

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 260**

51 Int. Cl.:

C07D 249/08 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01)
A01P 7/00 (2006.01)
A01P 9/00 (2006.01)
A01P 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2010 E 10714247 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013 EP 2427439**

54 Título: **N-(4-perfluoroalquilfenil)-4-triazolilbenzamidas como insecticidas**

30 Prioridad:

06.05.2009 GB 0907823

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.04.2013

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**MAIENFISCH, PETER;
GODFREY, CHRISTOPHER RICHARD AYLES y
JUNG, PIERRE JOSEPH MARCEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 402 260 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).

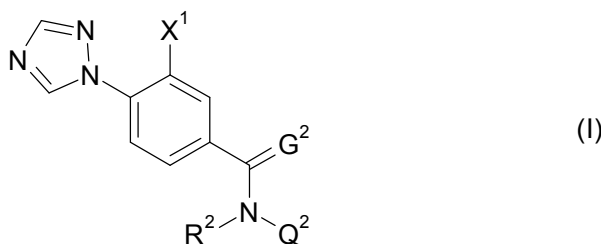
DESCRIPCIÓN

N-(4-perfluoroalquilfenil)-4-triazolilbenzamidias como insecticidas

- 5 La presente invención se refiere a nuevos derivados benzamida triazol-sustituídos, describe procedimientos e intermediarios para su preparación y se refiere a métodos de uso de estos para el control de plagas de insectos, ácaros, nematodos y moluscos, y a composiciones insecticidas, acaricidas, nematocidas y moluscicidas que los comprenden.
- 10 Los compuestos que tienen propiedades insecticidas se describen en EP 1.714.958, JP 2006/306771, WO 2006/137376, EP 1.916.236, WO 2007/017075, WO 2008/000438, WO 2008/074427 y WO 2009/049845. Los derivados amida que tienen propiedades antagonistas del receptor 5HT_{1D} se describen para uso farmacéutico en WO 95/04729. Se necesitan métodos alternativos para el control de plagas. Preferiblemente, los nuevos compuestos pueden poseer propiedades insecticidas mejoradas, tales como eficacia mejorada, selectividad mejorada, menor tendencia a generar resistencia o actividad contra un rango de plagas más amplio. Los
- 15 compuestos pueden ser formulados de manera más ventajosa o proveer liberación más eficiente y retención en sitios de acción, o pueden ser más rápidamente biodegradados.

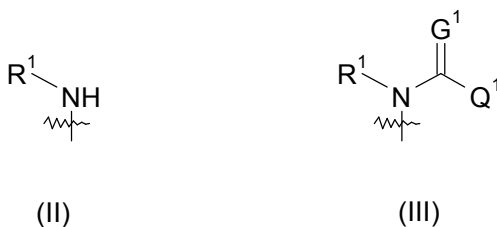
20 Se ha hallado sorprendentemente que ciertos derivados benzamida triazol-sustituídos tienen propiedades insecticidas.

Por consiguiente, la presente invención provee un compuesto de fórmula (I)



25 donde

X¹ es NO₂, NH₂, un grupo de fórmula (II) o un grupo de fórmula (III)



30 G¹ y G² son cada uno independientemente oxígeno o azufre;

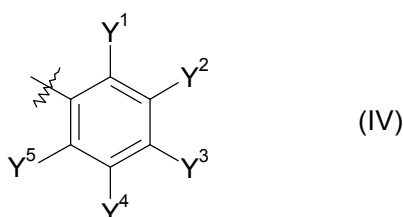
Q¹ es arilo o heterociclilo, cada uno opcionalmente sustituido con de uno a cinco sustituyentes R³, que pueden ser iguales o diferentes;

35 R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alquilcarbonilo C₁-C₈, o alcoxicarbonilo C₁-C₈;

R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alquilcarbonilo C₁-C₈, o alcoxicarbonilo C₁-C₈;

40 R³ es halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, o haloalcoxi C₁-C₄;

Q² es un grupo de fórmula (IV)



Y¹ e Y⁵ están cada uno seleccionados independientemente entre halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₃, haloalquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, haloalquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃ o haloalquilsulfonilo C₁-C₃;

5 Y³ está seleccionado entre perfluoralquilo C₂-C₆, perfluorcicloalquilo C₂-C₆, hidroxiperfluoralquilo C₂-C₆, alquilcarbonilo C₁-C₄-perfluoralquilo C₂-C₆, haloalquilcarbonilo C₁-C₄-perfluoralquilo C₂-C₆, perfluoralquiltio C₁-C₆, perfluoralquilsulfinilo C₁-C₆, perfluoralquilsulfonilo C₁-C₆, arilcarbonilo C₁-C₆, y arilcarbonilo C₁-C₆-perfluoralquilo C₂-C₆ en los cuales el grupo arilo puede estar sustituido con de uno a cinco grupos R⁴, que pueden ser iguales o diferentes;

10

Y² e Y⁴ están cada uno seleccionados independientemente de hidrógeno, halógeno y alquilo C₁-C₄; y

R⁴ es halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄;

15

o una sal agroquímicamente aceptable o sus N-óxidos.

Los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes isómeros geométricos u ópticos (enantiómeros y/o diaesterioisómeros) o formas tautoméricas. Esta invención abarca todos estos isómeros y tautómeros y sus mezclas en todas las proporciones así como también formas isotópicas tales como compuestos deuterizados.

20

A menos que se indique lo contrario, el alquilo, por sí solo o como parte de otro grupo, tal como alcoxi, alquilcarbonilo o alcoxicarbonilo, puede ser de cadena recta o ramificada y puede contener de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6, más preferiblemente de 1 a 4, y de la forma más preferida de 1 a 3. Los ejemplos de alquilo incluyen metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *iso*-butilo y *ter*-butilo.

25

Hidroxialquilo son grupos alquilo, que están sustituidos con uno o más grupos hidroxilo, e incluye por ejemplo, hidroximetilo y 1,3-dihidroxipropilo.

Halógeno significa flúor, cloro, bromo o yodo.

30

Los grupos haloalquilo pueden contener uno o más átomos de halógeno iguales o diferentes, e incluyen por ejemplo, difluorometilo, trifluorometilo, clorodifluorometilo, 2,2,2-trifluoretilo y 2,2-difluoretilo. Los grupos perfluoralquilo son grupos alquilo que están completamente sustituidos con átomos de flúor e incluyen por ejemplo, trifluorometilo, pentafluoretilo, heptafluorprop-2-ilo y nonafluorbut-2-ilo.

35

Los grupos perfluoralquilo son grupos alquilo que están completamente sustituidos con átomos de flúor e incluyen por ejemplo, trifluorometilo, pentafluoretilo, heptafluorprop-2-ilo y nonafluorbut-2-ilo.

40

Los grupos hidroxiperfluoralquilo son grupos hidroxialquilo que están sustituidos en cada posición disponible con un átomo de flúor e incluyen, por ejemplo, hexafluor-2-hidroxiprop-2-ilo y octafluor-2-hidroxibut-2-ilo.

Los grupos cicloalquilo pueden ser monocíclicos o bicíclicos y pueden contener preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente de 4 a 7, y de la forma más preferida de 5 a 6, e incluyen por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo y biciclo[2.2.1]heptan-2-ilo.

45

Los grupos perfluorcicloalquilo son grupos cicloalquilo que están sustituidos en cada posición disponible con un átomo de flúor, e incluyen por ejemplo, undecafluorciclohexilo.

Arilo incluye fenilo, naftilo, antraceno, indenilo, fenantrenilo y bifenilo, siendo preferido el fenilo.

50

Heteroarilo significa un hidrocarburo aromático mono-, bi- o tricíclico, que contiene de 3 a 14, preferiblemente de 4 a 10, más preferiblemente de 4 a 7, más preferiblemente de 5 a 6 átomos en el anillo, que incluye de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Los ejemplos incluyen furilo, tienilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo, triazolilo, tetrazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, tetrazinilo, indolilo, benzotienilo, benzofuranilo, benzimidazolilo, benzotiadiazolilo, indazolilo, benzotriazolilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, quinolilo, isoquinolilo, ftalazinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinnolinilo y naftiridinilo. Preferiblemente, son grupos heteroarilo monocíclicos que contienen de 4 a 7, preferiblemente de 5 a 6 átomos en el anillo, incluyendo 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre.

60

Heterociclilo, tal como se usa aquí, incluye heteroarilo, y además puede ser un hidrocarburo monocíclico o bicíclico, saturado o parcialmente insaturado que contiene de 3 a 10 átomos en el anillo que incluye de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, más preferiblemente, 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Los ejemplos de grupos heterociclilo no aromáticos son oxiranilo, azetidino, tetrahidrofurano, tiolanilo,

pirrolidinilo, pirrolinilo, imidazolidinilo, imidazolinilo, sulfolanilo, dioxolanilo, dihidropiranilo, tetrahidropiranilo, piperidinilo, pirazolinilo, pirazolidinilo, 1,3-dioxanilo, 1,4-dioxanilo, morfolinilo, ditianilo, tiomorfolinilo, piperazinilo, azepinilo, oxazepinilo, tiazepinilo, tiazolinilo, diazapanilo, 2,3-dihidrobenzofuranilo, 3,4-dihidro-2H-benzo[b][1,4]dioxepinilo, benzo[1,3]dioxolanilo y 2,3-dihidrobenzo[1,4]dioxinilo.

5 Los valores preferidos de X^1 , G^1 , G^2 , Q^1 , R^1 , R^2 , R^3 , Q^2 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 y R^4 son, en cualquier combinación, tal como se establecen a continuación.

10 En un primer aspecto preferido de la invención, X^1 es NO_2 .

En un segundo aspecto preferido de la invención, X^1 es NH_2 .

En un tercer aspecto preferido de la invención, X^1 es un grupo de fórmula (II)

15 En un cuarto aspecto preferido de la invención, X^1 es un grupo de fórmula (III).

Preferiblemente, G^1 es oxígeno.

Preferiblemente, G^2 es oxígeno.

20 Preferiblemente, Q^1 es arilo o heteroarilo; cada uno opcionalmente sustituido con de uno a cinco sustituyentes R^3 , que pueden ser iguales o diferentes.

25 Más preferiblemente, Q^1 está seleccionado entre fenilo, bifenilo y un grupo heteroarilo monocíclico de cinco a seis miembros que contiene 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre; cada uno opcionalmente sustituido con de uno a cinco sustituyentes R^3 , que pueden ser iguales o diferentes.

30 Aún más preferiblemente, Q^1 está seleccionado entre fenilo, bifenilo, furilo, tienilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiadiazolilo, triazolilo, tetrazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, tetrazinilo, indolilo, benzotienilo, benzofuranilo, benzimidazolilo, benzotiadiazolilo, indazolilo, benzotriazolilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, quinolilo, isoquinolilo, ftalazinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinnolinilo y naftiridinilo; cada uno opcionalmente sustituido con de uno a cinco R^3 , y más preferiblemente con de uno a tres sustituyentes R^3 , que pueden ser iguales o diferentes.

35 Aún más preferiblemente, Q^1 está seleccionado entre fenilo, bifenilo, furanilo, piridilo, tienilo, tiadiazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, pirazolilo y pirimidinilo; cada uno opcionalmente sustituido con de uno a tres sustituyentes R^3 , que pueden ser iguales o diferentes.

