

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 319**

51 Int. Cl.:

C07D 251/52 (2006.01)

C07D 251/54 (2006.01)

C07D 401/12 (2006.01)

C07D 403/04 (2006.01)

A01N 43/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2008 E 12165154 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2481731**

54 Título: **(1,3,5)-Triazinil-fenil-hidrazonas insecticidas**

30 Prioridad:

09.10.2007 US 998204 P

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

18.12.2013

73 Titular/es:

**DOW AGROSCIENCES, LLC (100.0%)
9330 Zionsville Road
Indianapolis, Indiana 46268-1054, US**

72 Inventor/es:

**NIYAZ, NOORMOHAMED;
GUENTHENSBERGER, KATHERINE;
HUNTER, RICKY;
BROWN, ANNETTE y
NUGENT, JAIME**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 435 319 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

(1,3,5)-Triazinil-fenil-hidrazonas insecticidas

Fundamento de la invención

La presente invención se refiere a nuevas (1,3,5)-triazinil-fenil-hidrazonas y su uso en controlar insectos, particularmente lepidópteros y/o coleópteros. Esta invención incluye también nuevos procedimientos de síntesis, composiciones plaguicidas que contienen los compuestos, y métodos de controlar insectos usando los compuestos.

Hay una necesidad apremiante de nuevos insecticidas y acaricidas. Los insectos y ácaros están desarrollando resistencia a los insecticidas y acaricidas de uso general. Al menos 400 especies de artrópodos son resistentes a uno o más insecticidas. Es muy conocido el desarrollo de resistencia a algunos de los insecticidas más antiguos, tal como el DDT, los carbamatos y los organofosfatos. Sin embargo, esta resistencia se ha desarrollado incluso a algunos de los insecticidas y acaricidas piretroides más recientes. Por tanto, sigue existiendo la necesidad de nuevos insecticidas y acaricidas, y particularmente compuestos que tengan modos de actuación nuevos o atípicos.

Los documentos de patentes WO 99/36410 A1 y US 6.335.339 B1 describen formulaciones farmacéuticas que comprenden derivados de 1,3,5-triazina que tienen actividad antiviral, obteniéndose dichos derivados de 1,3,5-triazina haciendo reaccionar cloruro cianúrico con una primera amina primaria o secundaria para formar una 2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina, haciendo reaccionar la 2-amino-4,6-dicloro-1,3,5-triazina con una segunda amina primaria o secundaria para formar una 2,4-diamino-6-cloro-1,3,5-triazina, y haciendo reaccionar finalmente la 2,4-diamino-6-cloro-1,3,5-triazina con una tercera amina primaria o secundaria o con hidrazina. En el último caso, la 2,4-diamino-6-hidrazino-1,3,5-triazina resultante puede ser hecha reaccionar adicionalmente con un aldehído o una cetona para proporcionar una hidrazona.

El documento WO 2007/008529 A2 se refiere a derivados de hidrazona útiles en tratar trastornos mediados por NPC1L1 y estados que impiden la absorción del colesterol. Ejemplos específicos de dichos derivados de hidrazona comprenden, entre otros, 3-bromo-2-hidroxi-5-nitrobenzaldehído, (4-anilino-6-morfolin-4-il-1,3,5-triazin-2-il)hidrazona, 2-hidroxi-3,5-diyodobenzaldehído[4-(metilamino)-6-[[3-(trifluorometil)fenil]amino]-1,3,5-triazin-2-il]hidrazona y 2-hidroxi-3-nitroben-zaldehído[4-[(3-furilmetil)amino]-6-[(4-metoxifenil)amino]-1,3,5-triazin-2-il]hidrazona.

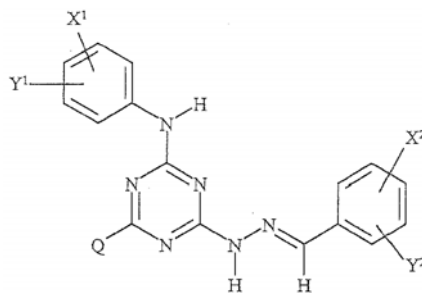
El trabajo de Yarrow et al., (*Comb. Chem. High Throughput Screening* (2003), 6, 279-286) se refiere al cribado fenotípico de moléculas pequeñas por formación de imágenes celulares de alta productividad, en donde se emplean compuestos que detienen la mitosis, bloqueando la migración celular o bloqueando la ruta secretora. Como ejemplo específico de dichos compuestos se describe el 3-yodobenzaldehído[4-[(4-clorofenil)amino]-6--morfolin-4-il-1,3,5-triazin-2-il]hidrazona.

El documento WO 97/20825 A1 describe derivados de 1,3,5-triazina útiles como herbicidas, insecticidas/acaricidas y bactericidas, los cuales derivados de 1,3,5-triazina comprenden un sustituyente amino en la posición 2, un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior y fluoroalquilo inferior en la posición 4, y un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo inferior y fluoroalquilo inferior en la posición 6 del anillo heterocíclico.

La presente invención proporcione nuevos compuestos con actividad de amplio espectro contra insectos, particularmente lepidópteros y/o coleópteros.

Sumario de la invención

Esta invención se refiere a compuestos útiles para el control de insectos, especialmente útiles para el control de lepidópteros y/o coleópteros. Más específicamente, la invención se refiere a compuestos de la fórmula (I):



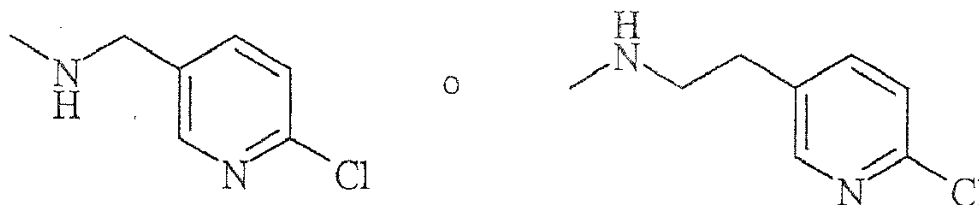
(I)

en donde:

X^1 e Y^1 independientemente representan H, halógeno, CN, $OCH_2CH=CHCl$, haloalquilo C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 o haloalquilo C_1-C_6 con la condición de que al menos uno de X^1 o Y^1 no es H;

X^2 e Y^2 independientemente representan H, halógeno, CN, $OCH_2CH=CHCl$, alcoxi C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 o haloalquilo C_1-C_6 , con la condición de que al menos uno de X^2 o Y^2 no es H; y

5 Q representa



o una de sus sales de adición fitológicamente aceptables.

Los compuestos preferidos de fórmula (I) incluyen las siguientes clases:

- (A) Compuestos de fórmula (I) en donde uno de X^1 e Y^1 es F, Cl, Br, CN, CF_3 , OCF_3 o OCF_2CHF_2
- 10 (B) Compuestos de la clase (A) en donde X^1 e Y^1 son sustituyentes en posición *meta*- o *para*-.
- (C) Compuestos de la fórmula (I) en donde uno de X^2 e Y^2 es F, Cl, Br, CN, CF_3 , OCF_3 o OCF_2CHF_2 .
- (D) Compuestos de la clase (C) donde X^2 e Y^2 son sustituyentes en posición *meta*- o *para*-.

Los expertos en la técnica apreciarán que los compuestos más preferidos son generalmente los que están constituidos por combinaciones de las clases antes preferidas.

15 La invención también proporciona nuevos procedimientos para preparar compuestos de fórmula (I), así como nuevas composiciones y métodos de uso, que se van a describir con más detalle más adelante.

Descripción detallada de la invención

En todo este documento, todas las temperaturas se dan en grados Celsius, y todos los porcentajes son porcentajes en peso salvo que se indique otra cosa.

20 Salvo que se limite específicamente de otro modo, el término "alquilo", así como los términos derivados, tales como "alcoxi" y "tioalquilo", como se usan en la presente memoria, incluyen dentro de su alcance restos de cadena lineal, de cadena ramificada y cíclicos.

Salvo que se limite específicamente de otro modo, el término "halógeno", así como los términos derivados, tales como "halo", como se usan en la presente memoria, se refiere a flúor, cloro, bromo y yodo. Los halógenos preferidos son flúor y cloro.

25

El término "haloalquilo" se refiere a grupos alquilo sustituidos con desde uno hasta el número máximo posible de átomos de halógeno. Los términos "haloalcoxi" y "haloalquilo" se refieren a grupos alcoxi y tioalquilo sustituidos con desde uno hasta el número máximo posible de átomos de halógeno.

Salvo que se indique otra cosa, cuando se establezca que un grupo puede estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de una clase identificada, se pretende que los sustituyentes puedan ser seleccionados independientemente de la clase.

30

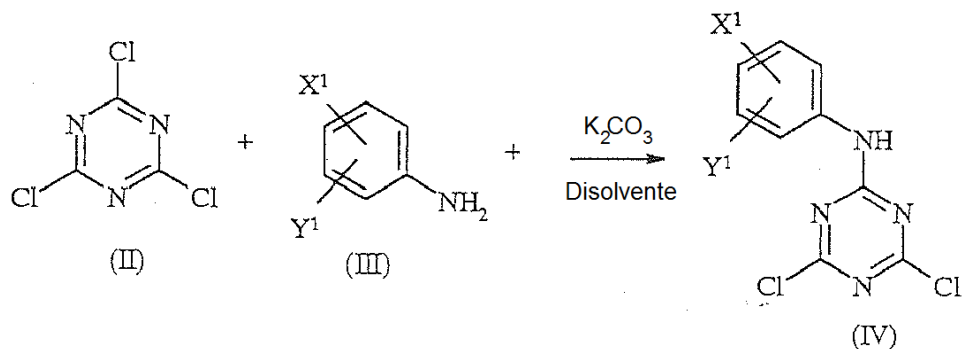
Los compuestos de la fórmula (I) pueden ser sintetizados a partir de cloruro cianúrico (II) comercialmente disponible por adición en etapas de agentes nucleófilos ("*Triazine Antiviral Compounds*" Arenas, Jaime, E., Fleming, Elizabeth, S, WO 9936410, "*Triazine Antiviral Compounds*" Arenas, Jaime, E., Fleming, Elizabeth, S. Xiang, Yi, B. US 6335339 B1 y "*Inhibitors de IL-12 Production*" Ono, Mitsunori, Wada, Yumiko, Brunkhorst, Beatrice, Warchol, Tadeusz, Wrona, Wojciech, Zhou, Nha, Vol, Nha, H. WO 0078757 A1). Más particularmente, los compuestos de la fórmula (I) se pueden sintetizar también de acuerdo con los procesos químicos indicados en los esquemas A-E siguientes.

35

El cloruro mercúrico comercialmente disponible (II) puede ser condensado con un equivalente de una aril-amina de la fórmula (III) en presencia de una base en un disolvente polar aprótico para proporcionar el derivado de triazina monoaminada de la fórmula (IV) (Esquema A). El agente de acoplamiento preferido es carbonato de potasio, sin embargo se puede usar cualquier base orgánica o inorgánica.

