, d, J = 1,3 Hz), 8,46 (1H, d, J = 1,3 Hz).

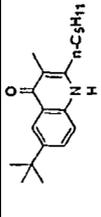
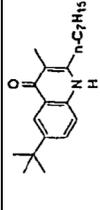
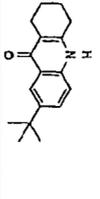
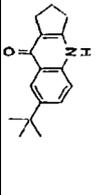
(continuación)

N.º de compuesto	Compuesto de partida	Rendimiento, %	R ₁	R ₂	R ₃	RMN (ppm), CDCl ₃
10		18,6	8-t-Bu	CH ₃	C ₆ H ₁₃	0,90 (3H, t, J = 7,1 Hz), 1,35 (4H, m), 1,48 (9H, s), 1,48 (2H, m), 1,87 (2H, m), 2,22 (3H, s), 3,32 (2H, t, J = 7,8 Hz), 8,44 (1H, d, J = 1,2 Hz), 8,46 (1H, d, J = 1,2 Hz).
11		9,2	8-t-Bu	H	C ₂ H ₆	1,48 (9H, s), 1,52 (3H, t, J = 7,5 Hz), 3,30 (2H, dc, J ₁ = 7,5 Hz, J ₂ = 1,0 Hz), 6,28 (1H, t, J = 1,0 Hz), 8,43 (1H, d, J = 1,2 Hz), 8,46 (1H, d, J = 1,2 Hz).
12		10,8	8-t-Bu	CH ₃	C ₂ H ₆	1,49 (9H, s), 1,48 (3H, t, J = 7,5 Hz), 2,23 (3H, s), 3,36 (2H, c, J = 7,5 Hz), 8,44 (1H, d, J = 1,4 Hz), 8,46 (1H, d, J = 1,4 Hz).
13		3,9	8-s-Bu	CH ₃	CH ₃	0,84 (3H, t, J = 7,3 Hz), 1,38 (3H, d, J = 6,9 Hz), 1,73 (2H, m), 2,21 (3H, d, J = 0,8 Hz), 2,94 (3H, d, J = 0,8 Hz), 2,96 (1H, m), 8,20 (1H, s), 8,21 (1H, s).
14		3,8	8-s-Bu	H	CF ₃	0,86 (3H, t, J = 7,4 Hz), 1,39 (3H, d, J = 7,5 Hz), 1,65-1,81 (2H, m), 2,99 (1H, m), 7,00 (1H, s), 8,26 (1H, d, J = 0,9 Hz), 8,37 (1H, d, J = 0,9 Hz).
15		0,6	8-F	CH ₃	C ₂ H ₅	1,42 (3H, t, J = 7,6 Hz), 2,15 (3H, s), 3,29 (2H, c, J = 7,6 Hz), 8,00 (1H, dd, J ₁ = 8,3 Hz, J ₂ = 1,9 Hz), 8,02 (1H, dd, J ₁ = 8,0 Hz, J ₂ = 1,9 Hz).
16		0,9	8-n-Pen	CH ₃	C ₂ H ₅	0,96 (9H, s), 1,49 (3H, t, J = 7,5 Hz), 2,26 (3H, s), 3,22 (2H, s), 3,36 (2H, c, J = 7,5 Hz), 8,13 (1H, d, J = 1,0 Hz), 8,14 (1H, d, J = 1,0 Hz).
17		11,6	8-t-Bu	CH ₃	C ₃ H ₇	1,12 (3H, t, J = 7,5 Hz), 1,49 (9H, s), 1,93 (2H, m), 2,38 (3H, s), 3,31 (2H, t, J = 7,6 Hz), 8,45 (1H, d, J = 1,2 Hz), 8,46 (1H, d, J = 1,2 Hz).
18		1,6	8-t-Bu	CH ₃	i-Pr	1,48 (9H, s), 1,69 (6H, d, J = 7,0 Hz), 2,26 (3H, s), 3,77 (1H, m), 8,44 (1H, d, J = 1,3 Hz), 8,46 (1H, d, J = 1,3 Hz).