40 Aún más preferiblemente, Q^1 es fenilo, opcionalmente sustituido con de uno a tres sustituyentes R^3 , que pueden ser iguales o diferentes.

Preferiblemente, R^3 está seleccionado entre ciano, nitro, flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, isopropilo, ter-butilo, trifluorometilo, metoxi y trifluorometoxi.

45 De la forma más preferida, R^3 está seleccionado entre ciano, nitro, cloro, flúor y metilo.

De la forma más preferida, Q^1 está seleccionado entre 4-cianofenilo, 4-fluorfenilo, 2-metil-3-nitrofenilo y 2-cloro-4-fluorfenilo.

50 Preferiblemente, R^1 es hidrógeno, metilo o etilo y de la forma más preferida, hidrógeno.

Preferiblemente, R^2 es hidrógeno.

55 Preferiblemente, Y^1 es halógeno, ciano, alquilo $\text{C}_1\text{--C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{--C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{--C}_4$ -alquilo $\text{C}_1\text{--C}_4$ o alquiltio $\text{C}_1\text{--C}_3$. Más preferiblemente, Y^1 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio, o metoximetilo. De la forma más preferida, Y^1 es cloro, bromo, metilo, etilo o ciano.

60 Preferiblemente, Y^2 es hidrógeno, cloro, flúor o metilo. Más preferiblemente, Y^2 es hidrógeno o flúor. De la forma más preferida, Y^2 es hidrógeno.

Preferiblemente, Y^3 es perfluoralquilo $\text{C}_2\text{--C}_6$. Más preferiblemente, Y^3 es heptafluorpropilo o nonafluorbutilo. Aún más preferiblemente, Y^3 es heptafluorprop-2-ilo o nonafluorbut-2-ilo.

65 Preferiblemente, Y^4 es hidrógeno, cloro, flúor o metilo. Más preferiblemente, Y^4 es hidrógeno o flúor. De la forma más preferida, Y^4 es hidrógeno.

Preferiblemente, Y^5 es halógeno, ciano, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 o alquiltio C_1-C_3 . Más preferiblemente, Y^5 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio o metoximetilo. De la forma más preferida, Y^5 es cloro, bromo, metilo, etilo o ciano.

5 Preferiblemente, R^4 es cloro, flúor, ciano, nitro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi o trifluorometoxi.

Preferiblemente, Q^2 es 2,6-dimetil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2,6-dietil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2-etil-6-metil-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, 2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, 2-bromo-6-cloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo o 2,6-dicloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo.

10 De la forma más preferida, Q^2 es 2,6-dimetil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2,6-dietil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2-etil-6-metil-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, 2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo.

En una realización preferida del primer aspecto de la invención,

15 X^1 es NO_2 .

G^2 es oxígeno;

20 R^2 es hidrógeno;

Y^1 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio o metoximetilo;

Y^2 e Y^4 son ambos hidrógeno;

25 Y^3 es heptafluorprop-1-ilo, heptafluorprop-2-ilo, nonafluorbut-2-ilo o undecafluorciclohexilo; y

Y^5 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio o metoximetilo.

30 En una realización más preferida del primer aspecto de la invención,

X^1 es NO_2 .

G^2 es oxígeno;

35 R^2 es hidrógeno; y

Q^2 es 2,6-dimetil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2,6-dietil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2-etil-6-metil-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, 2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, 2-bromo-6-cloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo o 2,6-dicloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo.

40

En una realización preferida del segundo aspecto de la invención,

X^1 es NH_2 ;

45 G^2 es oxígeno;

R^2 es hidrógeno;

50 Y^1 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio o metoximetilo;

Y^2 e Y^4 son ambos hidrógeno;

Y^3 es heptafluorprop-1-ilo, heptafluorprop-2-ilo, nonafluorbut-2-ilo o undecafluorciclohexilo; y

55 Y^5 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio o metoximetilo.

En una realización más preferida del segundo aspecto de la invención,

60 X^1 es NH_2 ;

G^2 es oxígeno;

R^1 y R^2 son ambos hidrógeno; y

65

Q^2 es 2,6-dimetil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2,6-dietil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2-etil-6-metil-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, 2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, 2-bromo-6-cloro-4-(nonafluor-but-2-il)fenilo o 2,6-dicloro-4-(nonafluor-but-2-il)fenilo.

5 En una realización preferida del tercer aspecto de la invención,

X^1 es un grupo de fórmula (II)

G^2 es oxígeno;

10

R^2 es hidrógeno;

Y^1 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio o metoximetilo;

15 Y^2 e Y^4 son ambos hidrógeno;

Y^3 es heptafluorprop-1-ilo, heptafluorprop-2-ilo, nonafluorbut-2-ilo o undecafluorciclohexilo; y

Y^5 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio o metoximetilo.

20

En una realización más preferida del tercer aspecto de la invención,

X^1 es un grupo de fórmula (II)

25 X^1 es NH_2 ;

G^2 es oxígeno;

R^1 y R^2 son ambos hidrógeno; y

30

Q^2 es 2,6-dimetil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2,6-dietil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2-etil-6-metil-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, 2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, 2-bromo-6-cloro-4-(nonafluor-but-2-il)fenilo o 2,6-dicloro-4-(nonafluor-but-2-il)fenil.

35 En una realización preferida del cuarto aspecto de la invención,

X^1 es un grupo de fórmula (III);

G^1 y G^2 son ambos oxígeno;

40

R^1 y R^2 son ambos hidrógeno;

Q^1 es fenilo, opcionalmente sustituido con de uno a tres sustituyentes R^3 , que pueden ser iguales o diferentes;

45 R^3 está seleccionado entre ciano, nitro, flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, isopropilo, ter-butilo, trifluorometilo, metoxi y trifluorometoxi.

Y^1 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio o metoximetilo;

50 Y^2 e Y^4 son ambos hidrógeno;

Y^3 es heptafluorprop-1-ilo, heptafluorprop-2-ilo, nonafluorbut-2-ilo o undecafluorciclohexilo; y

Y^5 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio o metoximetilo.

55

En una realización más preferida del cuarto aspecto de la invención,

X^1 es un grupo de fórmula (III);

60 G^1 y G^2 son ambos oxígeno;

R^1 y R^2 son ambos hidrógeno;

Q^1 es 4-cianofenilo, 4-fluorfenilo, 2-metil-3-nitrofenilo o 2-cloro-4-fluorfenilo.

65

Q^2 es 2,6-dimetil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2,6-dietil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2-etil-6-metil-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, 2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, 2-bromo-6-cloro-4-(nonafluor-but-2-il)fenilo o 2,6-dicloro-4-(nonafluor-but-2-il)fenilo.

5 Los compuestos más preferidos de fórmula (I) están seleccionados entre:

N-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)fenil]-3-nitro-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;

3-amino-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)-fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;

10 3-(4-cianobenzoilamino)-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;

15 3-(2-metil-3-nitrobenzoilamino)-*N*-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)-6-metilfenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;

3-(2-cloro-4-fluorbenzoilamino)-*N*-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)-6-metilfenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;

20 3-(4-cianobenzoilamino)-*N*-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometil-propil)-6-metilfenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;

3-(2-cloro-4-fluorbenzoilamino)-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;

25 3-(2-metil-3-nitrobenzoilamino)-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;

3-(4-fluorbenzoilamino)-*N*-[2,6-dietil-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluorometil-etil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;

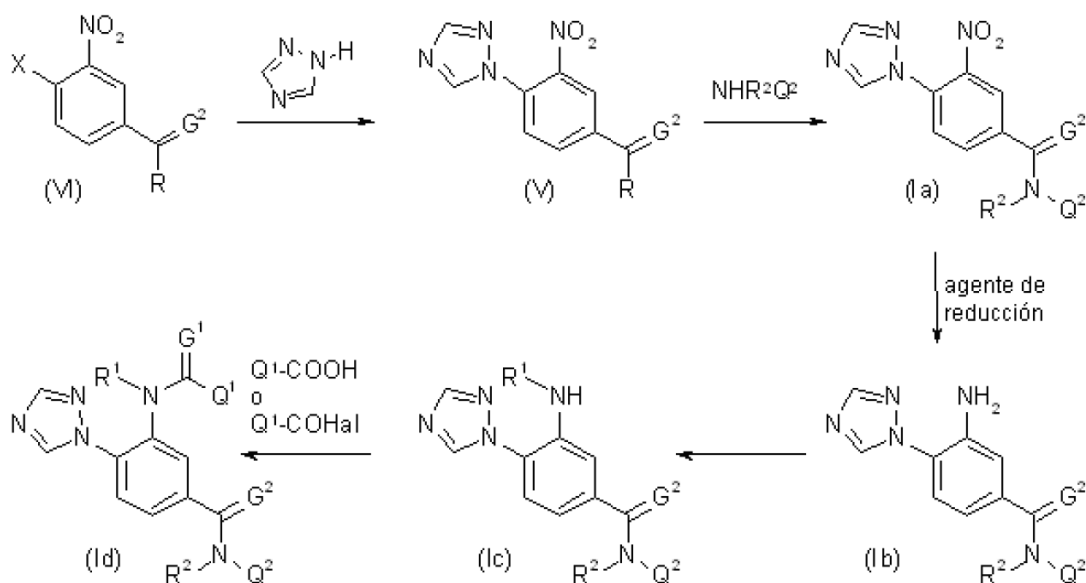
30 3-(4-fluorbenzoilamino)-*N*-[2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluorometil-etil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;

35 3-(4-fluorbenzoilamino)-*N*-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometil-propil)-6-metilfenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida; y

3-(4-fluorbenzoilamino)-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida.

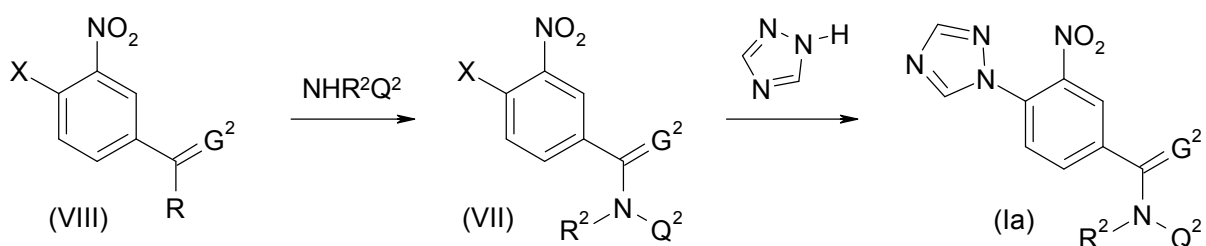
40 Los compuestos de la invención pueden prepararse mediante los métodos que se muestran en el Esquema 1 y en el Esquema 2.