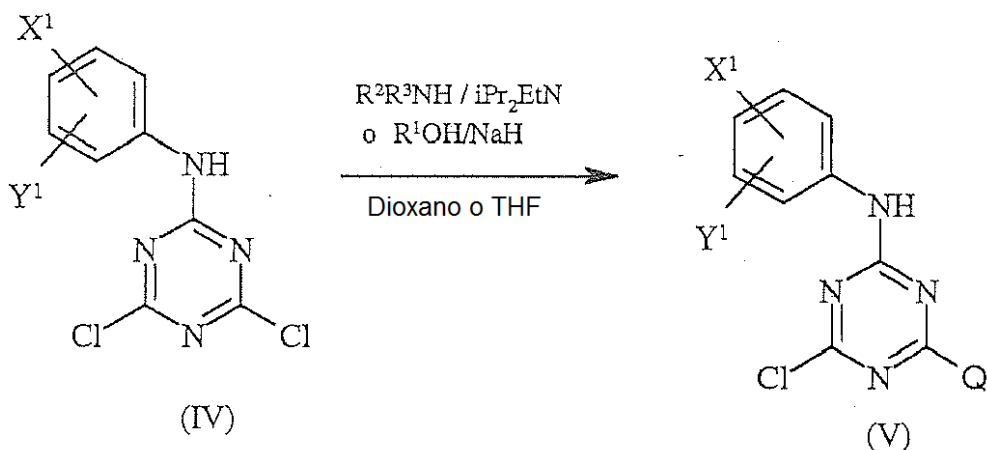
40

Esquema A



5 La 2-aryl-4,6-dichloro-1,3,5-triazina de la fórmula (IV) puede hacerse reaccionar con un equivalente de un alcóxido metálico (MOR¹) o una amina nucleófila NR²R³ en un disolvente polar aprótico, para proporcionar el compuesto de la fórmula (V) (donde R¹, R² y R³ son como se han definido antes) (Esquema B). Se usa hidruro de sodio como la base preferida para la generación del alcóxido metálico MOR¹ (M = Na), aunque también se pueden usar otras bases. La base y disolvente preferidos para la reacción de las aminas NHR²R³ son *i*-Pr₂(Et)N y dioxano, respectivamente, aunque se pueden usar otras bases y disolventes polares apróticos.

Esquema B

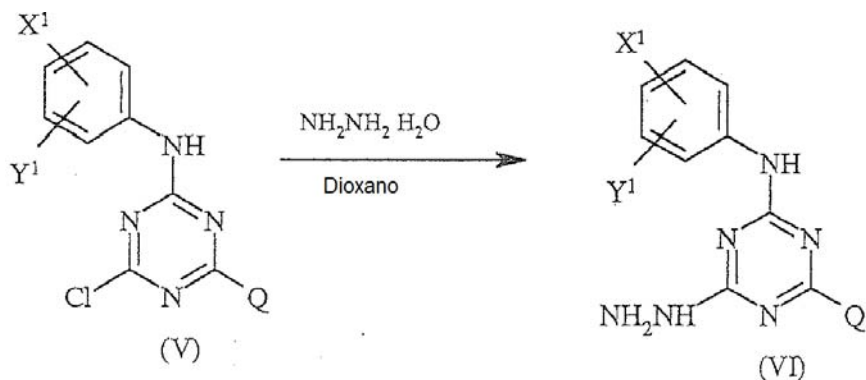


10

donde Q representa -NR²R³ o -OR¹.

El derivado de triazina de la fórmula (V) puede hacerse reaccionar con un exceso de monohidrato de hidrazina en dioxano para dar el correspondiente derivado de hidrazino-triazina de la fórmula (VI) (Esquema C). En la mayoría de los casos el producto (VI) se purifica mediante una simple filtración y secado bajo vacío.

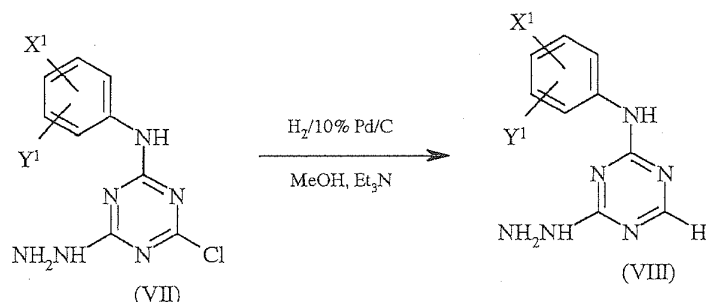
15 Esquema C



donde Q representa Cl, -NR²R³ o -OR¹.

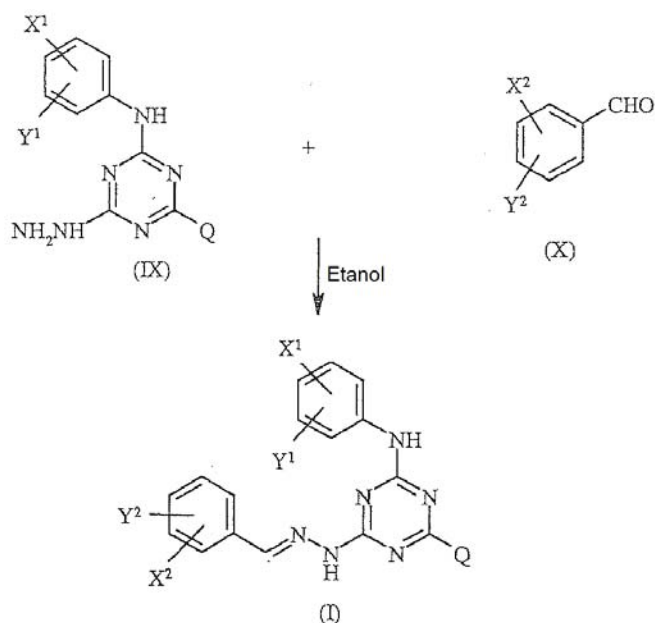
- Los compuestos de fórmula (VII) donde Q es Cl pueden ser convertidos en compuestos de fórmula (VIII) (Esquema D) por hidrogenolisis catalítica usando hidrógeno en presencia de un catalizador, tal como paladio sobre carbono en un disolvente orgánico, tal como metanol. Aunque la hidrogenolisis catalítica es un método conveniente para la preparación de compuestos de fórmula (VIII), se pueden emplear también otros métodos conocidos por los expertos en la técnica (véase, por ejemplo: *Advanced Organic Chemistry*, forth edition, J. Match, John Wiley and Sons, 1992). Los productos pueden ser recuperados y purificados por métodos convencionales.

Esquema D



- En la última etapa, el derivado hidrazínico de 1,3,5-triazina (IX) se puede hacer reaccionar con un aril-aldehído de la fórmula (X) en etanol o una mezcla de etanol y otro disolvente, tal como tetrahidrofurano o diclorometano para dar la arilamino-1,3,5-triazinohidrazona de la fórmula (I) (Esquema E)

Esquema E



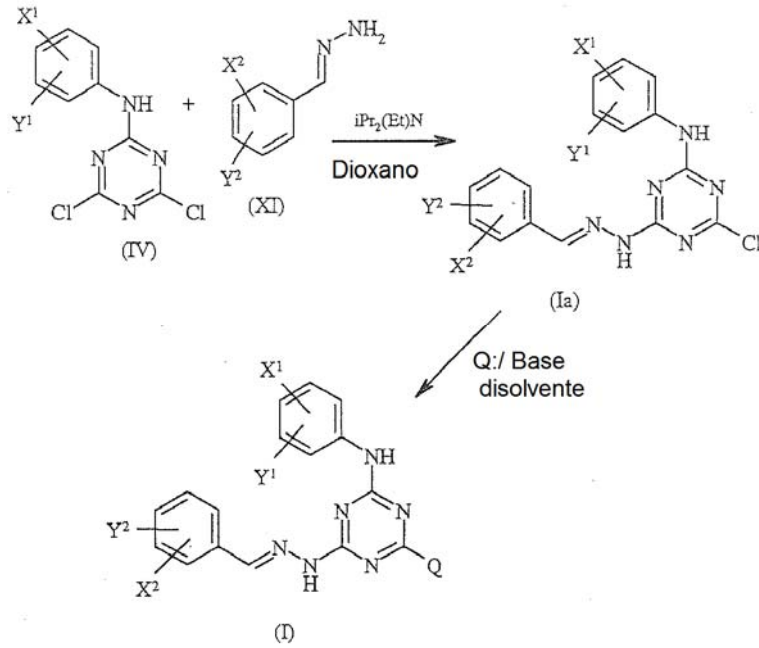
donde Q representa H, Cl, $-NR^2R^3$ o $-OR^2$.

- Aunque los esquemas A-E representan una secuencia particular, los Esquemas A y B pueden realizarse convenientemente en cualquier orden. Sin embargo, es preferible realizar los Esquemas C hasta E después de que se hayan realizado los Esquemas A y B.

Alternativamente, los compuestos de fórmula (I) se pueden preparar también por los métodos ilustrados en el Esquema F.

- En la primera etapa, la 4,6-dicloro-2-amilaminotriazina intermedia de la fórmula (IV) se trata con la arilhidrazona de la fórmula (XI) en presencia de una base en un disolvente aprótico, tal como dioxano para proporcionar el compuesto de la fórmula (Ia) (Esquema F). La base preferida es $i\text{-Pr}_2\text{EtN}$ aunque se puede usar cualquier otra base. El compuesto de la fórmula (Ia) se hace reaccionar luego con el agente nucleófilo HNR^2R^3 o HOR^1 en presencia de una base en un disolvente aprótico para proporcionar el compuesto de fórmula (I). La aril-hidrazona de la fórmula (XI) se puede preparar a partir del aril-aldehído correspondiente (*J. Org. Chem.* 1966, 31, 677),