(continuación)

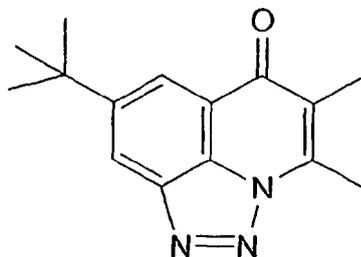
N.º de compuesto	Compuesto de partida	Rendimiento, %	R ₁	R ₂	R ₃	RMN (ppm), CDCl ₃
19		2,1	8-t-Bu	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1,13 (3H, t, J = 7,5 Hz), 1,41 (9H, s), 1,45 (3H, t, J = 7,5 Hz), 2,65 (2H, c, J = 7,5 Hz), 3,26 (2H, c, J = 7,5 Hz), 8,37 (1H, d, J = 1,2 Hz), 8,39 (1H, d, J = 1,2 Hz).
20		2,7	8-I-Pr	CH ₃	C ₂ H ₅	1,40 (6H, d, J = 7,1 Hz), 1,47 (3H, t, J = 7,6 Hz), 2,22 (3H, s), 3,26 (1H, m), 3,36 (2H, c, J = 7,6 Hz), 8,26 (1H, s), 8,27 (1H, s).
21		9,2	8-t-Bu	Cl	CH ₃	1,50 (9H, s), 3,10 (3H, s), 8,51 (1H, d, J = 1,2 Hz), 8,55 (1H, d, J = 1,2 Hz).
22		1,1	8-s-Bu	CH ₃	C ₈ H ₁₇	0,77 (3H, t, J = 7,5 Hz), 0,80 (3H, t, J = 6,4 Hz), 1,27-1,35 (8H, m), 1,37 (3H, d, J = 7,0 Hz), 1,50 (2H, m), 1,73 (2H, m), 1,86 (2H, m), 2,21 (3H, s), 2,95 (1H, m), 3,30 (2H, m), 8,20 (1H, s), 8,21 (1H, s).
23		13,8	8-t-Bu	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	1,08 (6H, d, J = 6,5 Hz), 1,49 (9H, s), 2,22 (3H, s), 2,38 (1H, m), 3,22 (2H, d, J = 7,6 Hz), 8,46 (1H, d, J = 1,2 Hz), 8,47 (1H, d, J = 1,5 Hz).
24		0,14	8-CF ₃ O	CH ₃	C ₂ H ₅	1,49 (3H, t, J = 7,6 Hz), 2,33 (3H, s), 3,37 (2H, c, J = 7,6 Hz), 8,21 (1H, t, J = 0,8 Hz), 8,27 (1H, t, J = 0,8 Hz).
25		0,4	8-Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	1,49 (3H, t, J = 7,6 Hz), 2,22 (3H, s), 3,35 (2H, c, J = 7,6 Hz), 8,38 (1H, d, J = 1,0 Hz).
26		2,3	8-NO ₂ 9-CH ₃ O	CH ₃	C ₂ H ₅	1,48 (3H, t, J = 7,6 Hz), 2,23 (3H, s), 3,36 (2H, c, J = 7,6 Hz), 4,46 (1H, d, J = 1,2 Hz).

(continuación)

N.º de compuesto	Compuesto de partida	Rendimiento, %	R ₁	R ₂	R ₃	RMN (ppm), CDCl ₃
27		20,5	8-t-Bu	CH ₃	C ₅ H ₁₁	0,92 (3H, t, J = 7,2 Hz), 1,32-1,45 (4H, m), 1,48 (9H, s), 1,88 (2H, m), 2,38 (3H, s), 3,32 (2H, t, J = 8,0 Hz), 8,44 (1H, d, J = 1,2 Hz), 8,46 (1H, d, J = 1,2 Hz).
28		23,5	8-t-Bu	CH ₃	C ₇ H ₅	0,88 (3H, t, J = 7,0 Hz), 1,24-1,44 (8H, m), 1,48 (9H, s), 1,85 (2H, m), 2,17 (3H, s), 3,31 (2H, t, J = 8,0 Hz), 8,44 (1H, d, J = 1,2 Hz), 8,46 (1H, d, J = 1,4 Hz).
29		23,5	8-t-Bu	(CH ₂) ₄		1,48 (9H, s), 1,89 (2H, m), 2,00 (2H, m), 2,69 (2H, m), 3,37 (2H, m), 8,4 (1H, d, J = 1,3 Hz), 8,45 (1H, d, J = 1,2 Hz).
30		14,5	8-t-Bu	(CH ₂) ₃		1,49 (9H, s), 2,36 (2H, m), 2,99 (2H, m), 3,56 (2H, m), 8,45 (1H, d, J = 1,2 Hz), 8,49 (1H, d, J = 1,2 Hz).