Esquema 1



- 1) Los compuestos de fórmula (V) donde G^2 es oxígeno pueden prepararse a partir de un compuesto de fórmula (VI) donde G^2 es oxígeno y X es halógeno, tal como flúor o cloro, mediante reacción con 1H-1,2,4-triazol. La presencia del grupo nitrógeno facilita el desplazamiento del grupo saliente por 1H-1,2,4-triazol.
- 5 2) Los compuestos de fórmula (Ia) donde G^2 es oxígeno pueden prepararse a partir de un compuesto de fórmula (V) donde G^2 es oxígeno y R es OH, Cl o alcoxi C_1-C_6 , mediante acilación con una amina de fórmula NHR^2Q^2 . Cuando R es OH la reacción puede realizarse en presencia de un reactivo de acoplamiento, tal como N,N'-diciclohexilcarbodiimida ("DCC"), clorhidrato de 1-etil-3-[3-dimetilamino-propil]carbodiimida ("EDC") o cloruro bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico ("BOP-Cl"), en presencia de una base y opcionalmente en presencia de un catalizador nucleofílico, tal como hidroxibenzotriazol. Cuando R es Cl, la reacción puede llevarse a cabo en presencia de una base y opcionalmente en presencia de un catalizador nucleofílico. Las bases apropiadas incluyen por ejemplo, piridina, trietilamina, 4-(dimetilamino)piridina o diisopropiltilamina. Cuando R es alcoxi C_1-C_6 el éster puede convertirse directamente en la amida calentando conjuntamente el éster y la amina en un procedimiento térmico.
- 10 3) Los haluros ácidos de fórmula (V) donde G^2 es oxígeno y R es Cl, F o Br pueden prepararse a partir de ácidos carboxílicos de fórmula (V) donde G^2 es oxígeno y R es OH, en condiciones convencionales tales como el tratamiento con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo.
- 15 4) Los ácidos carboxílicos de fórmula (V) donde G^2 es oxígeno y R es OH, pueden formarse a partir de ésteres de fórmula (V) donde G^2 es oxígeno y R es alcoxi C_1-C_6 , tal como mediante el tratamiento del éster con hidróxido alcalino, tal como hidróxido de sodio, en un solvente, tal como etanol y/o agua.
- 20 5) Los compuestos de fórmula (Ib) donde G^2 es oxígeno pueden prepararse mediante la reducción de un compuesto nitro de fórmula (Ia) donde G^2 es oxígeno, tal como mediante el tratamiento con polvo metálico de hierro o con cloruro de estaño en condiciones ácidas, o hidrogenación catalizada por un metal noble tal como paladio o carbono.
- 25 6) Los compuestos de fórmula (Ic) donde G^2 es oxígeno pueden prepararse a partir de compuestos de fórmula (Ib) mediante el tratamiento consecutivo con un alcohol R^1-OH en condiciones ácidas y luego la formación del enlace $N-R^1$. Como alternativa, pueden usarse reacciones basadas en versiones oxidadas de alcoholes tales como los haluros o sulfonatos correspondientes. Por ejemplo, la aminación reductiva puede lograrse mediante el tratamiento de la amina con un aldehído o cetona y un agente reductor tal como cianoborohidruro de sodio o borohidruro de sodio. Como alternativa, la alquilación puede lograrse mediante el tratamiento de la amina con un agente de alquilación tal como un haluro de alquilo, opcionalmente en presencia de una base. Como alternativa, la arilación puede lograrse mediante el tratamiento de la amina con un sulfonato o haluro de arilo en presencia de un sistema de catalizador/ligando apropiado, a menudo un complejo de paladio (0). Los alcoholes de fórmula R^1-OH son comercialmente obtenibles o bien pueden prepararse mediante métodos conocidos por un experto en la materia.
- 30 7) Los compuestos de fórmula (Ia) donde G^1 y G^2 son ambos oxígeno pueden prepararse mediante el tratamiento de un compuesto de fórmula (Ib) donde G^2 es oxígeno mediante acilación con un ácido carboxílico de fórmula Q^1-COOH o un haluro ácido de fórmula $Q^1-COHal$, donde Hal es Cl, F o Br, en condiciones convencionales que se describen en 2).
- 35 8) Los compuestos de fórmula (Ia) donde G^1 y G^2 son ambos azufre pueden prepararse a partir de un compuesto de fórmula (Ia) donde G^1 y G^2 son ambos oxígeno mediante el tratamiento con un reactivo de tio-transferencia tal como un reactivo de Lawesson o pentasulfuro de fósforo.
- 40 9) Los compuestos de fórmula (Ia) donde G^1 es oxígeno y G^2 es azufre pueden prepararse mediante el tratamiento de un compuesto de fórmula (Ib) donde G^2 es oxígeno con un reactivo de tio-transferencia tal como se definió en 8) antes del acoplamiento con un ácido carboxílico de fórmula Q^1-COOH o un haluro ácido de fórmula $Q^1-COHal$, donde Hal es Cl, F o Br.
- 45 50

Esquema 2



10) Como alternativa, los compuestos de fórmula (Ia) donde G^2 es oxígeno pueden prepararse a partir de un compuesto de fórmula (VII) donde G^2 es oxígeno y X es halógeno tal como flúor o cloro mediante reacción con 1H-1,2,4-triazol. La presencia del grupo nitro facilita el desplazamiento del grupo saliente por 1H-1,2,4-triazol.

- 5 11) Los compuestos de fórmula (VII) donde G^2 es oxígeno pueden prepararse a partir de un compuesto de fórmula (VIII) donde G^1 es oxígeno y R es OH, Cl o alcoxi C_1-C_6 , mediante acilación con una amina de fórmula NHR^2Q^2 usando las condiciones de reacción convencionales que se describen en 2).

10 Los compuestos de fórmula (I) pueden usarse para controlar infestaciones de plagas de insectos tales como Lepidópteros, Dípteros, Hemípteros, Tisanópteros, Ortópteros, Dictiópteros, Coleópteros, Sifonópteros, Himenópteros e Isópteros y también otras plagas de invertebrados, por ejemplo plagas de ácaros, nematodos y moluscos. Los insectos, ácaros, nematodos y moluscos se denominan colectivamente a continuación plagas. Las plagas que pueden controlarse mediante el uso de los compuestos de la invención incluyen aquellas plagas asociadas con la agricultura (que es un término que incluye el desarrollo de cultivos para la obtención de productos alimenticios y fibras), horticultura y cría de animales domésticos, animales de compañía, silvicultura y almacenamiento de productos de origen vegetal (tales como frutos, granos y maderamen): aquellas plagas asociadas con el deterioro de estructuras hechas por el hombre y la transmisión de enfermedades de hombres y animales; y también plagas molestas (tales como moscas).

20 Los ejemplos de especies de plagas que pueden controlarse mediante los compuestos de fórmula (I) incluyen: *Myzus persicae* (áfido), *Aphis gossypii* (áfido), *Aphis fabae* (áfido), *Lygus* spp. (cápsidas), *Dysdercus* spp. (cápsidas), *Nilaparvata lugens* (insectos saltadores de las plantas), *Nephotettix incticeps* (insectos saltadores de las hojas), *Nezara* spp. (chinche del bosque), *Euschistus* spp. (chinche del bosque), *Leptocorisa* spp. (chinche del bosque), *Frankliniella occidentalis* (trips), *Thrips* spp. (trips), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la papa de Colorado), *Anthonomus grandis* (gorgojo de la vaina), *Aonidiella* spp. (coco), *Trialeurodes* spp. (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Ostrinia nubilalis* (gorgojo del maíz europeo), *Spodoptera littoralis* (gusano de la hoja de algodón), *Heliothis virescens* (gusano del brote del tabaco), *Helicoverpa armigera* (gusano de la vaina de algodón), *Helicoverpa zea* (gusano de la vaina de algodón), *Sylepta derogata* (larva enrollada de la hoja de algodón), *Pieris brassicae* (mariposa blanca), *Plutella xylostella* (polilla diamante), *Agrotis* spp. (orugas nocturnas), *Chilo suppressalis* (insecto perforador del tallo de arroz), *Locusta migratoria* (langosta), *Chortiocetes terminifera* (langosta), *Diabrotica* spp. (gusanos de la raíz), *Panonychus ulmi* (ácaro rojo europeo), *Panonychus citri* (ácaro rojo de los cítricos), *Tetranychus urticae* (arañuela de dos manchas), *Tetranychus cinnabarinus* (arañuela carmín), *Phyllocoptruta oleivora* (roya de los cítricos), *Polyphagotarsonemus latus* (ácaro ancho), *Brevipalpus* spp. (ácaros planos), *Boophilus microplus* (garrapata del ganado), *Dermacentor variabilis* (garrapata del ganado americano), *Ctenocephalides felis* (pulga de gato), *Liriomyza* spp. (insecto minador de hojas), *Musca domestica* (mosca), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Culex* spp. (mosquitos), *Lucilia* spp. (moscardones), *Blattella germanica* (cucaracha), *Periplaneta americana* (cucaracha), *Blatta orientalis* (cucaracha), termitas de Mastotermitidae (por ejemplo *Mastotermes* spp.), Kalotermitidae (por ejemplo *Neotermes* spp.), Rhinotermitidae (por ejemplo *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus* y *R. santonensis*) y Termitidae (por ejemplo *Globitermes sulfureus*), *Solenopsis geminata* (cocuyo), *Monomorium pharaonis* (hormiga del faraón), *Damalinea* spp. y *Linognathus* spp. (piojos mordedores y succionadores), *Meloidogyne* spp. (nematodos de nudo de raíz), *Globodera* spp y *Heterodera* spp (nematodos císticos), *Pratylenchus* spp (nematodos de lesión), *Rhodopholus* spp. (nematodos horadadores de banana), *Tylenchulus* spp. (nematodos de los cítricos), *Haemonchus contortus* (gusano percha de barbero), *Caenorhabditis elegans* (anguilula del vinagre), *Trichostrongylus* spp. (nematodos gastrointestinales) y *Deroceras reticulatum* (babosa).

50 La invención provee por lo tanto un método para el control de insectos, ácaros, nematodos o moluscos, que comprende aplicar una cantidad insecticida, acaricida, nematocida o moluscicida eficaz de un compuesto de fórmula (I), o una composición que contiene un compuesto de fórmula (I), a una plaga, un lugar donde hay plagas, preferiblemente una planta o a una planta susceptible al ataque de una plaga. Los compuestos de fórmula (I) se usan preferiblemente contra insectos y ácaros.

El término "planta" tal como se usa aquí, incluye plántulas, arbustos y árboles.

55 Se entiende que cultivos incluyen también aquellos cultivos que se han convertido en tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo, inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) por medio de métodos convencionales de crianza o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha convertido en tolerante a las imidazolinonas, por ejemplo, imazamox, por medio de métodos convencionales de crianza, es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que se han convertido en tolerantes a los herbicidas mediante métodos de ingeniería genética, incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes al glifosato y glufosinato comercialmente disponibles con los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

65 Se entiende también que cultivos son aquellos que se han convertido en resistentes a los insectos dañinos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo maíz Bt (resistente al gorgojo del maíz europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo de la planta de algodón) y también papas Bt (resistentes al escarabajo de la papa de Colorado). Los ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). Los ejemplos de plantas

transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y que expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®.

5 Los cultivos de plantas o su material de siembra, pueden ser tanto resistentes a los herbicidas como, al mismo tiempo, resistentes a ser consumidos por los insectos (eventos transgénicos “apilados”). Por ejemplo, las semillas pueden tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticida y ser al mismo tiempo tolerantes al glifosato.

10 Se entiende también que cultivos son aquellos que se obtienen por métodos convencionales de crianza o ingeniería genética y que contienen los denominados rasgos del producto, (por ejemplo estabilidad de almacenamiento mejorada, valor nutricional más elevado y sabor mejorado).