Esquema F



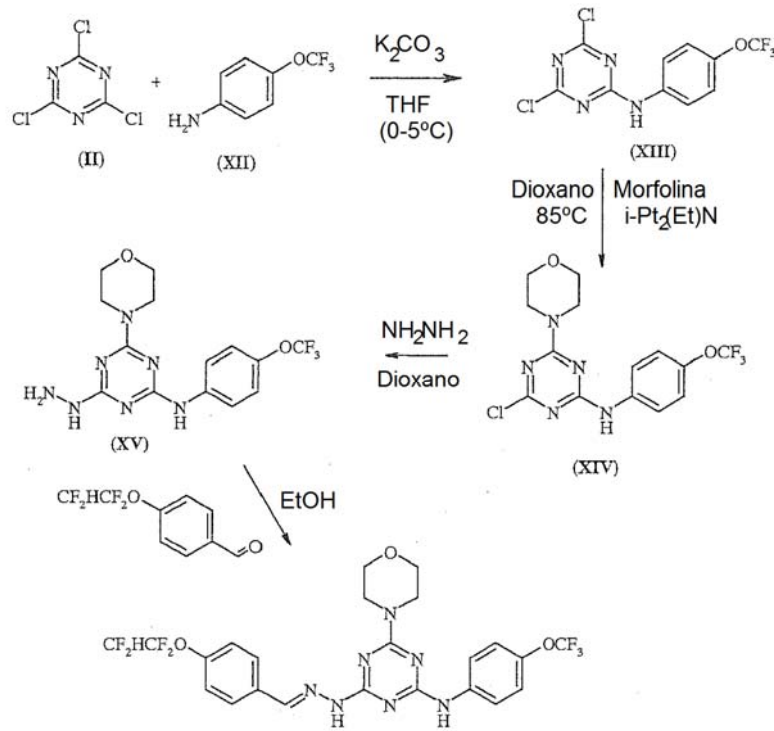
en donde Q representa -NR²R³ o -OR¹

Ejemplos

5 Ejemplo 1

Preparación de (4-morfolin-4-il-6-{N'-(4-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)enciliden]hidrazino]-1,3,5-triazin-2-il)-(4-trifluorometoxifenilamina (I) (Esquema G)

Esquema G



(4,6-Dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-(4-trifluorometoxifenil)amina (XIII)

Se añadió gota a gota una solución de 4-trifluorometoxianilina (**XII**) (14,66 mL, 108 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (THF; 120 mL) a una suspensión agitada fría (0-5°C) de cloruro cianúrico (II) (20,0 g, 108 mmol) y carbonato de potasio (15 g, 108 mmol) en THF anhidro (400 mL). La mezcla de reacción se agitó durante 3 horas mientras se calentaba hasta la temperatura ambiente. Después de agitar durante 14 horas a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se diluyó con acetato de etilo (400 mL) y luego se acidificó con ácido clorhídrico acuoso 1N. La fase orgánica se separó, se lavó sucesivamente con agua, bicarbonato sódico acuoso saturado y salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se concentró bajo vacío en un evaporador rotatorio. El residuo, un sólido blancuzco, se recrystalizó en hexanos calientes para proporcionar (4,5-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-(4-trifluorometoxifenil)amina (**XIII**) (35,1 g, rendimiento 99%); p.f. 119-122°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 7,62 (d, J 3,3 Hz, 2H), 7,58 (d, J = 2,2 Hz, 2H); ESI/MS 325 (M+H), 323 (M-H); Análisis, Calculado para C₁₀H₅Cl₂F₃N₄O: C, 36,95; H, 1,55; N, 17,53. Encontrado: C, 36,80; 1,53; N, 16,98.

(4-Cloro-6-morfolin-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-(4-trifluorometoxifenil)amina (XIV).

A una solución agitada de (4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)-(4-trifluorometoxifenil)amina (**XIII**) (5,0 g, 15,3 mmol) en dioxano (25 mL) se añadió *i*-Pr₂EtN (2,37 g, 18,3 mmol) y morfolina (1,60 g, 18,3 mmol), y la mezcla resultante se calentó a 85°C durante 12 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó con agua y se agitó durante 1 hora. El precipitado blanco se filtró y secó a vacío para dar (4-cloro-6-morfolin-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-(4-trifluorometoxifenil)amina (XIV) (5,63 g, rendimiento 98%) GC/MS m/z 375 (M+); ¹H NMR (CDCl₃) δ 7,55 (d, J = 3,7 Hz, 2H), 7,51 (s ancho, 1H), 7,25 (d, J = 2,2 Hz, 2H), 3,74-3,87 (m, 8H).

(4-Hidrazino-6-morfolin-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-(4-trifluorometoxifenil)amina (XV)

A una solución de (4-cloro-6-morfolin-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-(4-trifluorometoxifenil)amina (**XIV**) (3,0 g, 8,51 mmol) en dioxano (16 mL) se añadió hidrato de hidrazina (2 mL) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. La mezcla se diluyó con agua y la suspensión resultante se agitó durante 10 minutos y se filtró bajo vacío. El precipitado blanco se lavó con abundante cantidad de agua y se secó bajo vacío para dar (4-hidrazino-6-morfolin-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-(4-trifluorometoxifenil)amina (XV) (3,01 g, rendimiento 95%); ¹H NMR (CDCl₃) δ 7,55 (d, J = 8,4 Hz, 3H), 7,13 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 3,74-3,87 (m, 8H); ES/MS 372 (M+H), 370 (M-H).

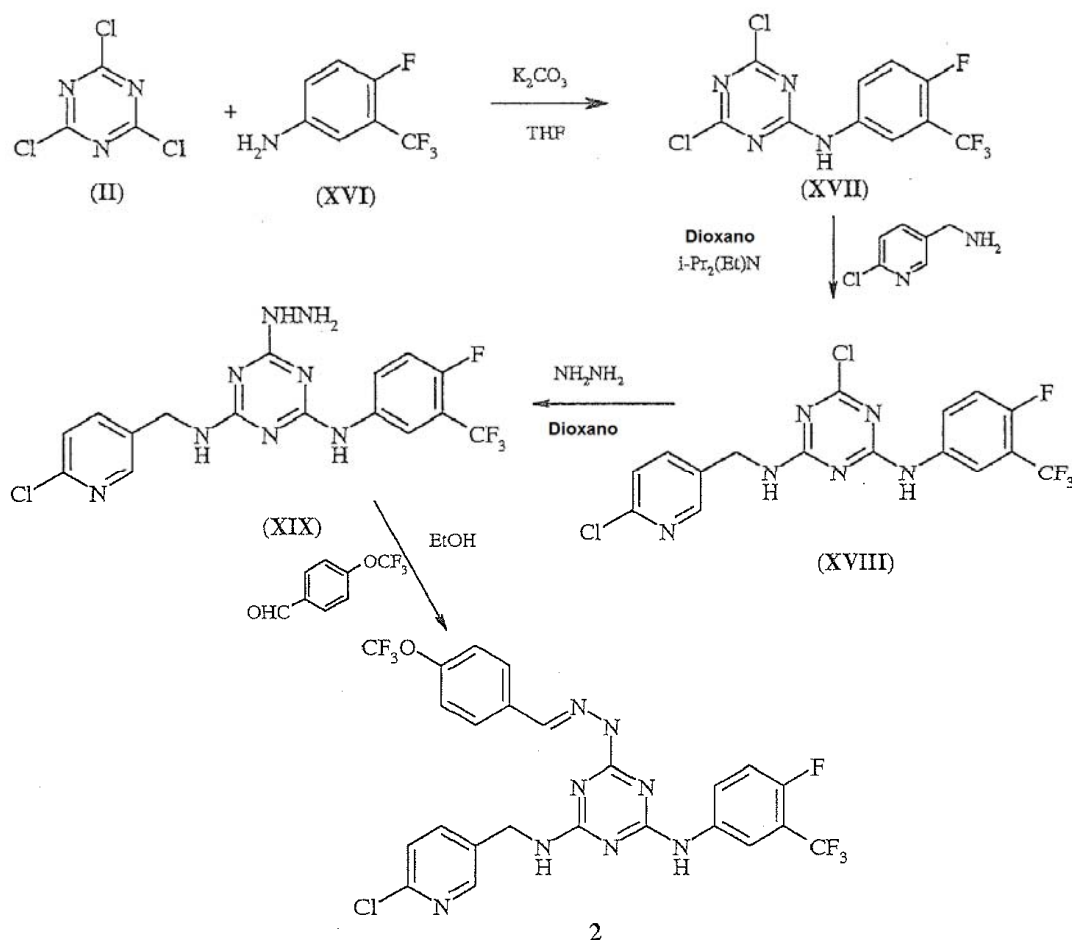
4-Morfolin-4-il-6-(*N'*-[4-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)benciliden]hidrazino)-1,3,5-triazin-2-il)-(4-trifluorometoxifenil)amina (I)

Un matraz de 10 mL se cargó con (4-hidrazino-6-morfolin-4-il-1,3,5-triazin-2-il)-(4-trifluorometoxifenil)amina (**XV**) (159 mg, 0,43 mmol), 4-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxibenzaldehído (142 mL, 0,86 mmol), y etanol (5 mL) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Se añadió agua (5 mL) a la mezcla de reacción que luego se extrajo con EtOAc (3 x 5 mL). Los extractos orgánicos reunidos se lavaron con salmuera (10 mL), se secaron sobre sulfato de sodio, se filtraron y se concentraron a vacío. La cromatografía de desarrollo rápido (gel de sílice, EtOAc al 10% /ciclohexano) proporcionó el compuesto **I** (167 mg, rendimiento 68%); p.f. 203-206°C; ¹H: NMR (CDCl₃) δ 8,65 (s, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,66-7,55 (m, 4H), 7,20-7,12 (m, 4H), 6,10-5,73 (tt, *J*₁ = 5,31 Hz, *J*₂ = 2,56 Hz, 1H), 3,86-3,75 (m, 8H).

Ejemplo 2

Preparación de *N*-(6-cloropiridin-3-ilmetil)-*N'*-{4-fluoro-3-trifluorometilfenil}-6-{*N'*-[1-(4-trifluorometoxifenil)-metilinden]hidrazino}-[1,3,5]triazina-2,4-diamina (2) Esquema (H)

Esquema (H)

(4,6-Dicloro-*N*-[1,3,5]triazin-3-il)-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)amina (XVII)

5 Se añadió carbonato de potasio (2,76 g, 20 mmol) a una solución de cloruro cianúrico (II) (1,84 g, 10 mmol) en THF (30 mL) y la mezcla se enfrió a 0-5 °C en un baño de hielo. Se le añadió gota a gota y con agitación la 3-trifluorometil-4-fluoroanilina (XVI) (1,79 g, 10 mmol). La mezcla se agitó durante 16 horas, se diluyó con agua (50 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 20 mL). El extracto orgánico reunido se lavó con salmuera (20 mL), se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró bajo vacío. El residuo se purificó por cromatografía (gel de sílice; EtOAc/hexano (1:4)) para proporcionar 4,6-dicloro-*N*-(3-trifluorometil-4-fluorofenil)-1,3,5-triazina-2-amina (XVII) en forma de un sólido blancuzco (0,9 g, rendimiento 19%): p.f. 114-117°C; ¹H NMR (CDCl₃) δ 7,80 (s, 1H), 7,86 (m, 2H), 7,65 (s ancho, 1H), 7,27 (t, 1H); ESI/MS 326 (M+H).