Producción de agente de control de organismos nocivos

Los agentes de control de organismos nocivos se produjeron por los siguientes procedimientos a partir del compuesto 1 sintetizado anteriormente.



(Compuesto 1)

5

Agente de control de organismos nocivos 1: polvo humedecible

Los siguientes ingredientes se mezclaron íntimamente conjuntamente de acuerdo con la siguiente formulación y la mezcla se molió preparando polvo humedecible.

10	Compuesto de la invención (compuesto 1)	25 % en peso
	Arcilla	30 % en peso
	Tierra de diatomeas	35 % en peso
	Sulfonato de lignina de calcio	3 % en peso
	Éter de alquilarilpolioxietileno	7 % en peso

15 Agente de control de organismos nocivos 2: polvo

Los siguientes ingredientes se mezclaron íntimamente conjuntamente de acuerdo con la siguiente formulación preparando polvo.

	Compuesto de la invención (compuesto 1)	2 % en peso
	Arcilla	60 % en peso
20	Talco	37 % en peso
	Estearato de calcio	1 % en peso

Agente de control de organismos nocivos 3: concentrado emulsionable

Los siguientes ingredientes se mezclaron íntimamente conjuntamente según la siguiente formulación disolviéndose los unos en los otros. Así, se preparó un concentrado emulsionable.

25	Compuesto de la invención (compuesto 1)	20 % en peso
	N,N-dimetilformamida	20 % en peso
	Xileno	50 % en peso
	Éter de alquilarilpolioxietileno	10 % en peso

Agente de control de organismos nocivos 4: gránulos

30 Los siguientes ingredientes se molieron homogéneamente y se mezclaron íntimamente conjuntamente de acuerdo con la siguiente formulación. Se añadió agua a la mezcla, seguida por amasado cuidadoso. Posteriormente, el producto amasado se granuló y se secó preparando gránulos.

	Compuesto de la invención (compuesto 1)	5 % en peso
	Bentonita	40 % en peso

Talco	53 % en peso
Sulfonato de lignina de calcio	2 % en peso

Prueba de evaluación

Los compuestos 1 al 30 de la presente invención así preparados se sometieron a las siguientes pruebas de evaluación.

5 Prueba 1: efecto de control contra Tetranychus cinnabarinus

10 Un disco de hoja de judía enana que tenía un diámetro de 2 cm se situó en agar. Diez ácaros adultos hembra de Tetranychus cinnabarinus se liberaron sobre el disco de hoja de judía enana. Se les dejó a los ácaros depositar sus huevos en una cámara mantenida a una temperatura constante (25 °C) durante 24 horas. Los ácaros adultos hembra se retiraron después del disco de hoja de judía enana. El compuesto de la presente invención, que se había diluido a una concentración de 100 ppm por la adición de un diseminador (Tween 20), se diseminó sobre el disco de hoja de judía enana por medio de una pistola pulverizadora.

15 Siete días después del tratamiento, el sistema de prueba se observó para eclosión de huevos y para supervivencia o muerte de ácaros larvarios y ninfas y la tasa de huevos que no eclosionaron y la tasa de mortalidad de ácaros larvarios/ninfas se calcularon en base a los resultados de la observación. La suma de la tasa de huevos que no eclosionaron y la tasa de mortalidad de los ácaros larvarios/ninfas se determinó como la tasa de mortalidad total.

Los siguientes compuestos tuvieron una actividad de no menos del 80 % en términos de tasa de mortalidad total:

Compuestos 1, 12, 16, 17, 18 y 20.