15 Con el propósito de aplicar un compuesto de fórmula (I) como insecticida, acaricida, nematocida o moluscicida a una plaga, un lugar donde está la plaga o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga, un compuesto de fórmula (I) es normalmente formulado en una composición que incluye, además del compuesto de fórmula (I), un diluyente o portador inerte apropiado y opcionalmente, un agente tensoactivo (SFA). Los SFA son agentes químicos que son capaces de modificar las propiedades de una interfaz (por ejemplo, interfaces líquida/sólida, líquida/aérea o líquida/líquida) por disminución de la tensión interfacial, lo cual conduce por lo tanto a cambios en otras propiedades (por ejemplo, dispersión, emulsificación y humectación). Se prefiere que todas las composiciones (tanto las formulaciones sólidas como las líquidas) comprendan, en peso, de 0,0001 a 95%, más preferiblemente de 1 a 85%, por ejemplo de 5 a 60%, de un compuesto de fórmula (I). La composición se usa generalmente para el control de plagas de manera que un compuesto de fórmula (I) es aplicado a un régimen de 0,1 g a 10 kg por hectárea, preferiblemente de 1 g a 6 kg por hectárea, más preferiblemente de 1 g a 1 kg por hectárea.

25 Cuando se usa en un recubrimiento para semillas, un compuesto de fórmula (I) es usado a un régimen de 0,0001 g a 10 g (por ejemplo 0,001 g o 0,05 g), preferiblemente de 0,005 g a 10 g, más preferiblemente de 0,005 g a 4 g, por kilogramo de semilla.

30 En otro aspecto, la presente invención provee una composición insecticida, acaricida, nematocida o moluscicida que comprende una cantidad insecticidamente, acaricidamente, nematocidamente o moluscicidamente eficaz de un compuesto de fórmula (I) y un portador o diluyente apropiado para este. La composición es preferiblemente una composición insecticida o acaricida.

35 Las composiciones pueden elegirse entre una variedad de tipos de formulación, incluyendo polvos espolvoreables (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (OL), líquidos de volumen ultra bajo (UL), concentrados emulsionantes (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto aceite en agua (EW) como agua en aceite (EO)), micro-emulsiones (ME), concentrados en suspensión (SC), aerosoles, formulaciones brumosas/ humo, suspensiones en cápsula (CS) y formulaciones para el tratamiento de semillas. El tipo de formulación elegido en cada caso dependerá del propósito particular contemplado y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de fórmula (I).

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

50 Los polvos solubles (SP) pueden prepararse mezclando un compuesto de fórmula (I) con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tales como polisacárido) y, opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes para mejorar la dispersabilidad/solubilidad en agua. La mezcla es triturada luego hasta obtener un polvo fino. Pueden granularse también composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (SG).

55 Pueden prepararse polvos humectables (WP) mezclando un compuesto de fórmula (I) con uno o más diluyentes o portadores sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferiblemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes suspendedores para facilitar la dispersión en líquidos. La mezcla es luego triturada hasta obtener un polvo fino. Pueden granularse también composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (WG).

60 Pueden formarse gránulos (GR) ya sea por granulación de una mezcla de un compuesto de fórmula (I) y uno o más diluyentes o portadores sólidos en polvo, o a partir de gránulos en blanco preformados mediante absorción de un compuesto de fórmula (I) (o una solución de este, en un agente apropiado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de attapulgita, tierra de batán, kieselguhr, tierra de infusorios o tusa de maíz triturada) o mediante adsorción de un compuesto de fórmula (I) (o una solución de este en un agente apropiado), sobre un material de núcleo duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secando, si es

necesario. Los agentes que se usan comúnmente para ayudar a la absorción o adsorción incluyen solventes (tales como solventes de petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes aglutinantes (tales como acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). Uno o más de otros aditivos pueden incluirse también en gránulos (por ejemplo un agente emulsionante, un agente humectante o un agente dispersante).

Pueden prepararse concentrados dispersables (DC) disolviendo un compuesto de fórmula (I) en agua o en un solvente orgánico tal como una cetona, alcohol o glicol éter. Estas soluciones pueden contener un agente tensoactivo (por ejemplo para mejorar la dilución en agua o para prevenir la cristalización en un tanque rociador).

Pueden prepararse concentrados emulsionables (EC) o emulsiones de aceite en agua (EW) mediante la disolución de un compuesto de fórmula (I) en un solvente orgánico (que contiene opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Los solventes orgánicos apropiados para ser usados en EC incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una Marca Registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfúrico o butanol), *N*-alquilpirrolidonas (tales como *N*-metilpirrolidona o *N*-octilpirrolidona), dimetil amidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida de ácido graso C₈-C₁₀) e hidrocarburos clorados. Un producto EC puede emulsionarse espontáneamente por adición a agua, para producir una emulsión con estabilidad suficiente como para permitir la aplicación de rocío a través de un equipo apropiado. La preparación de un EW conlleva obtener un compuesto de fórmula (I) ya sea como líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, puede fundirse a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70°C) o en solución (por disolución en un solvente apropiado) y emulsionar luego el líquido o solución resultante en agua que contenga uno o más SFA, en alto corte, para producir una emulsión. Los solventes apropiados para usar en EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), solventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros solventes orgánicos apropiados que tienen baja solubilidad en agua.

Pueden prepararse microemulsiones (ME) mezclando agua con una mezcla de uno o más solventes con uno o más SFA, para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto de fórmula (I) está presente inicialmente en el agua o en la mezcla de solvente/ SFA. Los solventes apropiados para usar en ME incluyen aquellos descritos anteriormente en la presente, para uso en EC o en EW. Un ME puede ser tanto un sistema de aceite en agua como uno de agua en aceite (qué sistema está presente puede ser determinado por mediciones de conductividad) y puede ser apropiado para mezclar pesticidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Un ME es apropiado para la dilución en agua, ya sea permaneciendo como una microemulsión o formando una emulsión convencional de aceite en agua.

Los concentrados en suspensión (SC) pueden contener suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula (I). Pueden prepararse SC por molienda con bolas o pepitas del compuesto sólido de fórmula (I) en un medio apropiado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Pueden incluirse uno o más agentes humectantes en la composición y puede incluirse un agente suspendedor para reducir el régimen al cual se asientan las partículas. Como alternativa, un compuesto de fórmula (I) puede ser molido en seco y agregado al agua, que contiene agentes descritos anteriormente en la presente, para producir el producto final deseado.

Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de fórmula (I) y un propelente apropiado (por ejemplo *n*-butano). Un compuesto de fórmula (I) puede ser también disuelto o dispersado en un medio apropiado (por ejemplo agua o líquido miscible en agua, tal como *n*-propanol) para proporcionar composiciones para usar en bombas rociadoras no presurizadas, accionadas manualmente.

Un compuesto de fórmula (I) puede mezclarse en estado seco, con una mezcla pirotécnica para formar una composición apropiada para generar en un espacio cerrado, un humo que contiene el compuesto.

Pueden prepararse suspensiones en cápsulas (CS) de manera similar a la preparación de formulaciones de EW, pero con una etapa de polimerización adicional de manera que se obtenga una dispersión acuosa de gotas de aceite, en las cuales cada gota de aceite está encapsulada por una cáscara polimérica y contiene un compuesto de fórmula (I) y, opcionalmente, un portador o diluyente para este. La cáscara polimérica puede ser producida por una reacción de policondensación interfacial o bien por un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proveer una liberación controlada del compuesto de fórmula (I) y pueden usarse para el tratamiento de semillas. Puede formularse también un compuesto de fórmula (I) en una matriz polimérica biodegradable para proveer una liberación controlada y lenta del compuesto.

Una composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición (por ejemplo mejorando la humectación, retención o distribución sobre las superficies; la resistencia a la lluvia en las superficies tratadas; o la absorción o movilidad de un compuesto de fórmula (I)). Dichos aditivos incluyen agentes tensoactivos, aditivos de rocío basados en aceites, por ejemplo ciertos aceites minerales o aceites naturales de

plantas, (tales como aceite de granos de soja y de semilla de colza), y mezclas de estas con otros adyuvantes bio-realizadores (ingredientes que pueden ayudar o modificar la acción de un compuesto de fórmula (I)).

Un compuesto de fórmula (I) puede formularse también para usar como tratamiento de semillas, por ejemplo como composición en polvo, incluyendo un polvo para el tratamiento en seco de semillas (DS), un polvo dispersable en agua (SS) o un polvo dispersable en agua para el tratamiento de una suspensión (WS), o como composición líquida, que incluye un concentrado fluible (FS), una solución (LS) o una suspensión en cápsula (CS). Las preparaciones de composiciones DS, SS, WS, FS y LS son muy similares a aquellas de, respectivamente, las composiciones DP, SP, WP, SC y DC descritas anteriormente. Las composiciones para tratar semillas pueden incluir un agente para ayudar a la adhesión de la composición a la semilla (por ejemplo un aceite mineral o una barrera formadora de película).

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

Los SFA apropiados de tipo catiónico incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo bromuro de amonio cetiltrimetilico), imidazolininas y sales de aminas.

Los SFA aniónicos apropiados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo lauril sulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo dodecil bencensulfonato de sodio, dodecil bencensulfonato de calcio, sulfonato de butilnaftaleno y mezclas de di-isopropil- y tri-isopropil-naftalen sulfonatos de sodio), sulfatos de éter, sulfatos de éter de alcohol (por ejemplo laureth-3-sulfato de sodio), carboxilatos de éter (por ejemplo laureth-3-carboxilato de sodio), ésteres de fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente mono-ésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente di-ésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; adicionalmente estos productos pueden estar etoxilados), sulfosuccinamatos, sulfonatos de parafina u olefina, tauratos y lignosulfonatos.

Los SFA apropiados del tipo anfotérico incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

Los SFA apropiados del tipo no-iónico incluyen productos de condensación de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquifenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros en bloque (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo ésteres de polietileno glicol de ácido graso); óxidos de amina (por ejemplo óxido de lauril dimetil amina) y lecitinas.

Los agentes suspendedores apropiados incluyen coloides hidrofílicos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio) y arcillas que se hinchan (tales como bentonita o attapulgita).

Un compuesto de fórmula (I) puede aplicarse mediante cualquiera de los medios conocidos de aplicación de compuestos pesticidas. Por ejemplo, puede aplicarse, formulado o no formulado, a las plagas o al lugar de las plagas (tales como un hábitat de las plagas, o una planta en desarrollo susceptible de ser infestada por las plagas) o a cualquier parte de la planta, incluyendo el follaje, tallos, ramas o raíces, a la semilla antes de plantarla o a otros medios en los cuales se desarrollan las plantas o en los cuales serán plantadas (tales como en el suelo que rodea las raíces, en el suelo en general, en agua de arrozales o en sistemas de cultivo hidropónico) directamente o puede ser rociado, espolvoreado, aplicado por inmersión, aplicado como formulación de crema o pasta, aplicado como vapor o aplicado a través de la distribución o incorporación de una composición (tal como una composición granular o una composición empaquetada en una bolsa soluble en agua) en el suelo o en un ambiente acuoso.

Un compuesto de fórmula (I) puede ser inyectado también en plantas o puede ser rociado sobre la vegetación usando técnicas de rociado electrodinámico u otros métodos de bajo volumen, o puede ser aplicado mediante sistemas de irrigación en tierra o aérea.