6-Cloro-*N*-(6-cloropiridin-3-ilmetil)-*N'*-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina (XVIII)

15 A una solución agitada de (4,6-Dicloro-[1,3,5]triazin-2-il)-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)amina (XVII) (2,0 g, 6,11 mmol) en dioxano (5 ml) se añadió *i*-Pr₂EtN (0,832 g, 6,44 mmol) y (6-cloropiridin-3-il)metilamina (0,912 g, 6,44 mmol), y la mezcla se calentó a 50°C durante 12 horas. La mezcla se enfrió hasta la temperatura ambiente y se diluyó con agua y acetato de etilo. La fase orgánica se separó, se lavó con salmuera y se concentró a vacío para dar 6-cloro-*N*-(6-cloropiridin-3-ilmetil)-*N'*-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina (XVIII) (1,60 g (rendimiento 60%): ¹H NMR (DMSO) δ 8,32 (s ancho, 1H), 7,98 (s ancho, 1H), 7,58 (d ancho, 1H), 7,28 (m, 3H), 7,16 (t, J = 9,0 Hz, 1H), 6,60 (s ancho, 1H), 4,64 (m, 2H); ESI/MS 433 (M+H), 431 (M-H).

20 *N*-(6-Cloro-piridin-3-ilmetil)-*N'*-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)-6-hidrazino-[1,3,5]triazina-2,4-diamina (XIX)

25 A una solución de 6-cloro-*N*-(6-cloropiridin-3-ilmetil)-*N'*-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)-[1,3,5]triazina-2,4-diamina (XVIII) (3,0 g, 6,9 mmol) en dioxano (30 mL) se añadió hidrato de hidrazina (2 mL), y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. La mezcla se diluyó con agua, la suspensión resultante se agitó durante 10 minutos y se filtró a vacío para dar un sólido blanco. Este sólido se lavó con agua y se secó a vacío para dar *N*-(6-cloro-piridin-3-ilmetil)-*N'*-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)-6-hidrazino-1,3,5-triazina-2,4-diamina (XIX) (2,89 g, rendimiento 97%): ¹H NMR (CDCl₃): δ 9,40 (m, 1H), 8,5-7,5 (m, 4H), 7,45 (m, 2H), 7,33 (m, 2H), 4,49, m, 2H), 4,17 (s

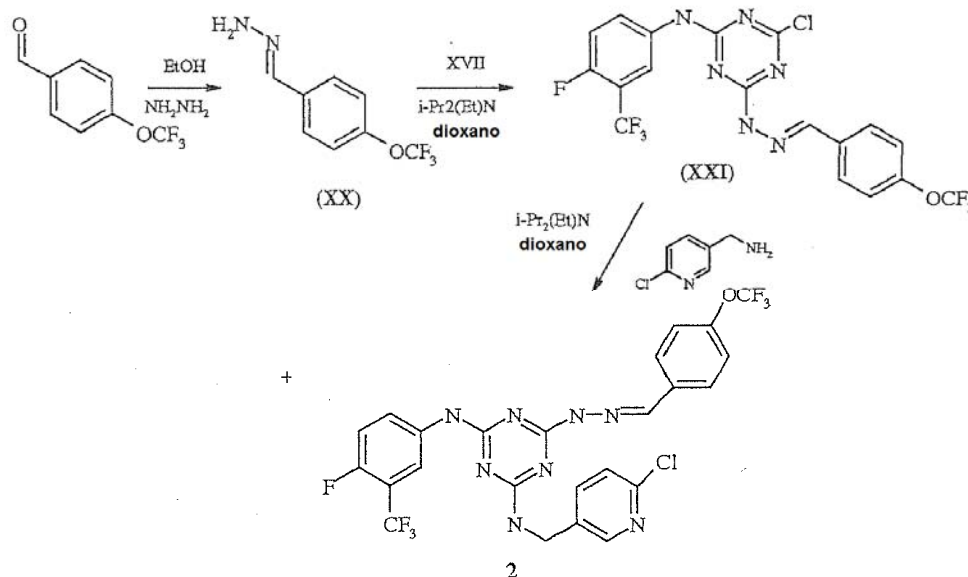
ancho, 2H); ESI/MS 429 (M+H), 427 (M-H).

Preparación de *N*-(6-cloropiridin-3-ilmetil)-*N'*-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)-6-*N'*-[1-(4-trifluorometoxifenil)-metiliden]-hidrazino][1,3,5]triazina-2,4-diamina (2)

5 Un matraz de 20 mL se cargó con *N*-(6-cloropiridin-3-ilmetil)-*N'*-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)-6-hidrazino-1,3,5-triazina-2,4-diamina (XIX) (285 mg, 0,66 mmol), 4-(trifluorometoxi)benzaldehído (251 mg, 1,32 mmol), y etanol (10 mL), y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. La mezcla se concentró a vacío, el residuo se lavó con hexanos y recristalizó en hexanos-éter etílico para dar el compuesto del título (2) en forma de un sólido blanco (182 mg, rendimiento 45%); p.f. 117-125°C ¹H NMR (CDCl₃): δ 8,65 (s ancho, 1H); 8,54 (d, J = 4,5 Hz, 1H); 8,35 (s ancho, 1H); 7,84 (s, 1H); 7,73 (d, J = 7,2 Hz, 2H); 7,49-7,7 (m, 4H); 7,26 (m, 3H); 7,2 (t, J = 6,0 Hz, 1H); 4,66 (d, J = 6,0 Hz, 2H); Análisis: Calculado para C₂₄H₁₇F₂N₈O: C, 50,89, H, 3,03, N, 19,78. Encontrado: C, 50,49, H, 3,17; N, 19,31.

Preparación alternativa de *N*-(6-Cloro-piridin-3-ilmetil)-*N'*-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)-6-*N'*-[1-(4-trifluorometoxifenil)metiliden]-hidrazino-[1,3,5]triazina-2,4-diamina (2) (Esquema I)

Esquema I



15 [1-(4-Trifluorometoxifenil)metiliden]-hidrazina (XX)

Se disolvió hidrazina (3,3 mL, 105 mmol) en etanol (10 mL) a temperatura ambiente. A esta solución se añadió, gota a gota, durante 25 minutos, 4-trifluorometoxibenzaldehído (5,0 mL, 35 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 45 minutos adicionales y se concentró a vacío. El residuo se disolvió en éter etílico (20 mL) y se lavó con agua (10 mL). Las capas acuosas se extrajeron con éter etílico (3 x 15 mL), y las capas orgánicas reunidas se secaron sobre sulfato de magnesio, se filtraron y se concentraron para dar [4-(trifluorometoxi)-benciliden]hidrazina (XX) en forma de un líquido amarillo (6,5 g, rendimiento 91%). ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 7,69 (s, 1H); δ 7,56 (d, J = 8,7 Hz, 2H); δ 7,30 (d, J = 7,8 Hz, 2H); δ 6,94 (s ancho, 2H); GC-MS m/z 204 (M+).

25 (4-Cloro-6-*N'*-[1-(4-trifluorometoxifenil)-metiliden]-hidrazino]-[1,3,5]triazin-2-il)-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)amina (XXI)

30 Se disolvió 4,6-dicloro-*N*-(3-trifluorometil-4-fluorofenil)-1,3,5-triazina-2-amina (XVII) (2,0 g, 6,2 mmol) en dioxano (40 mL). Se añadió diisopropiletilamina (1,6 mL, 9,32 mmol) seguido por [4-(trifluorometoxi)-benciliden]hidrazina (XX) (1,3 g, 6,2 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. El disolvente se separó a vacío, y el residuo se diluyó con éter etílico (25 mL). La fase orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró hasta obtener un polvo amarillo. Este polvo se lavó con acetonitrilo para dar [4-cloro-6-*N'*-(4-trifluorometoxibenciliden)hidrazino]-1,3,5-triazin-2-il)-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)-amina (XXI) en forma de un sólido blanco; (2,15, rendimiento 67%); p.f. 109 -111°C; ¹H NMR (CDCl₃): δ 8,9, (s ancho, 1H); 8,5 (s ancho, 1H); 7,95 (s, 1H); 7,75 (s ancho, 1H); 7,45 (s ancho, 4H); 7,24 (m, 4H); ESI/MS 494 (M+H).

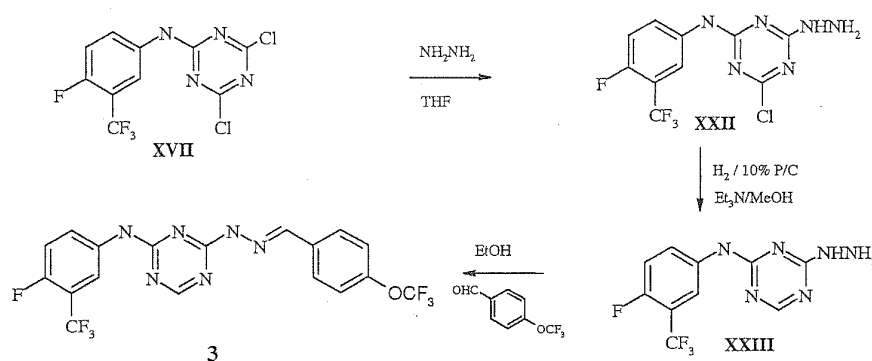
35 *N*-(6-Cloropiridin-3-ilmetil)-*N'*-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)-6-*N'*-[1-(4-trifluorometoxifenil)metiliden]-hidrazino-[1,3,5]triazina-2,4-diamina (2)

Se disolvió [4-Cloro-6-[N'-(4-trifluorometoxibenciliden)hidrazino]-1,3,5-triazin-2-il]-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)amina, (XXII) (2,54 g, 5,14 mmol) en dioxano (25 mL). A esta solución se añadió diisopropiletilamina (1,8 mL, 10,3 mmol) seguido por 3-aminometil-6-cloropiridina (0,52 ml, 5,17 mmol). La mezcla de reacción se dejó bajo agitación durante la noche a temperatura ambiente. El disolvente se separó a vacío y el residuo se disolvió en éter etílico (10 mL). Esta solución se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró para dar un aceite amarillo oscuro que se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/EtOAc), para proporcionar el producto 2 deseado 2 (0,93 g, rendimiento 32%).

Ejemplo 3

Preparación de (4-fluoro-3-trifluorometilfenil)-{4-N'-[1-(4-trifluorometoxifenil)-metiliden-hidrazino]-[1,3,5]triazin-2-il)-amina (3). (Esquema J)

Esquema J



(4-Cloro-6-hidrazino-[1,3,5]triazin-2-il)-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)-amina (XXII)

A una solución del compuesto XVII (1,83 g, 6 mmol) en THF (10 mL) se añadió monohidrato de hidrazina (0,84 mg, 17 mmol) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla se concentró hasta un volumen de aproximadamente 3 mL y se diluyó con acetato de etilo (50 mL) y agua (10 mL). La capa orgánica se separó, se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, se filtró y el disolvente se separó a vacío para proporcionar el compuesto del epígrafe XXII (1,5 g, rendimiento 83%, pureza 97%): ESI/MS 319 (M+H), 317 (M-H); ¹H NMR (DMSO-*d*₆): δ 10,40 (s ancho, 1H), 9,24 (s ancho, 1H), 8,08 (m, 1H), 7,42 (m, 2H), 4,43 (m, 2H).