Prueba 2: efecto plaguicida contra Plutella xylostella

20 Un disco de hoja de col que tiene un diámetro de 5 cm se situó en un recipiente de plástico. El compuesto de la presente invención, que se había diluido a una concentración de 100 ppm por la adición de un diseminador (Tween 20), se diseminó sobre el disco de hoja de col por medio de una pistola pulverizadora y el disco de hoja de col se secó al aire. Diez larvas en el segundo estadio de Plutella xylostella se liberaron en el recipiente. El recipiente después se tapó y las larvas se criaron en una cámara a una temperatura constante (25 °C).

25 Tres días después del tratamiento, se observaron las larvas para supervivencia o muerte y la tasa de mortalidad de las larvas se calculó en base a los resultados de la observación.

Los siguientes compuestos tuvieron una actividad de no menos del 80 % en términos de tasa de mortalidad:

Compuestos 1, 4, 12, 13, 16, 18, 20, 25 y 30.

Prueba 3: efecto plaguicida contra Spodoptera litura

30 Un disco de hoja de col que tiene un diámetro de 5 cm se situó en un recipiente de plástico. El compuesto de la presente invención, que se había diluido a una concentración de 100 ppm por la adición de un diseminador (Tween 20), se diseminó sobre el disco de hoja de col por medio de una pistola pulverizadora y el disco de hoja de col se secó al aire. Se liberaron en el recipiente cinco larvas en el tercer estadio de Spodoptera litura. El recipiente después se tapó y las larvas se criaron en una cámara a una temperatura constante (25 °C).

35 Tres días después del tratamiento, se observaron las larvas para supervivencia o muerte y la tasa de mortalidad de las larvas se calculó en base a los resultados de la observación.

Los siguientes compuestos tuvieron una actividad de no menos del 80 % en términos de tasa de mortalidad:

Compuestos 1, 12, 16, 18, 20, 25 y 30.

Prueba 4: efecto plaguicida contra Myzus persicae

40 Un disco de hoja de col que tiene un diámetro de 5 cm se situó en un recipiente de plástico. El compuesto de la presente invención, que se había diluido a una concentración de 100 ppm por la adición de un diseminador (Tween 20), se diseminó sobre el disco de hoja de col por medio de una pistola pulverizadora y el disco de hoja de col se secó al aire. Diez larvas en el primer estadio de Myzus persicae se liberaron en el recipiente. El recipiente después se tapó y las larvas se criaron en una cámara a una temperatura constante (25 °C).

45 Tres días después del tratamiento, se observaron las larvas para supervivencia o muerte y la tasa de mortalidad de las larvas se calculó en base a los resultados de la observación.

Los siguientes compuestos tuvieron una actividad de no menos del 80 % en términos de tasa de mortalidad:

Compuestos 1, 3, 4, 12, 13, 16 y 18.

Prueba 5: efecto de control contra el mildiú lanoso del pepino

5 Se situó una tierra para macetas (un equivalente de un producto comercialmente disponible) en macetas de plástico y se inocularon semillas de pepino (variedad: Su-yo) en tierra para macetas en las macetas. Las semillas de pepino se cultivaron durante aproximadamente 10 días proporcionando plantas de pepino jóvenes en las que las semillas de pepino se habían depositado totalmente. Las plantas de pepino se usaron como plantas de muestra.

10 El compuesto de la presente invención, que se había diluido a una concentración de 200 ppm por la adición de un diseminador (Neoesterin), se aplicó en una cantidad de 5 ml por 3 macetas por medio de pistola pulverizadora y se secó al aire. A continuación, una suspensión conidial (1×10^6 a 5×10^6 esporas/ml) preparada a partir de conidios recogidos de hoja de pepino, que se habían enfermado previamente inoculando Pseudoperonospora cubensis, se inoculó por pulverización homogéneamente dentro de las macetas y las macetas se dejaron reposar en una cámara de humedad de 21 °C durante 24 horas. A partir de entonces, las macetas se transfirieron a una habitación de control ambiental mantenida a 18 °C por la noche y a 22 °C de día induciendo la enfermedad.

Siete días después de la inoculación, el área desarrollada de la enfermedad de la hoja de semilla se midió y se incluyó en un índice de acuerdo con los siguientes criterios juzgando el estado de desarrollo de la enfermedad.