Las composiciones para usar como preparaciones acuosas (soluciones o dispersiones acuosas) son suministradas generalmente en forma de un concentrado que contiene una elevada proporción del ingrediente activo, siendo agregado el concentrado al agua antes del uso. A menudo se requiere que estos concentrados, que pueden incluir DC, SC, EC, EW, ME, SG, SP, WP, WG y CS, soporten el almacenamiento durante períodos de tiempo prolongados y que después de dicho almacenamiento, puedan ser agregados al agua para formar preparaciones acuosas, las cuales permanecen homogéneas durante un período de tiempo suficiente que les permita ser aplicadas mediante un equipo rociador convencional. Dichas preparaciones acuosas pueden contener cantidades variadas de un compuesto de fórmula (I) (por ejemplo de 0,0001 a 10% en peso) dependiendo del propósito para el cual van a ser usados.

Puede usarse un compuesto de fórmula (I) en mezclas con fertilizantes (por ejemplo fertilizantes que contienen nitrógeno, potasio o fósforo). Los tipos de formulación apropiados incluyen gránulos de fertilizante. Las mezclas contienen preferiblemente hasta un 25% en peso del compuesto de fórmula (I).

5 La invención también provee por lo tanto una composición fertilizante que comprende un fertilizante y un compuesto de fórmula (I).

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

El compuesto de fórmula (I) puede ser el único ingrediente activo de la composición o puede estar mezclado con uno o más ingredientes activos adicionales tales como un pesticida, fungicida, sinérgico, herbicida o regulador del crecimiento de plantas cuando sea apropiado. Un ingrediente activo adicional puede: proveer una composición que tiene un espectro de actividad más amplio o persistencia incrementada en un lugar; sinergizar la actividad o complementar la actividad (por ejemplo incrementando la velocidad de efecto o superando la repelencia) del compuesto de fórmula (I); o ayudar a superar o prevenir el desarrollo de resistencia a componentes individuales. El ingrediente activo adicional particular dependerá de la utilidad destinada de la composición. Los ejemplos de pesticidas apropiados incluyen los siguientes:

20 a) Piretroides, tales como permetrina, cipermetrina, fenvalerato, esfenvalerato, deltametrina, cihalotrina (en particular lambda-cihalotrina), bifentrina, fenpropatrina, ciflutrina, teflutrina, piretroides libres de pescado (por ejemplo etofenprox), piretrina natural, tetrametrina, S-bioaletrina, fenflutrina, praletrina o carboxilato de 5-bencill-3-furilmetil-(E)-(1R,3S)-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenmetil) ciclopropano;

25 b) Organofosfatos, tales como profenofos, sulprofos, acefato, metil paration, azinfos-metilo, demeton-s-metilo, heptenofos, tiometon, fenamifos, monocrotofos, profenofos, triazofos, metamidofos, dimetoato, fosfamidon, malation, clorpirifos, fosadona, terbufos, fensulfotión, fonofos, forato, foxim, pirimifos-metilo, pirimifos-etilo, fenitrotion, fostiazato o diazinon;

30 c) Carbamatos (incluyendo aril carbamatos), tales como pirimicarb, triazamato, cloetocarb, carbofuran, furatiocarb, etiofencarb, aldicarb, tiofurox, carbosulfan, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, metomil u oxamil;

35 d) Benzoil ureas, tales como diflubenzuron, triflumuron, hexaflumuron, flufenoxuron o clorfluazuron;

e) Compuestos orgánicos de estaño, tales como cihexatina, óxido de fenbutatina o azociclotina;

f) Pirazoles, tales como tebufenpirad y fenpiroximato;

40 g) Macrolidas, tales como avermectinas o milbemicinas, por ejemplo abamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina, espinosad, azadiractina o espinetoram;

h) Hormonas o feromonas;

45 i) Compuestos de organocloro, tales como endosulfano (en particular alfa-endosulfano), hexacloruro de benceno, DDT, clordano o dieldrin;

j) Amidinas, tales como clordimeform o amitraz;

50 k) Agentes fumigantes, tales como cloropicrina, dicloropropano, bromuro de metilo o metam;

l) Compuestos neonicotinoides, tales como imidacloprida, tiacloprida, acetamiprida, nitenpiram, dinotefuran, sulfoxaflor, tiametoxam, clotianidina, nitiiazina o flonicamida;

55 m) Diacilhidrazinas, tales como tebufenozida, cromafenoazida o metoxifenoazida;

n) Éteres difenólicos, tales como diofenolano o piriproxifena;

o) Indoxacarb;

60

p) Clorfenapir;

q) Pimetrozina;

65 r) Espirotetramat, espiroclorfenol o espiromesifeno;

s) Diamidas, tales como flubendiamida, clorantraniliprol o ciantraniliprol;

t) Sulfoxaflor; o

5 u) Metaflumizona.

Además de las clases químicas principales de pesticidas enumerados anteriormente, otros pesticidas que tienen blancos particulares pueden emplearse en la composición, si es apropiado para la utilidad prevista de la composición. Por ejemplo pueden emplearse insecticidas selectivos para cultivos particulares, por ejemplo insecticidas específicos para gorgojos del tallo, (tales como cartap) o insecticidas específicos para langostas (tales como buprofezin) para ser usados en arroz. Como alternativa insecticidas o acaricidas específicos para especies/estadios de insectos en particular, pueden incluirse también en las composiciones (por ejemplo ovo-larvicidas acaricidas, tales como clofentezina, flubenzimina, hexitiazox o tetradifon; motilicidas acaricidas, tales como dicofol o propargita; acaricidas, tales como bromopropilato o clorobenzilato; o reguladores del crecimiento, tales como hidrametilnon, ciromazina, metopreno, clorfluazuron o diflubenzuron).

Los ejemplos de compuestos fungicidas que pueden incluirse en la composición de la invención son (E)-N-metil-2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-iminoacetamida (SSF-129), 4-bromo-2-ciano-N,N-dimetil-6-trifluorometilbenzimidazol-1-sulfonamida, α -[N-(3-cloro-2,6-xililo)-2-metoxiacetamido]- γ -butirolactona, 4-cloro-2-ciano-N,N-dimetil-5-p-tolilimidazol-1-sulfonamida (IKF-916, ciamidazosulfamida), 3-5-dicloro-N-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxopropil)-4-metilbenzamida (RH-7281, zoxamida), N-alil-4,5-dimetil-2-trimetilsililtiofeno-3-carboxamida (MON65500), N-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxi)propionamida (AC382042), N-(2-metoxi-5-piridil)-ciclopropano carboxamida, acibenzolar (CGA245704), alanicarb, aldimorf, anilazina, azaconazol, azoxiestrobina, benalaxil, benomil, biloxazol, bitertanol, blastocidina S, bromuconazol, bupirimato, captafol, captan, carbendazim, clorhidrato de carbendazim, carboxina, carpropamid, carvona, CGA41396, CGA41397, quinometionato, clorotalonil, clorozolinato, clozilacon, compuestos que contienen cobre tales como oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, tallato de cobre y mezcla de Bordeaux, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, debacarb, disulfuro de di-2-piridilo 1,1'-dióxido, diclofluanid, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat, diflumetorim, tiosulfato de O,O-di-iso-propil-S-bencilo, dimefluazol, dimetconazol, dimetomorf, dimetirimol, diniconazol, dinocap, ditianon, cloruro de dodecil dimetil amonio, dodemorf, dodina, doguadina, edifenfos, epoxiconazol, etirimol, etil-(Z)-N-bencil-N-([metil(metil-tioetilidenaminooxicarbonil)amino]tio)- β -alaninato, etridiazol, famoxadona, fenamidona (RPA407213), fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida (KBR2738), fencpiclonil, fenpropidin, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluoroimida, fluquinconazol, flusilazol, flutolanil, flutriafol, folpet, fuberidazol, furalaxil, furametpir, guazatina, hexaconazol, hidroxiiisoxazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb (SZX0722), carbamato de isopropanil butilo, isoprotilano, kasugamicina, kresoxim-metilo, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepronil, metalaxilo, metconazol, metiram, metiram-zinc, metominostrobina, miclobutanil, neoasozin, dimetilditio-carbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, nuarimol, ofurace, compuestos de organomercurio, oxadixilo, oxasulfuron, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicuron, óxido de fenazina, fosetil-Al, ácidos fosforosos, ftalida, picoxiestrobina (ZA1963), polioxinas D, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, ácido propiónico, pirazofos, pirifenox, pirimetanilo, piroquilon, piroxifur, pirrolnitrina, compuestos de amonio cuaternario, quinometionato, quinoxifeno, quintoceno, sipconazol (F-155), pentaclorofenato de sodio, espiroxamina, estreptomycin, azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnaceno, tetraconazol, tiabendazol, tifulzamida, 2-(tiocianometil)tiobenzotiazol, tiofanato-metil, tiram, timibenconazol, tolclifos-metilo, tolilfluaniid, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxiestrobina (CGA279202), triforina, triflumizol, triticonazol, validamicina A, vapam, vinclozolin, zineb y ziram.

Los compuestos de fórmula (I) pueden mezclarse con tierra, turba u otro medio de enraizamiento para la protección de plantas contra enfermedades transportadas por semillas, transportadas por el suelo o enfermedades foliares fungales.

Los ejemplos de sinérgicos apropiados para ser usados en las composiciones incluyen butóxido de piperonilo, sesamex, safroxan y dodecil imidazol.

Los herbicidas y reguladores del crecimiento de plantas apropiados para incluirse en las composiciones dependerán del blanco previsto y del efecto requerido.

Un ejemplo de un herbicida selectivo para arroz que puede incluirse es propanilo. Un ejemplo de un regulador del crecimiento de plantas para ser usado en algodón es PIXTM.

Algunas mezclas pueden comprender ingredientes activos que tienen propiedades físicas, químicas o biológicas significativamente diferentes, de tal modo que no se prestan fácilmente por sí mismas al mismo tipo de formulación convencional. En estas circunstancias, pueden prepararse otros tipos de formulación. Por ejemplo, cuando un ingrediente activo es un sólido insoluble en agua y el otro un líquido insoluble en agua, puede ser posible, sin

embargo, dispersar cada ingrediente activo en la misma fase acuosa continua, mediante la dispersión del ingrediente sólido activo como una suspensión (usando una preparación análoga a la de una SC) pero dispersando el ingrediente activo líquido como una emulsión (usando una preparación análoga a la de una EW). La composición resultante es una formulación de suspoemulsión (SE).

5

Ejemplos

Las siguientes abreviaturas se usan en esta sección: s = singlete; bs = singlete amplio; d = doblete; dd = doble doblete; dt = doble triplete; t = triplete, tt = triple triplete, q = cuarteto, sept = septeto; m = multiplete; Me = metilo; Et = etilo; Pr = propilo; Bu = butilo; M.p. = punto de fusión; RT = tiempo de retención; MH^+ = masa medida del catión molecular.