(4-Fluoro-3-trifluorometilfenil)-(4-hidrazino-[1,3,5]triazin-2-il)amina (XXIII)

Una mezcla del compuesto XXII (1,5 g, 0,005 mol), trietilamina (1,41 g, 0,014 mol) y paladio sobre carbono (10% p/p) (0,45 g) en metanol (100 mL) se purgó con nitrógeno, y luego se agitó en un aparato de Parr bajo una atmósfera de hidrógeno gaseoso (presión 0,310 MPa = 45 psi) durante 3 días. La mezcla se purgó con nitrógeno, se concentró a vacío hasta un volumen de aproximadamente 20 mL, se diluyó con agua (50 mL) y acetato de etilo (100 mL). La mezcla bifásica se filtró para separar el catalizador y la fase orgánica se separó, se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se concentró a vacío para proporcionar el compuesto del epígrafe XXIII en forma de un sólido blancuzco (0,64 g, rendimiento 48%, en bruto): p.f. 181-182°C; ESI/MS 289 (M+H) 287 (M-H).

(4-Fluoro-3-trifluorometilfenil)-(4-{N'-[1-(4-trifluorometoxifenil)-metiliden]-hidrazino}-[1,3,5]-triazin-2-il)amina (3)

A una solución de (4-cloro-6-hidrazino-[1,3,5]triazin-2-il)-(4-fluoro-3-trifluorometilfenil)-amina (XXIII) (264 mg, 1,38 mmol) en etanol (8 mL) se le añadió trifluorometoxibenzaldehído (200 mg, 0,694 mmol). La mezcla se agitó durante la noche y se filtró para dar un precipitado blanco. Las aguas madres se concentraron a vacío y el residuo se recrystalizó en acetato de etilo. Los sólidos se reunieron y secaron a vacío para proporcionar el compuesto 3 del epígrafe en forma de un sólido blanco (123 mg, rendimiento 38%): p.f. 185-186°C; ESI/MS 161 (M+H), 459 (M-H); ¹H NMR (CDCl₃): δ 8,5 (s ancho, 1H), 7,95 (s, 1 H), 7,80 (m, 2H), 7,65 (m, 1H), 7,2-7,4, m, 6H).

Ejemplo 4. Ensayo insecticida

Los compuestos identificados en la Tabla 1 se prepararon de acuerdo con los métodos previos y se ensayaron contra el gusano de la remolacha y el gusano de las espigas del maíz :

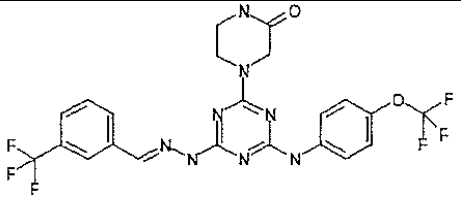
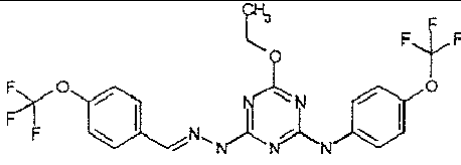
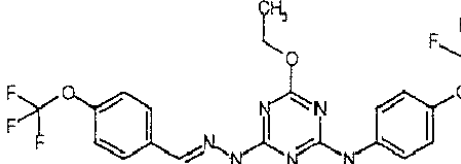
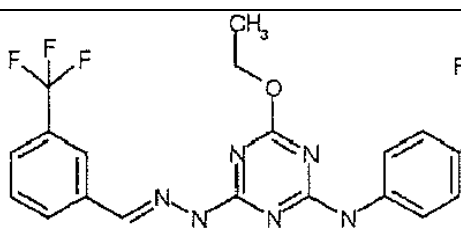
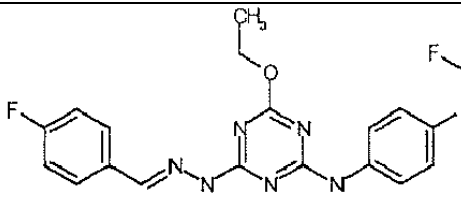
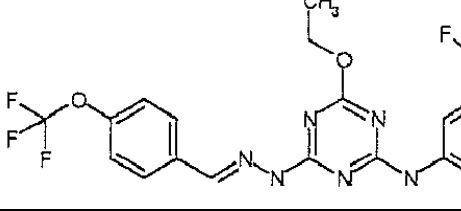
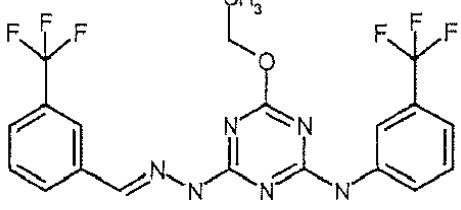
Ensayo insecticida para el gusano de la espiga del maíz (*Helicoverpa zea*) y el gusano de la remolacha (*Spodoptera exigua*).

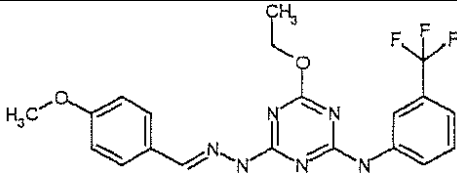
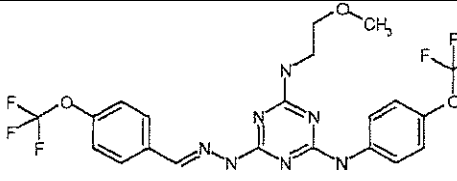
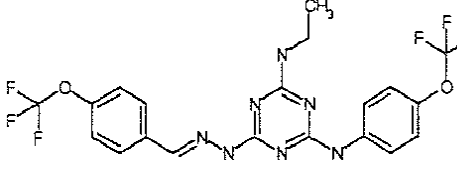
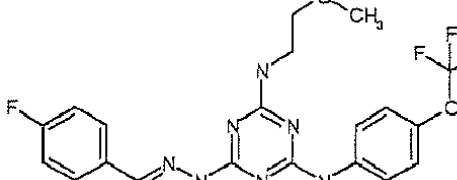
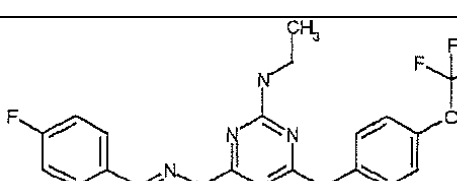
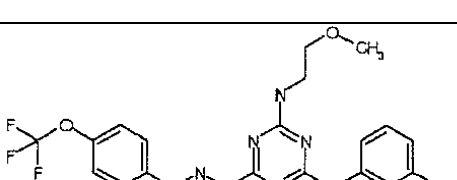
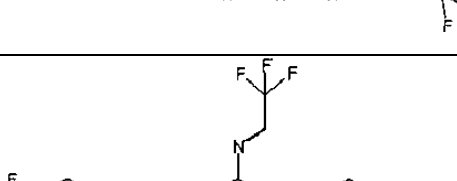
5 Para preparar la solución de ensayo, el compuesto de ensayo se formuló a 2000 ppm en solución como 4 mg/2 mL de 9 partes de acetona:1 de agua del grifo. 50 µL de la solución de ensayo a una concentración 2000 ppm (equivalente a una dosis 50 µg/cm² en el área superficial de la dieta) se pipeteó sobre la superficie de 1 mL de dieta de lepidópteros (*Soutland Multi-Species Lepidopteran Diet*) contenida en cada uno de ocho pocillos por especie de insecto (un pocillo = 1 replicación). Un gusano de la espiga del maíz y un gusano de la remolacha en la fase del segundo instar fueron colocados en la dieta tratada en cada pocillo una vez que se hubo secado el disolvente. Las bandejas que contenían la dieta tratada y larvas se cubrieron y se mantuvieron en una cámara de crecimiento a 25°C, 50-55% de humedad relativa (HR), y 16 horas de luz: 8 horas de oscuridad durante 5 días. La observación se realizó 5 días después del tratamiento y la infestación. Luego se determinó el número de insectos muertos de 8 por especies por tratamiento y los resultados se re cogen en la Tabla 1 como control porcentual a una dosis de 50 mg/cm².

15 Claves de la tabla: Los datos de espectros de masas se obtuvieron usando cromatografía de líquidos-espectroscopía de masas (LC-MS). Las masas se detectaron usando ionización por electropulverización (ESI) y se describieron los iones moleculares (M+H, M-H); LAFEG 50, VALOR MEDIO se refiere a la actividad contra el gusano de la remolacha (*Spodoptera exigua*) como se ha definido antes; HELIZE 50, VALOR MEDIO se refiere a la actividad contra el gusano de la espiga del maíz (*Helicoverpa zea*) como se ha descrito antes.

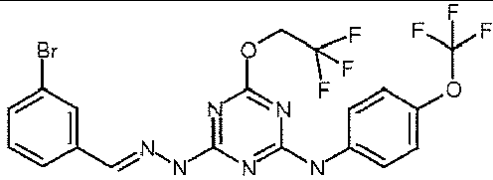
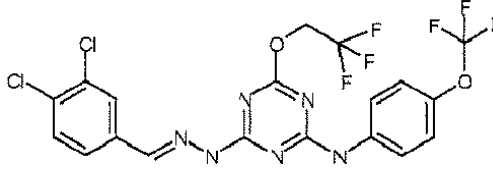
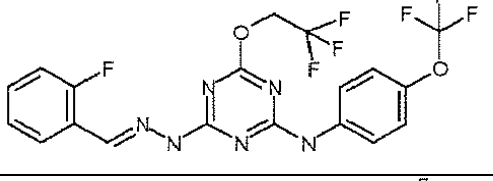
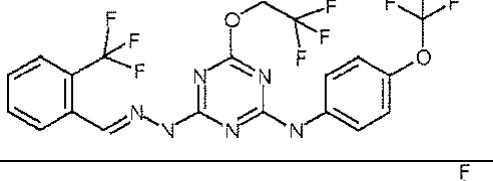
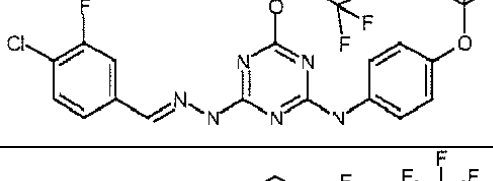
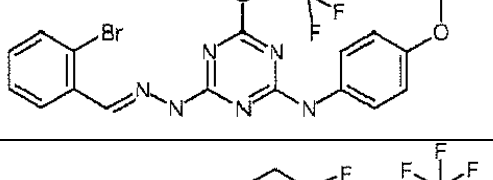
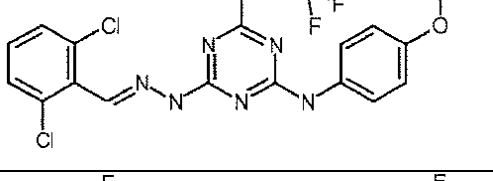
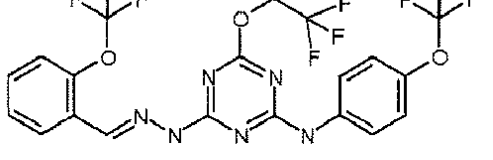
Tabla 1

Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
1		576, 574	Sólido blanco	100	100
2		601, 599	Sólido blanco	100	100
3		459, 461	Sólido blanco	100	100
4		544, 542	Sólido blanco	100	100
5		500, 498	Sólido blanco	100	100
6		557, 555	Sólido blanco	100	100

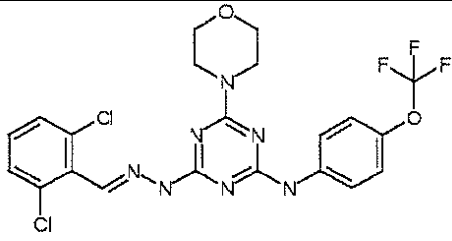
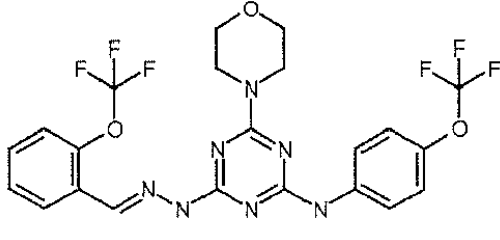
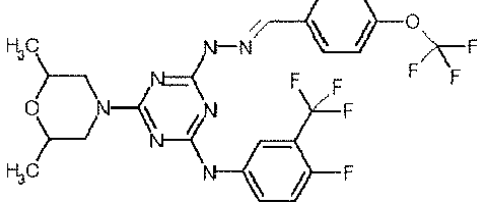
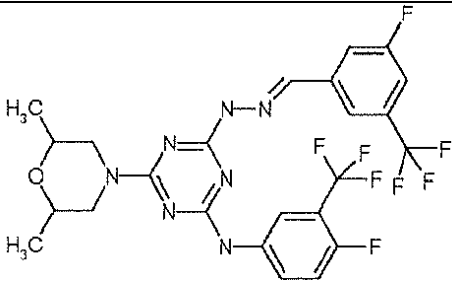
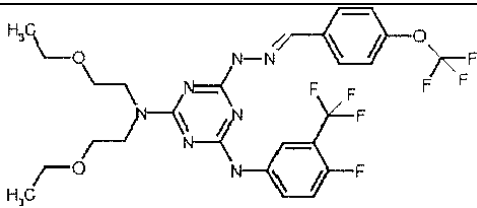
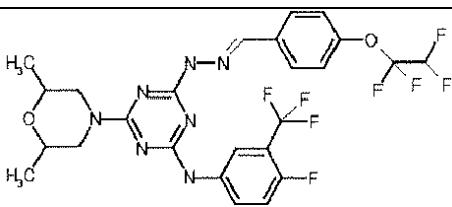
Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
7		541, 539	Sólido blanco	100	100
8		503, 501	Sólido blancuzco	25	25
9		503, 501	Sólido blancuzco	25	25
10		487, 485	Sólido blancuzco	13	0
11		437, 435	Sólido blancuzco	13	100
12		487, 485	Sólido blancuzco	100	100
13		471, 469	Aceite amarillo claro	0	75

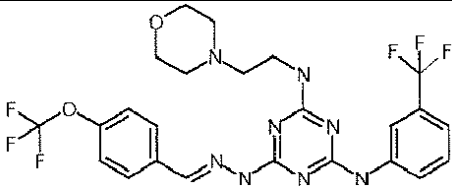
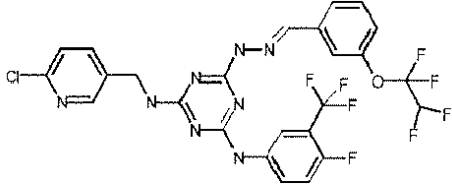
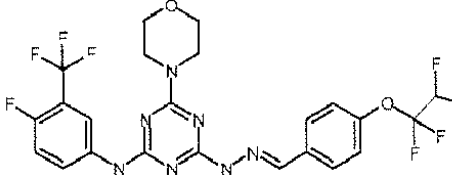
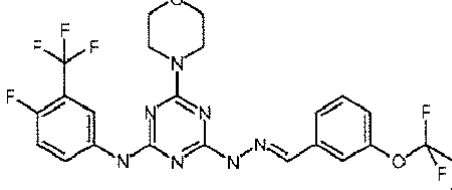
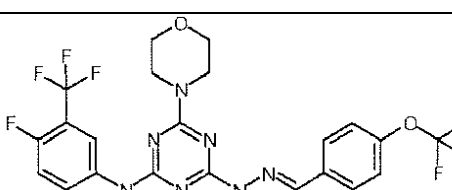
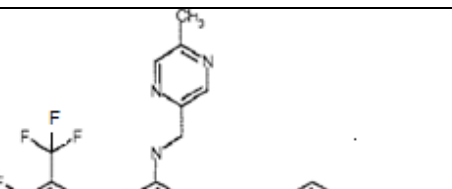
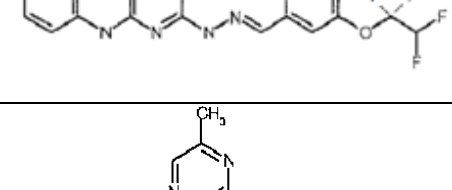
Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
14		433, 431	Vidrio amarillo	25	13
15		532, 530	Sólido blancuzco	100	88
16		502, 500	Sólido blancuzco	13	0
17		466, 464	Sólido blancuzco	50	63
18		436, 434	Sólido blancuzco	75	38
19		516, 514	Sólido blancuzco	100	75
20		(no M+1) 448	Sólido blancuzco	13	50

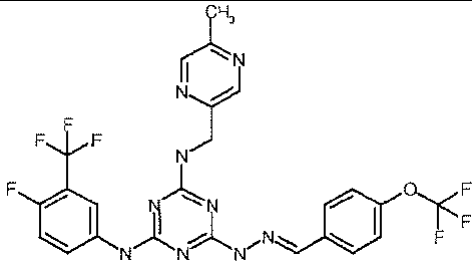
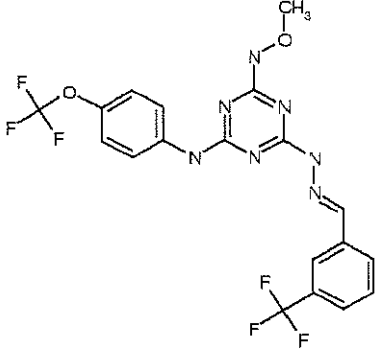
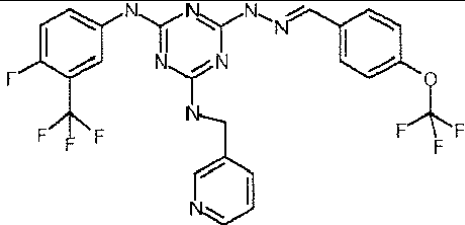
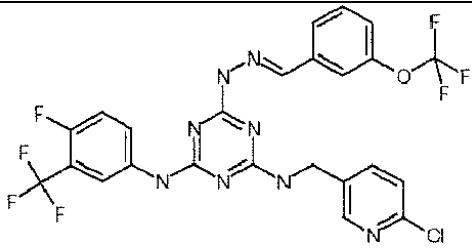
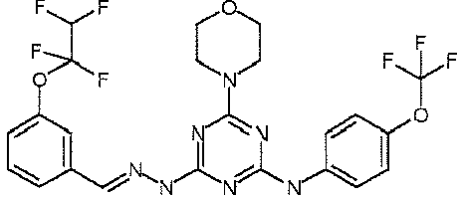
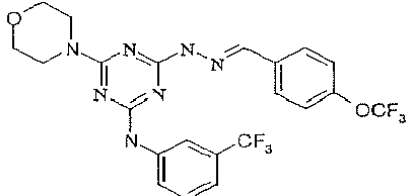
Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
21		587, 585	Sólido pardo	100	100
22		546, 544	Sólido blanco	50	13
23		572, 572	Sólido color canela	25	0
24		546, 544	Sólido color canela	100	100
25		546, 544	Sólido color naranja	100	100
26		560, 558	Sólido blancuzco	50	100
27		507, 505	Sólido color canela	100	100
28		589, 587	Vidrio color ámbar	100	100

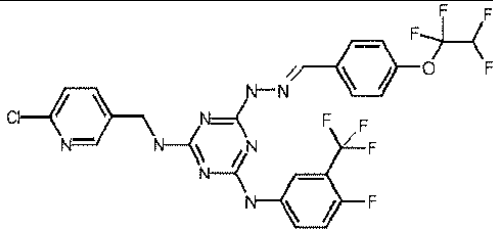
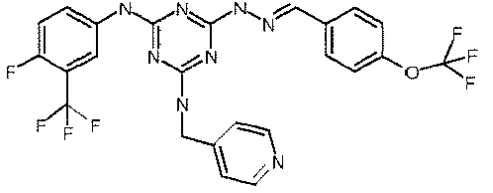
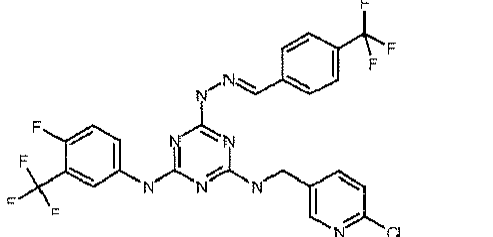
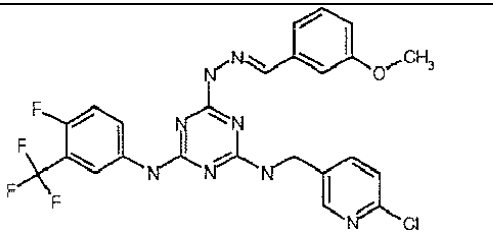
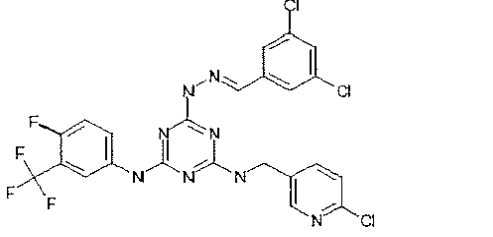
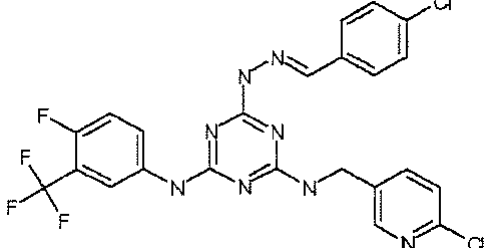
Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
29		(553, 551) (551, 549)	Sólido color canela	100	100
30		541, 538	Vidrio color ámbar	100	100
31		491, 489	Vidrio color ámbar	100	100
32		541, 539	Vidrio color ámbar	100	100
33		525, 523	Vidrio color ámbar	100	100
34		551, 555	Vidrio color ámbar	100	100
35		541, 538	Vidrio color ámbar	100	100
36		557, 555	Vidrio color ámbar	100	100