Estado de desarrollo de la enfermedad en la hoja de semilla	Índice de desarrollo de la enfermedad
Ninguna lesión	0
Unas pocas lesiones	1
Área desarrollada de la enfermedad inferior a la cuarta parte del área de la hoja	2
Área desarrollada de la enfermedad de la cuarta parte a menos de la mitad del área de la hoja	3
Área desarrollada de la enfermedad de la mitad a menos de tres cuartas partes del área de la hoja	4
Área desarrollada de la enfermedad de no menos de las tres cuartas partes del área de la hoja	5

15 A continuación, los resultados se incluyeron en las siguientes ecuaciones calculando el índice de desarrollo de la enfermedad y el valor protector.

$$[\text{Velocidad de desarrollo de la enfermedad}] = \frac{\sum (\text{índice} \times \text{número de raíces relevantes})}{(\text{número de raíces examinadas} \times 5) \times 100}$$

20 $[\text{Valor protector}] = (1 - \text{velocidad de desarrollo de la enfermedad en terreno tratado} / \text{velocidad de desarrollo de la enfermedad en terreno no tratado}) \times 100$

Como un resultado, los siguientes compuestos tenían una actividad de no menos de 80 en términos de valor de protección:

Compuestos 1, 9, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 20, 21, 25 y 30.

25 Prueba 6: efecto de control contra añublo del arroz

Se situó una tierra para macetas (un equivalente de un producto comercialmente disponible) en macetas de plástico y se inocularon semillas de arroz (variedad: Jukkoku) en tierra para macetas en macetas. Las semillas de arroz se cultivaron durante aproximadamente 15 días proporcionando plantas jóvenes de arroz en las que la cuarta hoja se había desarrollado plenamente. Las plantas de arroz se usaron como plantas de muestra.

30 El compuesto de la presente invención, que se había diluido a una concentración de 100 ppm por la adición de un diseminador (Neoesterin), se aplicó en una cantidad de 10 ml por 3 macetas por medio de pistola pulverizadora y se secó al aire. A continuación, una suspensión conidial (1×10^6 a 5×10^6 esporas/ml) preparada a partir de conidios recogidos en una placa de Petri, en los que Pyricularia oryza se había cultivado previamente, se inoculó por pulverización homogéneamente en las macetas y las macetas se dejaron reposar en una cámara húmeda de 25 °C

durante 24 horas. A partir de entonces, las macetas se transfirieron a una habitación de control ambiental mantenida a 20 °C por la noche y a 25 °C de día induciendo la enfermedad.

5 Siete días después de la inoculación, se contaron el número de lesiones en la cuarta hoja en el terreno tratado y el número de lesiones en la cuarta hoja en el terreno no tratado y los resultados se incluyeron en la siguiente ecuación calculando el valor protector.

[Valor protector] = $(1 - \text{número de lesiones en terreno tratado} / \text{número de lesiones en terreno no tratado}) \times 100$

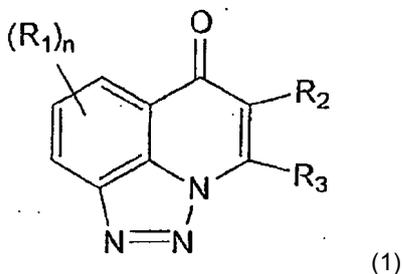
Como un resultado, los siguientes compuestos tenían una actividad de no menos de 80 en términos de valor de protección:

Compuestos 1, 2, 14 y 26.

10

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (1) o una sal del mismo:



en la que

5 R_1 , que pueden ser el mismo o diferentes, representa(n) un átomo de halógeno; cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-6 cíclico sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo; alcoxi C1-6 opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo; o nitro,

n es un número entero de 0 (cero) a 3,

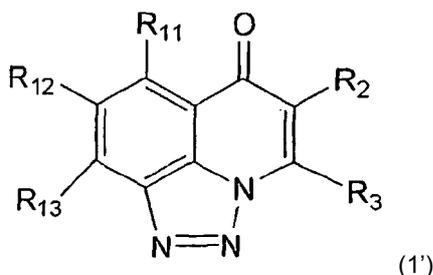
10 R_2 representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; o cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-4 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo y

R_3 representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; o cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-12 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo, o

R_2 y R_3 juntos pueden representar $-(CH_2)_m-$ en el que m

15 es un número entero de 3 o 4; con la condición de que el compuesto de fórmula (1) no incluya el compuesto en el que n es 0, R_2 representa un átomo de hidrógeno, y R_3 representa metilo.