10

Los siguientes métodos LC–MS se usan para caracterizar los compuestos:

Método 1

15

MS	Espectrómetro de Masa ZQ de Waters (Espectrómetro de masa cuadrupolar simple), método de ionización: electrorrocío, polaridad: ionización positiva, capilar (kV) 3.00, cono (V) 30.00, fuente de temperatura (°C) 100, temperatura de desolvatación (°C) 250, flujo de gas de cono (L/Hr) 50, flujo de gas de desolvatación (L/Hr) 400, rango de masa: 150 a 1000 Da.			
LC	HP 1100 HPLC de Agilent: desgasificador de solvente, bomba cuaternaria, compartimiento de columna caliente y detector de disposición diódica. Columna: Phenomenex Gemini C18, tamaño de partícula 3 µm, 110 Angstrom, 30 x 3 mm, temperatura (°C) 60, rango de longitud de onda DAD (nm): 200 a 500, gradiente de solvente: A = agua + 0.05% de ácido fórmico, B= acetonitrilo / metanol (4:1, v/v) + 0.04% de ácido fórmico.			
	Tiempo (min)	A%	B%	Flujo (ml/min)
	0.00	95.0	5.0	1.700
	2.00	0.0	100.0	1.700
	2.80	0.0	100.0	1.700
	2.90	95.0	5.0	1.700
	3.10	95.0	5.0	1.700

Método 2

MS	Espectrómetro de Masa ZQ de Waters (Espectrómetro de masa cuadrupolar simple), método de ionización: electrorrocío, polaridad: ionización positiva o negativa, capilar (kV) 3.10, cono (V) 30.00, fuente de temperatura (°C) 100, temperatura de desolvatación (°C) 250, flujo de gas de cono (L/Hr) 50, flujo de gas de desolvatación (L/Hr) 400, rango de masa: 150 a 1000 Da.			
LC	HP 1100 HPLC de Agilent: desgasificador de solvente, bomba binaria, compartimiento de columna caliente y detector de disposición diódica. Columna: Phenomenex Gemini C18, tamaño de partícula 3 µm, 110 Angstrom, 30 x 3 mm, temperatura (°C) 60, rango de longitud de onda DAD (nm): 200 a 500, gradiente de solvente: A = agua + 0.05% de ácido fórmico, B= acetonitrilo / metanol (4:1, v/v) + 0.04% de ácido fórmico.			
	Tiempo (min)	A%	B%	Flujo (ml/min)
	0.00	95.0	5.0	1.700
	2.00	0.0	100.0	1.700
	2.80	0.0	100.0	1.700
	2.90	95.0	5.0	1.700
	3.10	95.0	5.0	1.700

Método 4

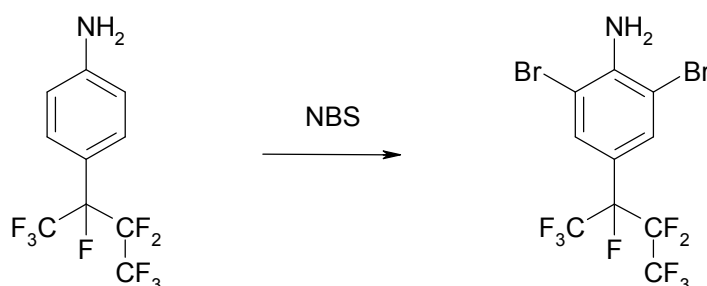
MS	Espectrómetro de Masa ZMD de Micromass (espectrómetro de masa cuadrupolar simple), método de ionización: electrorrocío, polaridad: ionización positiva, capilar (kV) 3.80, cono (V) 30.00, fuente de temperatura (°C) 80, temperatura de desolvatación (°C) 200, flujo de gas de desolvatación (L/Hr) 600, rango de masa: 150 a 1000 Da.			
LC	HP 1100 HPLC de Agilent: desgasificador de solvente, bomba binaria, compartimiento de columna caliente y detector de longitud de onda. Columna: Phenomenex Gemini C18, tamaño de partícula 3 µm, 110 Angstrom, 30 x 3 mm, temperatura (°C) 60, gradiente de solvente: A = agua + 0.05% de ácido fórmico, B= acetonitrilo / metanol (4:1, v/v) + 0.04% de ácido fórmico.			
	Tiempo (min)	A%	B%	Flujo (ml/min)
	0.00	95.0	5.0	1.700
	2.00	0.0	100.0	1.700
	2.80	0.0	100.0	1.700
	2.90	95.0	5.0	1.700
	3.10	95.0	5.0	1.700

Método D

MS	Espectrómetro de Masa ZQ de Waters (espectrómetro de masa cuadrupolar simple), método de ionización: electrorrocío, polaridad: ionización positiva, capilar (kV) 3.00, cono (V) 30.00, fuente de temperatura (°C) 150, temperatura de desolvatación (°C) 350, flujo de gas de cono (L/Hr) 50, flujo de gas de desolvatación (L/Hr) 400, rango de masa: 150 a 1000 Da.			
LC	HP 1100 HPLC de Agilent: desgasificador de solvente, bomba cuaternaria, compartimiento de columna caliente y detector de disposición diódica. Columna: Phenomenex Gemini C18, tamaño de partícula 3 µm, 110 Angstrom, 30 x 3 mm, temperatura (°C) 60, rango de longitud de onda DAD (nm): 200 a 500, gradiente de solvente: A = agua + 0.05% de ácido fórmico, B= acetonitrilo / metanol (4:1, v/v) + 0.04% de ácido fórmico.			
	Tiempo (min)	A%	B%	Flujo (ml/min)
	0.00	95.0	5.0	1.700
	2.00	0.0	100.0	1.700
	2.80	0.0	100.0	1.700
	2.90	95.0	5.0	1.700
	3.10	95.0	5.0	1.700

Ejemplo 11: 2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)fenilamina

5

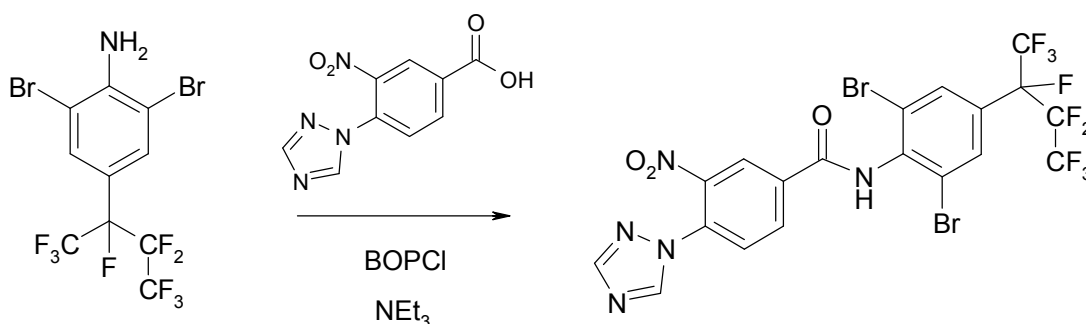


10

Se disolvió 4-(1,2,2,3,3,3-Hexafluor-1-trifluorometil)fenilamina (preparada de acuerdo con EP 1.006.102) (56 g, 180 mmol) en diclorometano (500 ml) y se agregó *N*-bromo-succinimida ("NBS") (76.9 g, 432 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se dividió entre acetato de etilo (200 ml) y agua (200 ml). Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo dos veces con acetato de etilo. Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 8:2) para proporcionar 2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil) fenilamina (51.6 g, rendimiento 61.1%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): 7.58 (s, 2H), 4.90 (bs, 2H).

15

Ejemplo 12: *N*-(2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)fenil)-3-nitro-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º A4 de la Tabla A)



20

25

A una suspensión de 2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)-fenilamina (Ejemplo 11) (635 mg, 1.35 mmol) en 1,2-dicloroetano (6.5 ml) se agregó trietilamina (0.57 ml, 4.06 mmol), seguido de ácido 3-nitro-4-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)benzoico (634 mg, 2.7 mmol) y cloruro de bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico ("BOP-Cl") (689 mg, 2.7 mmol). La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 16 horas. El progreso de la reacción se siguió mediante cromatografía de capa delgada y, debido a que fue necesario en este caso, se agregaron dosis adicionales de ácido 3-nitro-4-(1*H*-1,2,4-triazol-1-il)benzoico (4x 0.675 mmol), cloruro de bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico (4x 1.35 mmol) y trietilamina (4x 1.35 mmol) durante el transcurso de 48 horas. La reacción se apagó con adición de ácido clorhídrico acuoso (1M) y se separaron las fases. La fase orgánica se lavó con carbonato de hidrógeno de sodio acuoso saturado, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía

30

en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 1:2) para proporcionar el Compuesto N.º A4 de la Tabla A (605 mg, rendimiento 65%).

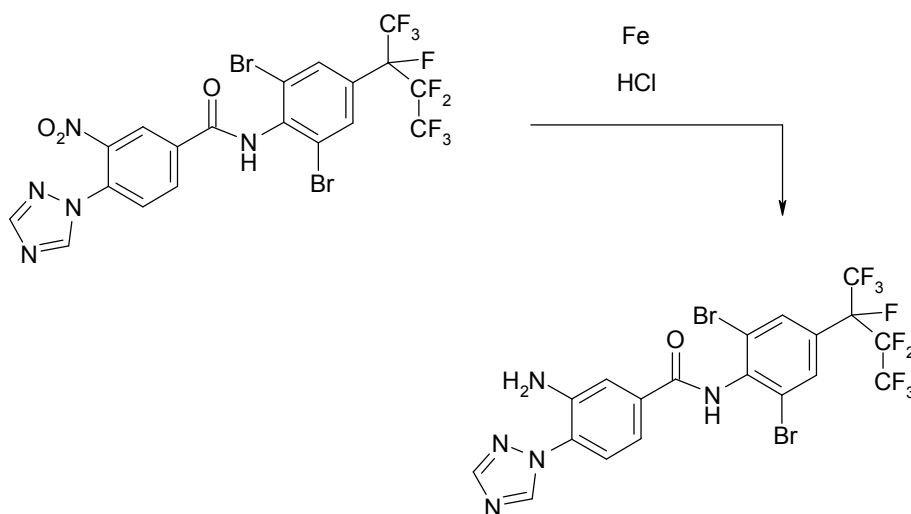
Los siguientes compuestos se prepararon mediante métodos análogos:

5 *N*-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)-6-metilfenil]-3-nitro-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º A3 de la Tabla A).

10 *N*-[2,6-dietil-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluorometiletil)fenil]-3-nitro-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º A2 de la Tabla A), usando diclorometano como solvente.

N-[2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluorometiletil)fenil]-3-nitro-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º A1 de la Tabla A), usando diclorometano como solvente.