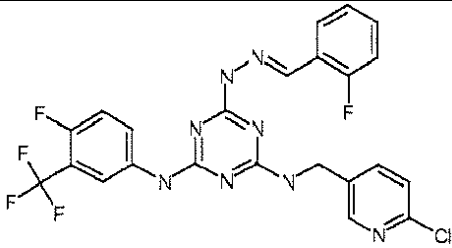
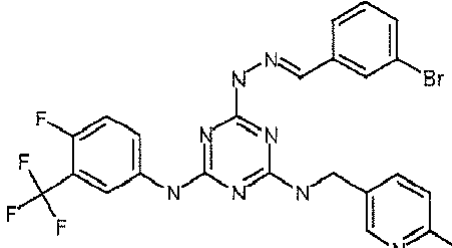
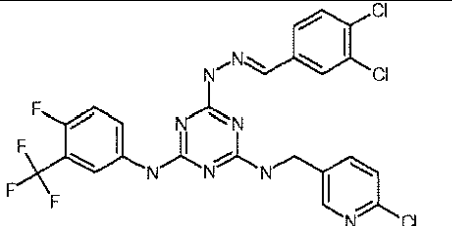
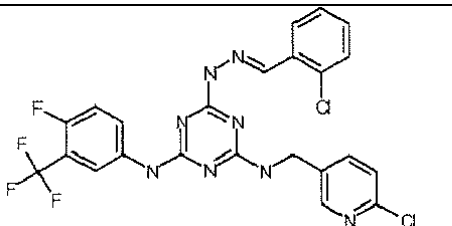
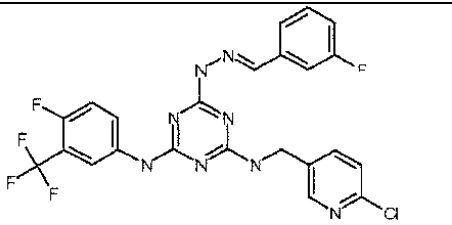
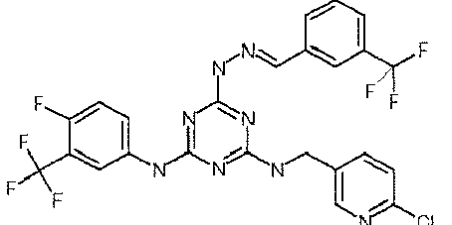
Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
37		494, 492	Sólido blanco	75	100
38		540, 538	Sólido blanco	0	100
39		528, 526	Sólido blanco	88	100
40		528, 526	Sólido blanco	25	0
41		528, 526	Sólido blanco	13	0
42		512, 510	Sólido blanco	88	100
43		540, 538	Sólido blanco	13	0

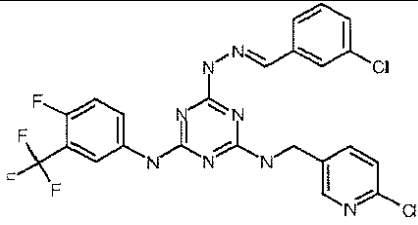
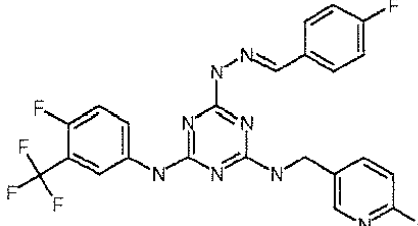
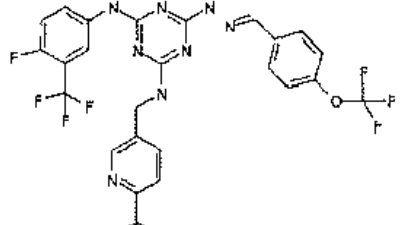
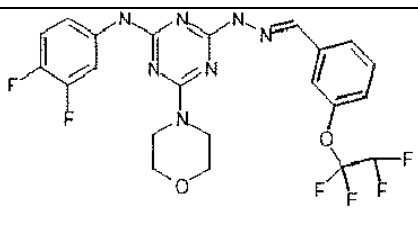
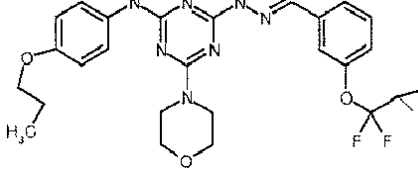
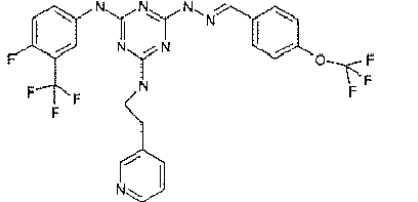
Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
44		528, 526	Sólido blanco	13	0
45		544, 542	Sólido blanco	38	13
46		574, 572	Sólido blanco	100	100
47		576, 574	Sólido blanco	100	75
48		620, 618	Sólido blanco	13	0
49		606, 604	Sólido blanco	100	100

Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
50		571, 569	Vidrio amarillo	100	100
51		633, 631	Sólido blanco	100	100
52		578, 576	Sólido blanco	100	100
53		578, 576	Sólido blanco	100	100
54		546, 544	Sólido blanco	100	100
55		615, 613	Sólido blanco	100	63
56		615, 613	Sólido blanco	100	63

Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
57		582, 580	Sólido blanco	100	100
58		488, 486	Sólido color canela	100	100
59		566, 564	Sólido amarillo	100	100
60		601, 599	Goma transparente	100	100
61		175-176	Sólido blanco	100	100
62		215-216	Sólido blanco	100	100

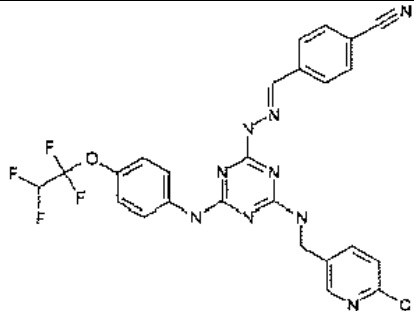
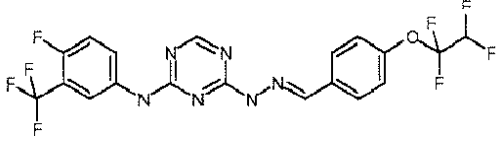
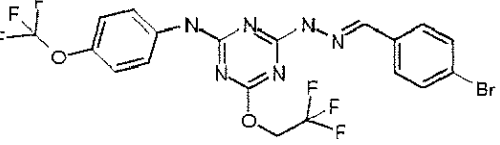
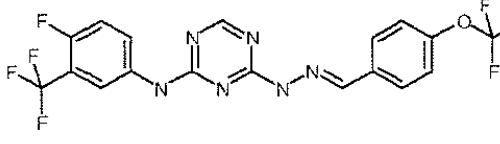
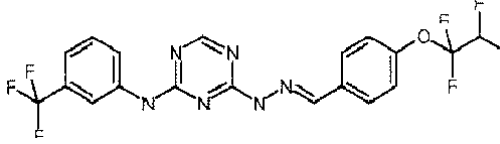
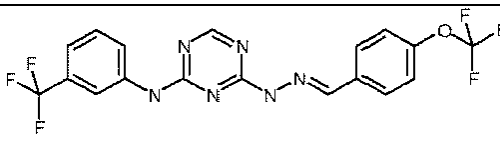
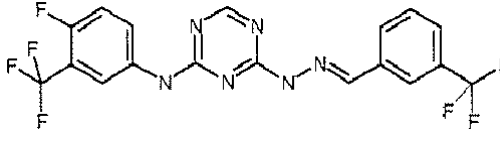
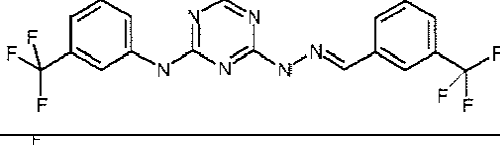
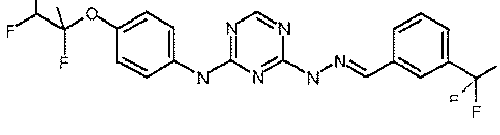
Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
63		46-46	Vidrio amarillo claro	100	100
64		118-125	Sólido color naranja claro	100	100
65		103-105	Sólido color canela	100	100
66		105-107	Sólido blanco	100	100
67		176-178	Sólido blanco	100	100
68		213-214	Sólido blancuzco	100	100

Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
69		115-117	Sólido blancuzco	100	100
70		130-132	Sólido blancuzco	100	100
71		191-193	Sólido blanco	100	100
72		182-183	Sólido blanco	0	25
73		106-108	Sólido blanco	100	100
74		108-110	Sólido blancuzco	100	100

Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
75		215-216	Sólido blancuzco	100	100
76		85-87	Sólido blancuzco	100	100
77		93-95	Sólido blancuzco	100	100
78		218-220	Sólido blancuzco	13	88
79		171-173	Sólido amarillo	13	100
80		91-95	Sólido blanco	100	100

Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
81		143-147	Sólido blanco	100	100
82		86-87	Sólido blanco	100	100
83		82-85	Sólido blanco	100	100
84		229-230	Sólido blanco	25	75
85		103-105	Sólido blanco	100	100
86		99-101	Sólido blanco	100	100

Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
87		130-132	Sólido blancuzco	100	100
88		109-111	Sólido blanco	100	100
89		214-215	Sólido blanco	100	100
93		108-110	Sólido pardo claro	100	100
94		123-125	Sólido blancuzco	100	100
95		105-107	Sólido amarillo claro	75	38

Comp.	Estructura molecular	Iones moleculares (M+H, M-H)	Aspecto físico	LAFEG 50, VALOR MEDIO	HÉLICE 50, VALOR MEDIO
96		178-180	Sólido blancuzco	100	100
97		179-180	Sólido blanco	100	100
98		185-186	Sólido blanco	100	100
99		185-186	Sólido blanco	100	100
100		207-208	Sólido blanco	100	100
101		200-201	Sólido blanco	100	100
102		105-108	Sólido blancuzco	100	100
103		169-170	Sólido blanco	38	100
104		237-238	Sólido blanco	50	88

Utilidad insecticida

Los compuestos de la invención son útiles para el control de invertebrados incluyendo insectos. Por tanto, la presente invención se dirige también a un método para inhibir un insecto que comprende aplicar una cantidad inhibidora de insectos de un compuesto de fórmula (I) aun lugar del insecto, a la zona que ha de ser protegida o directamente sobre el insecto que ha de ser controlado. Los compuestos de la invención se pueden usar también para controlar otras plagas de invertebrados, tales como plagas de ácaros y nemátodos.