2. El compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1 o una sal del mismo, en el que la fórmula (1) está representada como la fórmula (1')



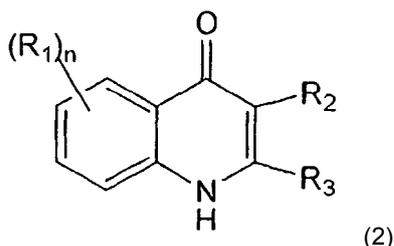
en el que R_{11} representa un átomo de hidrógeno y

20 R_{12} y R_{13} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo cíclico C1-6 opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; cadena lineal, cadena ramificada, o alcoxi C1-6 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno; o nitro.

3. El compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1 o una sal del mismo, para el control de los organismos nocivos.

25 4. Un procedimiento para producir el compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

nitroar un compuesto de fórmula (2)



en la que

5 R_1 , que pueden ser el mismo o diferentes, representa(n) un átomo de halógeno; cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-6 cíclico sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo; alcoxi C1-6 opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo; o nitro,

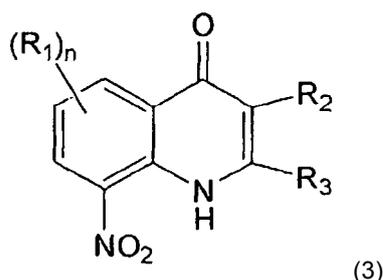
n es un número entero de 0 (cero) a 3,

R_2 representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; o cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-4 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo y

10 R_3 representa un átomo de hidrógeno; un átomo de halógeno; o cadena lineal, cadena ramificada, o alquilo C1-12 cíclico opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno o hidroxilo, o

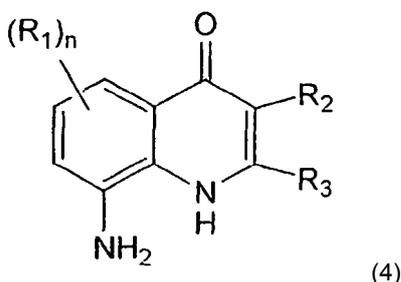
R_2 y R_3 juntos pueden representan $-(CH_2)_m-$ en el que m es un número entero de 3 o 4,

para dar un compuesto de fórmula (3)



en el que R_1 , n , R_2 y R_3 son según se definen en la fórmula (2);

15 reducir el compuesto de fórmula (3) para dar un compuesto de fórmula (4)



en el que R_1 , n , R_2 y R_3 son según se definen en la fórmula (2); y

diazotizar el compuesto de fórmula (4) para dar el compuesto de fórmula (1).

20 5. El compuesto de fórmula (1) de acuerdo con la reivindicación 1 o una sal del mismo, en el que n de fórmula (1) es un número entero de 1 a 3.

6. Un agente de control del organismo nocivo que comprende como un ingrediente activo al menos uno de los compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 y 5, incluyendo el compuesto en el que n es 0, R_2 representa un átomo de hidrógeno y R_3 representa metilo, o sales del mismo.

25 7. Un procedimiento para controlar un organismo nocivo, que comprende la etapa de tratamiento de una planta, que ha sido dañada por un organismo nocivo o hay un temor de que sea dañada por un organismo nocivo, con el compuesto

de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 y 5, incluyendo el compuesto en el que n es 0, R₂ representa un átomo de hidrógeno y R₃ representa metilo o una sal del mismo.

8. Uso del compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 y 5, incluyendo el compuesto en el que n es 0, R₂ representa un átomo de hidrógeno y R₃ representa metilo, o una sal del mismo, para la elaboración de un agente de control de organismos nocivos.
- 5