15 Ejemplo 13: 3-amino-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)-fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º B4 de la Tabla B)

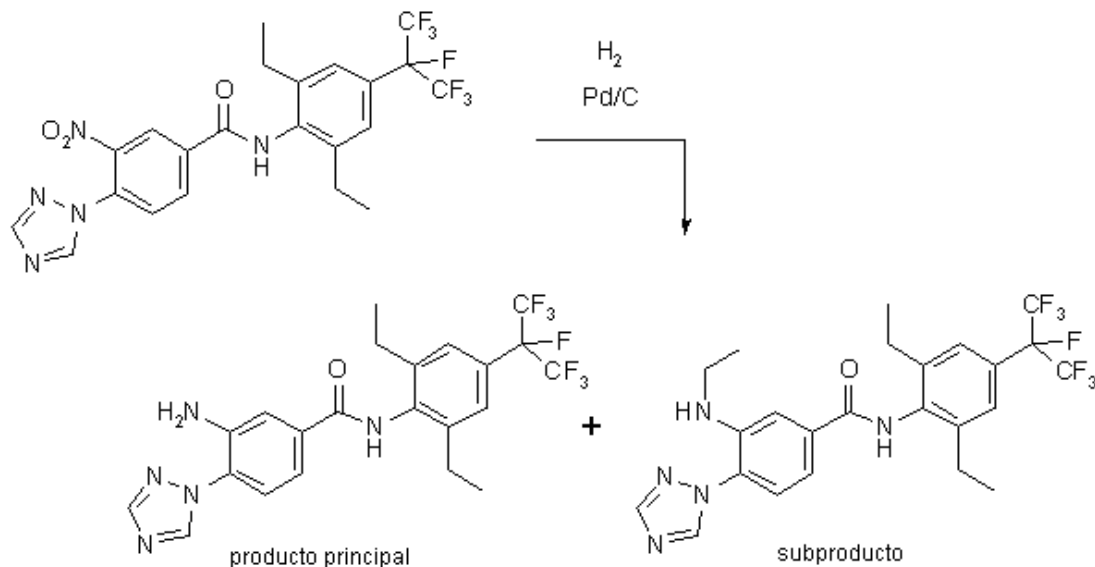


20 A una solución de *N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)-fenil]-3-nitro-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Ejemplo 12) (675 mg, 0.98 mmol) en una mezcla de etanol y agua (20 ml y 4 ml, respectivamente) se agregó ácido clorhídrico acuoso (37% w/v) (0.25 ml) e hierro metálico en polvo (5550 mg, 9.8 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 80°C durante 1 hora. La mezcla se filtró a través de una almohadilla de gel de sílice y el filtrado se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 1:1) para proporcionar el Compuesto N.º B4 de la Tabla B (372 mg, rendimiento 58%).

25 El siguiente compuesto se preparó mediante un método análogo:

30 3-Amino-*N*-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)-6-metil-fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º B3 de la Tabla B).

Ejemplo 14: 3-amino-*N*-[2,6-dietil-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluorometiletil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º B2 de la Tabla B)

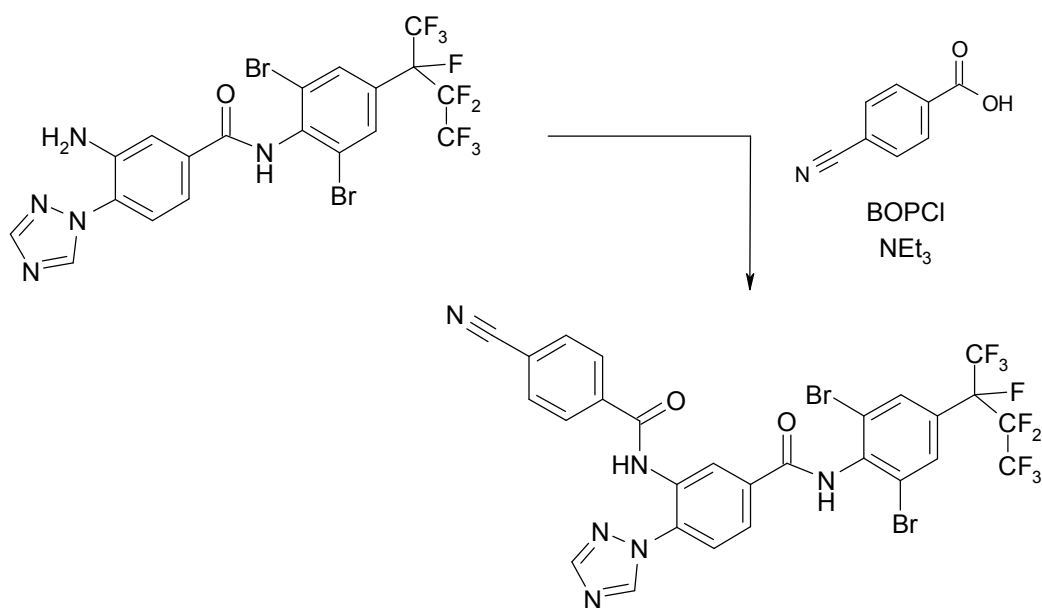


5 Una solución de *N*-[2,6-dietil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil)etil]fenil]-3-nitro-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (473 mg, 0.89 mmol) (Ejemplo I2) en etanol (9 ml) se cargó con paladio sobre carbono (10%) (140 mg, 0.13 mmol) y se agitó en una atmósfera de hidrógeno durante 15 horas. La mezcla de reacción se filtró y el filtrado se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 1:4) para proporcionar el Compuesto N.º B2 de la Tabla B (328 mg, rendimiento 74%) y el Compuesto N.º C1 de la Tabla C (18 mg, rendimiento 4%).

10 Se preparó el siguiente compuesto mediante un método análogo:

3-Amino-*N*-[2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil)etil]fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º B1 de la Tabla B).

15 Ejemplo P1: 3-(4-cianobenzoilamino)-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluorometil)propil]fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º D8 de la Tabla D)



20 A una suspensión de 3-amino-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluorometil)propil]fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Ejemplo I3) (30 mg, 0.046 mmol) en tetrahidrofurano (1.2 ml) se agregó trietilamina (19 µl,

0.13 mmol), seguido de ácido 4-cianobenzoico (13.5 mg, 0.09 mmol) y cloruro de bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico ("BOP-Cl") (23.3 mg, 0.09 mmol). La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 16 horas. La reacción se apagó mediante la adición de ácido clorhídrico acuoso (1M) y se separaron las fases. La fase orgánica se lavó con carbonato de hidrógeno de sodio acuoso saturado, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 1:1) para proporcionar el Compuesto N.º D8 de la Tabla D (25 mg, rendimiento 70%).

Se prepararon los siguientes compuestos mediante métodos análogos:

3-(2-Metil-3-nitrobenzoilamino)-N-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)-6-metilfenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º D3 de la Tabla D).

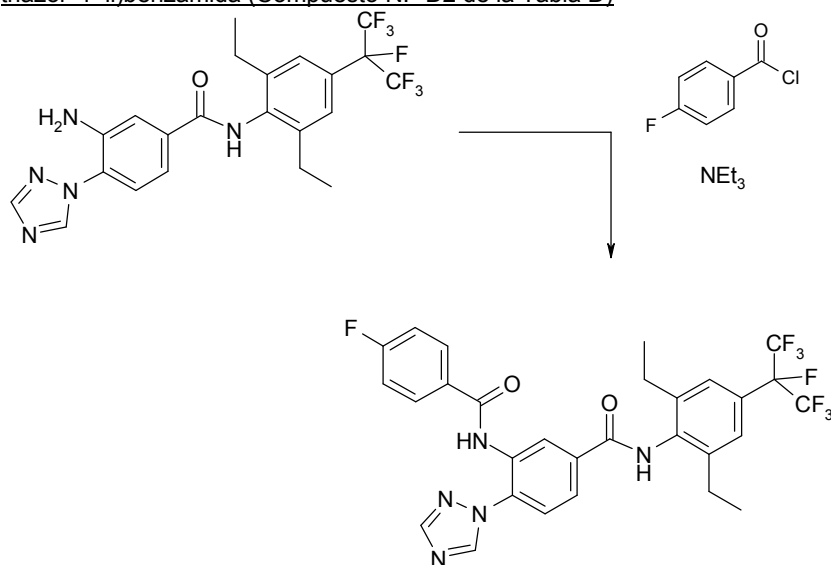
3-(2-Cloro-4-fluorbenzoilamino)-N-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)-6-metilfenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º D4 de la Tabla D).

3-(4-Cianobenzoilamino)-N-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometil-propil)-6-metilfenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º D5 de la Tabla D).

3-(2-Cloro-4-fluorbenzoilamino)-N-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º D9 de la Tabla D).

3-(2-Metil-3-nitrobenzoilamino)-N-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º D10 de la Tabla D).

Ejemplo P2: 3-(4-fluorbenzoilamino)-N-[2,6-dietil-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluorometil-etil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º D2 de la Tabla D)



A una solución de 3-amino-N-[2,6-dietil-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluorometil-etil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (75 mg, 0.15 mmol) (Ejemplo I4) en diclorometano (3 ml) se agregó trietilamina (63 µl, 0.45 mmol) y cloruro 4-fluorbenzoilo (21.3 µl, 0.18 mmol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 15 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se apagó mediante la adición de carbonato de hidrógeno de sodio acuoso saturado (5 ml). Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con diclorometano (2x 5 ml). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: hexano / acetato de etilo 1:4) para proporcionar el Compuesto N.º D2 de la Tabla D (76 mg, rendimiento 82%).

Se prepararon los siguientes compuestos mediante métodos análogos:

3-(4-fluorbenzoilamino)-N-[2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluorometil-etil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º D1 de la Tabla D).

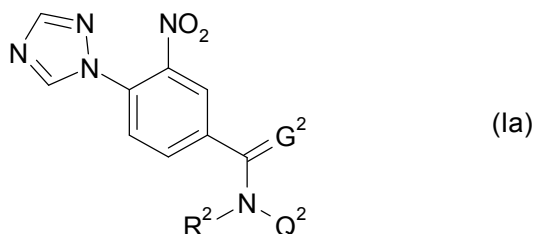
3-(4-fluorbenzoilamino)-N-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometil-propil)-6-metilfenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º D6 de la Tabla D), usando tetrahidrofurano como solvente.

3-(4-fluorbenzoilamino)-N-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida (Compuesto N.º D7 de la Tabla D), usando tetrahidrofurano como solvente.

Tabla A:

5

Los compuestos de fórmula (Ia) donde G² es oxígeno y R² es hidrógeno.

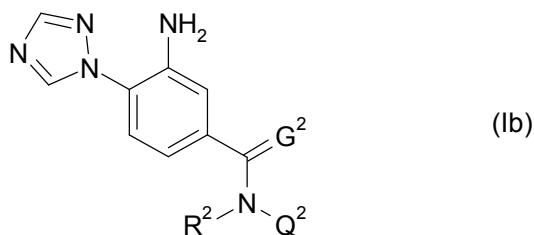


Comp. N.º	Q ²	RT (min)	MH ⁺	Método LC-MS
A1	2,6-dimetil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo	1.94	506	D
A2	2,6-dietil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo	2.05	534	4
A3	2-etil-6-metil-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo	2.07	570	2
A4	2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo	2.05	686	2

10

Tabla B:

Los compuestos de fórmula (Ib) donde G² es oxígeno y R² es hidrógeno.

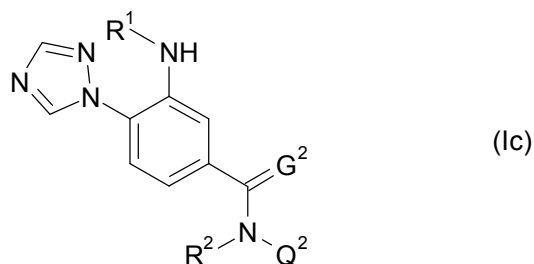


15

Comp. N.º	Q ²	RT (min)	MH ⁺	Método LC-MS
B1	2,6-dimetil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo	1.84	476	D
B2	2,6-dietil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo	2.03	504	4
B3	2-etil-6-metil-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo	1.98	540	2
B4	2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo	1.96	656	2

Tabla C:

20 Los compuestos de fórmula (Ic) donde G² es oxígeno, R¹ es etilo, R² es hidrógeno y Q² es 2,6-dietil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo.



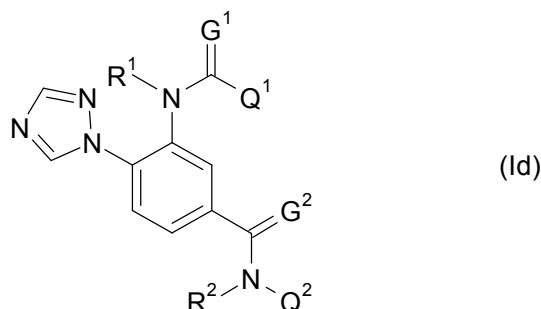
25

Comp. N.º	RT (min)	MH ⁺	Método LC-MS
C1	2.15	532	4

Tabla D:

Los compuestos de fórmula (Id) donde G¹ y G² son oxígeno y R¹ y R² son hidrógeno.

5



Comp. N.º	Q ¹	Q ²	RT (min)	MH ⁺	Método LC-MS
D1	4-fluorfenilo	2,6-dimetil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo	2.08	598	4
D2	4-fluorfenilo	2,6-dietil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo	2.12	626	4
D3	2-metil-3-nitrofenilo	2-etil-6-metil-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo	2.12	703	2
D4	2-cloro-4-fluorfenilo	2-etil-6-metil-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo	2.14	696	2
D5	4-cianofenilo	2-etil-6-metil-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo	2.11	669	2
D6	4-fluorfenilo	2-etil-6-metil-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo	2.16	662	2
D7	4-fluorfenilo	2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo	2.15	778	2
D8	4-cianofenilo	2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo	2.05	785	2
D9	2-cloro-4-fluorfenilo	2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo	2.09	812	2
D10	2-metil-3-nitrofenilo	2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo	2.12	819	2

Ejemplos Biológicos

10

Estos Ejemplos ilustran las propiedades insecticidas y acaricidas de los compuestos de fórmula (I). Los ensayos se realizaron de la manera siguiente:

Spodoptera littoralis (Gusano de hoja de algodón egipcia):

15

Se colocaron discos de hoja de algodón en ágar en una placa microtituladora de 24 receptáculos y se rociaron con soluciones de ensayo a un régimen de aplicación de 200 ppm. Después del secado, los discos de hoja se infestaron con larvas 5 L1. Se verificaron las muestras para determinar la mortalidad, conducta de alimentación y regulación del crecimiento 3 días después del tratamiento (DAT).

20

El siguiente Compuesto proporcionó por lo menos un control del 80% de *Spodoptera littoralis*: A1, A2, A3, A4, B2, B3, B4, C1, D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8, D9, D10.

Heliothis virescens (Gusano del brote del tabaco):

25

Se colocaron huevos (0-24 h de edad) en una placa microtituladora de 24 receptáculos con dieta artificial y se trataron con soluciones de ensayo a un régimen de aplicación de 200 ppm (concentración en receptáculo 18 ppm) mediante pipeta. Después de un período de incubación de 4 días, se verificaron las muestras para determinar la mortalidad de los huevos, mortalidad de las larvas y regulación del crecimiento.

30

El siguiente compuesto proporcionó por lo menos un control del 80% de *Heliothis virescens*: A1, A3, A4, B1, B2, B3, B4, C1, D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8, D9, D10.

Plutella xylostella (Polilla diamante):

5 Una placa microtituladora de 24 receptáculos (MTP) con dieta artificial se trató con soluciones de ensayo a un régimen de aplicación de 200 ppm (concentración en receptáculo 18 ppm) mediante pipeta. Después del secado, se infestaron las MTP con larvas L2 (7–12 por receptáculo). Después de un período de incubación de 6 días, las muestras se verificaron para determinar la mortalidad de las larvas y la regulación del crecimiento.

10 El siguiente compuesto proporcionó por lo menos un control del 80% de *Plutella xylostella*: A1, A3, A4, B2, B3, B4, C1, D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, D8, D9, D10.

Diabrotica balteata (Gusano de la raíz del maíz):

15 Se trató una placa microtituladora de 24 receptáculos (MTP) con dieta artificial con soluciones de ensayo a un régimen de aplicación de 200 ppm (concentración en receptáculo 18 ppm) mediante pipeta. Después del secado, se infestaron las MTP con larvas L2 (6–10 por receptáculo). Después de un período de incubación de 5 días, las muestras se verificaron para determinar la mortalidad de las larvas y la regulación del crecimiento.

20 El siguiente compuesto proporcionó por lo menos un control del 80% de *Diabrotica balteata*: A1, A2, A3, A4, B2, B3, C1, D1, D2, D4, D6, D7, D8, D9, D10.

Thrips tabaci: (trips de la cebolla):

25 Se colocaron discos de hoja de girasol en ágar en una placa microtituladora de 24 receptáculos y se rociaron con soluciones de ensayo a un régimen de aplicación de 200 ppm. Después del secado, los discos de hoja se infestaron con una población áfida de edades mezcladas. Después de un período de incubación de 7 días, las muestras se verificaron para determinar la mortalidad.

30 Los siguientes compuestos proporcionaron por lo menos un control del 80% de *Thrips tabaci*: A3, A4, D2, D4, D6, D7, D8, D9, D10.

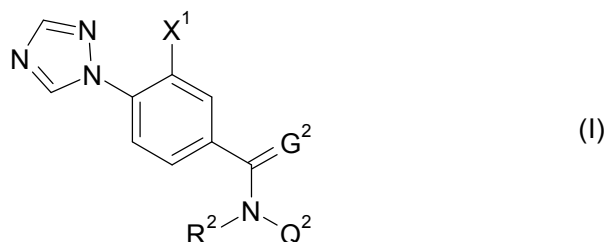
Tetranychus urticae (arañuela de dos manchas):

35 Se rociaron discos de hoja de habichuelas sobre ágar en placas microtituladoras de 24 receptáculos con soluciones de ensayo a un régimen de aplicación de 200 ppm. Después del secado, los discos de hoja se infestaron con poblaciones de gorgojos de edades mezcladas. 8 días más tarde, los discos se verificaron para determinar la mortalidad de los huevos, la mortalidad de las larvas y la mortalidad de adultos.

Los siguientes compuestos proporcionaron por lo menos un control del 80% de *Tetranychus urticae*: A1, A3, A4, B1, B2, B3, B4, D3, D4, D6, D9, D10.

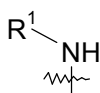
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)

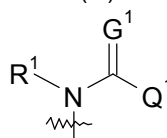


5 donde

X¹ es NO₂, NH₂, un grupo de fórmula (II) o un grupo de fórmula (III)



(II)



(III)

;

G¹ y G² son cada uno independientemente oxígeno o azufre;

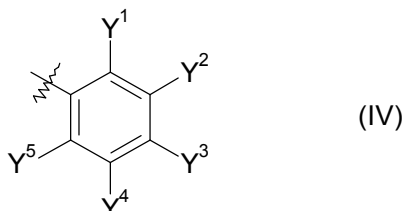
10 Q¹ es arilo o heterociclilo, cada uno opcionalmente sustituido con de uno a cinco sustituyentes R³, que pueden ser iguales o diferentes;

R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alquilcarbonilo C₁-C₈ o alcóxicarbonilo C₁-C₈;

15 R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alquilcarbonilo C₁-C₈ o alcóxicarbonilo C₁-C₈;

R³ es halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxí C₁-C₄ o haloalcoxí C₁-C₄;

Q² es un grupo de fórmula (IV)



20 Y¹ e Y⁵ están cada uno seleccionados independientemente entre halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxí C₁-C₄, haloalcoxí C₁-C₄, alcoxí C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₃, haloalquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, haloalquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃ o haloalquilsulfonilo C₁-C₃;

25 Y³ está seleccionado entre perfluoralquilo C₂-C₆, perfluorcicloalquilo C₂-C₆, hidroxí-perfluoralquilo C₂-C₆, alquilcarboniloxi C₁-C₄-perfluoralquilo C₂-C₆, haloalquilcarboniloxi C₁-C₄-perfluoralquilo C₂-C₆, perfluoralquiltio C₁-C₆, perfluoralquilsulfinilo C₁-C₆, perfluoralquilsulfonilo C₁-C₆, arilcarboniloxi-perfluoralquilo C₂-C₆, y arilcarboniloxi-perfluoralquilo C₂-C₆ en los cuales el grupo arilo puede estar sustituido con de uno a cinco grupos R⁴, que pueden ser iguales o diferentes;

30 Y² e Y⁴ están cada uno seleccionados independientemente entre hidrógeno, halógeno y alquilo C₁-C₄; y

R⁴ es halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxí C₁-C₄ o haloalcoxí C₁-C₄;

35 o una sal agroquímicamente aceptable o sus N-óxidos.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde G¹ y G² son ambos oxígeno.

3. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde Q¹ está seleccionado entre fenilo, bifenilo y un grupo heteroarilo monocíclico de cinco a seis miembros que contiene 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre; cada uno opcionalmente sustituido con de uno a cinco sustituyentes R³, que pueden ser iguales o diferentes.

40

4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 3, donde Q¹ es fenilo, opcionalmente sustituido con de uno a tres sustituyentes R³, que pueden ser iguales o diferentes, seleccionados entre ciano, nitro, flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, isopropilo, ter-butilo, trifluormetilo, metoxi y trifluormetoxi.
5. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde R¹ es hidrógeno, metilo o etilo.
6. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde R² es hidrógeno.
7. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde Q² es 2,6-dimetil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2,6-dietil-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo, 2-etil-6-metil-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, 2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, 2-bromo-6-cloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo o 2,6-dicloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo.
8. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que está seleccionado entre
- N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-3-nitro-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;
- 3-amino-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;
- 3-(4-cianobenzoilamino)-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;
- 3-(2-metil-3-nitrobenzoilamino)-*N*-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-6-metilfenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;
- 3-(2-cloro-4-fluorbenzoilamino)-*N*-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-6-metilfenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;
- 3-(4-cianobenzoilamino)-*N*-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetil-propil)-6-metilfenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;
- 3-(2-cloro-4-fluorbenzoilamino)-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;
- 3-(2-metil-3-nitrobenzoilamino)-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;
- 3-(4-fluorbenzoilamino)-*N*-[2,6-dietil-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;
- 3-(4-fluorbenzoilamino)-*N*-[2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida;
- 3-(4-fluorbenzoilamino)-*N*-[2-etil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetil-propil)-6-metilfenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida; y
- 3-(4-fluorbenzoilamino)-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-4-(1,2,4-triazol-1-il)benzamida.
9. Un método no terapéutico de control de insectos, acarinas, nematodos o moluscos que comprende aplicar a una plaga, a un lugar donde está la plaga o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga, un compuesto de fórmula (I) tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Una composición insecticida, acaricida, nematocida o moluscicida que comprende un compuesto de fórmula (I) tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 junto con un portador o diluyente agroquímicamente aceptable.
11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende además uno o más compuestos insecticidas, acaricidas, nematocidas o moluscicidas adicionales.