El "lugar" de insectos u otras plagas es un término usado en la presente memoria para referirse al medio ambiente en el que viven los insectos o en donde están presente sus huevos, incluyendo el aire que los circunda, los alimentos que comen o los objetos con los que están en contacto. Por ejemplo, los insectos que comen, dañan o están en contacto con plantas comestibles, materias primas, ornamentales, césped o pasto pueden ser controlados aplicando los compuestos activos a la semilla de la planta antes de la plantación, a las plántulas, o a esquejes que se plantan, las hojas, tallos, frutos, granos, y/o raíces, o al suelo u otro medio de crecimiento antes o después de que se planta la cosecha. La protección de estas plantas contra enfermedades virales, fúngicas o bacterianas se puede conseguir también indirectamente a través de control de plagas que se alimentan de savia, tales como saltamontes, áfidos y ácaro araña. Dichas plantas incluyen las que son criadas a través de métodos convencionales y que se modifican genéticamente usando la moderna biotecnología para ganar resistencias a insectos, resistencia a herbicidas, mejora de la nutrición y/o cualesquiera otros rasgos beneficiosos.

Se contempla que los compuestos podrían también ser útiles para proteger materiales textiles, papel, cereales almacenados, semillas y otras materias comestibles, alojamientos y otros edificios que pueden ser ocupados por seres humanos y/o animales de compañía, de granjas, de ranchos, de parques zoológicos u otros animales, aplicando un compuesto activo a dichos objetos o cerca de ellos. Los animales domesticados, los edificios o los seres humanos podrían ser protegidos con los compuestos controlando las plagas de invertebrados y/o nemátodos que son parásitas o capaces de transmitir enfermedades infecciosas. Dichas plagas incluyen, por ejemplo, niguas, garrapatas, piojos, mosquitos, moscas, pulgas y gusanos del corazón. Las aplicaciones no agronómicas incluyen también control de plagas de invertebrados bosques, en patios, arcones y vías de ferrocarril.

La expresión "inhibir un insecto" se refiere a disminuir el número de insectos vivos, o una disminución del número de huevos viables de insectos. La magnitud de la reducción conseguida por un compuesto depende, naturalmente, de la tasa de aplicación del compuesto, de compuesto particular usado, y de las especies de insectos dianas. Se debe usar al menos una cantidad inactivante. La expresión "cantidad inactivante de insectos" se usa para describir la cantidad, que es suficiente para causar una reducción medible en la población de insectos tratada. Generalmente se usa una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 ppm en peso de compuesto activo. Por ejemplo, insectos u otras plagas que pueden ser inhibidas, incluyen, pero sin limitación:

Lepidópteros - *Heliothis* spp., *Helicoverpa* spp., *Spodoptera* spp., *Myimna unipuncta*, *Agrotis ipsilon*, *Earias* spp., *Euxoa auxiliaris*, *Trichoplusia ni*, *Anticarsia gemmatalis*, *Rachiplusia nu*, *Plutella xylostela*, *Chilo* spp., *Scirpofaga incertulas*, *Sesamia inferens*, *Cnaphalocrocis medinalis*, *Ostrinia nubilalis*, *Cidia pomonella*, *Carposina niponensis*, *Adoxofyes orana*, *Archips argyrospilus*, *Pandemis heparana*, *Epinotia aporema*, *Eupoecilia ambiguella*, *Lobesia botrana*, *Polychrosis viteana*, *Pectinofora gossypiella*, *Pieris rapae*, *Fyllonorycter* spp., *Leucoptera malifoliella*, *Fylocnisis citrela*

Coleópteros - *Diabrotica* spp., *Leptinotarsa decemlineata*, *Oulema oryzae*, *Antonomus grandis*, *Lissorhoptrus oryzofilus*, *Agriotes* spp., *Melanotus communis*, *Popilia japonica*, *Ciclocefala* spp., *Tribolium* spp.

Homópteros - *Aphis* spp., *Myzus persicae*, *Rhopalosiphum* spp., *Dysaphis plantaginea*, *Toxoptera* spp., *Macrosiphum euforbiae*, *Aulacortum solani*, *Sitobion avenae*, *Metopolofium dirhodum*, *Schizaphis graminum*, *Brachycolus noxius*, *Nefotettix* spp., *Nilaparvata lugens*, *Sogatela furcifera*, *Laodeltax striatellus*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aleurodes proletela*, *Aleurotrixus floccosus*, *Quadraspidiotus perniciosus*, *Unaspis yanonensis*, *Ceroplastes rubens*, *Aonidiella auranti*

Hemípteros - *Lygus* spp., *Eurygaster maura*, *Nezara viridula*, *Piezodorus guildingi*, *Leptocorisa varicornis*, *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*

Tisanópteros - *Frankliniella* spp., *Trips* spp., *Scirtotrips dorsalis*

Isoópteros - *Reticulitermes flavipes*, *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes virginicus*, *Heterotermes aureus*, *Reticulitermes hesperus*, *Coptotermes frenchi*, *Shedorhinotermes* spp., *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes grassei*, *Reticulitermes banyulensis*, *Reticulitermes speratus*, *Reticulitermes hageni*, *Reticulitermes tibialis*, *Zootermopsis* spp., *Incisitermes* spp., *Marginitermes* spp., *Macrotermes* spp., *Microcerotermes* spp., *Microtermes* spp.

Dípteros - *Liriomyza* spp., *Musca domestica*, *Aedes* spp., *Culex* spp., *Anopheles* spp., *Fannia* spp., *Stomoxys* spp.,

Himenópteros - *Iridomyrmex humilis*, *Solenopsis* spp., *Monomorium faraoonis*, *Atta* spp., *Pogonomyrmex* spp., *Camponotus* spp., *Monomorium* spp., *Tapinoma sessile*, *Tetramorium* spp., *Xylocapa* spp., *Vespula* spp., *Polistes* spp.

Malófagos (piojos mordedores)

Anoplura (piojos chupadores) - *Ptirus pubis*, *Pediculus* spp.

Ortópteros (saltamontes, grillos) - *Melanoplus* spp., *Locusta migratoria*, *Schistocerca gregaria*, *Grylotalpidae* (mole crickets).

5 Blatoideos (cucarachas) - *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Periplaneta americana*, *Supella longipalpa*, *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta brunnea*, *Parcoblatta pennsylvanica*, *Periplaneta fuliginosa*, *Picnoscelus surinamensis*,

Sifonápteros- *Ctenofalides* spp., *Pulex irritans*

10 Ácaros - *Tetranychus* spp., *Panonychus* spp., *Eotetranychus carpini*, *Fylocoptruta oleivora*, *Aculus pelekassi*, *Brevipalpus foenicis*, *Boophilus* spp., *Dermacentor variabilis*, *Rhipicefalus sanguineus*, *Amblyomma americanum*, *Ixodes* spp., *Notoedres cati*, *Sarcoptes scabiei*, *Dermatofagoides* spp.

Nemátodos - *Dirofilaria immitis*, *Meloidogyne* spp., *Heterodera* spp., *Hoplolaimus columbus*, *Belonolaimus* spp., *Pratylenchus* spp., *Rotylenchus reniformis*, *Criconemela ornata*, *Ditylenchus* spp., *Afelenchoides besseyi*, *Hirschmanniella* spp.

Composiciones

15 Los compuestos de esta invención se aplican en la forma de composiciones que son importantes realizaciones de la invención, y que comprenden un compuesto de esta invención y un vehículo inerte fitológicamente. El control de las plagas se consigue aplicando compuestos de la invención en formas de esprays, tratamiento tópico, geles, revestimientos de semillas, microencapsulaciones, absorción sistémica, cebos, marbetes para las orejas, bolos, nebulizadores, fumigantes aerosoles, polvos finos y muchos otros. Las composiciones son formulaciones sólidas o
20 líquidas concentradas, que se dispersan en agua para aplicación, o son formulaciones en polvo fino o granulares que se aplican sin más tratamiento. Las composiciones se preparan de acuerdo con los métodos y fórmulas que son convencionales en la técnica de química agrícola, pero que son nuevas e importantes debido a la presencia en ellas de los compuestos de esta invención. Se dará alguna descripción de la formulación de las composiciones, sin embargo, para asegurar que los químicos agrícolas puedan preparar fácilmente cualquier composición deseada.

25 Las dispersiones en las cuales se aplican los compuestos son muy frecuentemente suspensiones o emulsiones acuosas preparadas a partir de formulaciones concentradas de los compuestos. Dichas formulaciones solubles en agua, suspendibles en agua o emulsionables son sólidos, usualmente conocidos como polvos humectables o líquidos usualmente conocidos como concentrados emulsionables o suspensiones acuosas. Los polvos humectables, que pueden ser compactados para formar gránulos dispersables en agua comprenden una mezcla íntima del
30 compuesto activo, un vehículo inerte y tensioactivos. La concentración del compuesto activo es usualmente desde alrededor de 10% hasta aproximadamente 90% en peso. El vehículo inerte se elige usualmente entre arcillas atapulgita, arcillas montmorillonita, tierras de diatomeas o silicatos purificados. Los tensioactivos eficaces, que comprenden desde aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% del polvo humectable, se encuentran entre las ligninas sulfonadas, los naftalensulfonatos condensados, los naftalensulfonatos, los alquilbencenosulfonatos, los alquil-sulfatos y tensioactivos no iónicos, tales como aductos con óxido de etileno de alquil-fenoles.

35 Los concentrados emulsionables de los compuestos comprenden una concentración conveniente de un compuesto, como desde aproximadamente 50 a aproximadamente 500 gramos por litro de líquido, equivalente a aproximadamente 10% a aproximadamente 50%, disuelto en un disolvente inerte que es un disolvente miscible en agua o una mezcla de disolvente orgánico inmiscible en agua y emulsionantes. Los disolventes útiles incluyen aromáticos, especialmente
40 xilenos, y fracciones de petróleo, especialmente las porciones naftalénicas y olefínicas de petróleo, tales como naftas aromáticas pesadas. Se pueden usar otros disolventes orgánicos, tales como disolventes terpénicos que incluyen derivados de colofonia, cetonas alifáticas, tales como ciclohexanona y alcoholes complejos, tales como 2-etoxietanol. Los emulsionantes adecuados para los concentrados emulsionables se eligen entre tensioactivos aniónicos y/o no inónicos convencionales, tales como los indicados anteriormente.

45 Las suspensiones acuosas comprenden suspensiones de compuestos insolubles en agua de esta invención, dispersados en un vehículo acuoso a una concentración en el intervalo de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% en peso. Las suspensiones se preparan moliendo finamente el compuesto, y mezclándolo vigorosamente en un vehículo constituido por agua y tensioactivos elegidos de los mismos tipos antes indicados. Los ingredientes inertes, tales como las sales inorgánicas y las formas naturales y sintéticas, se pueden añadir también para aumentar la
50 densidad y la viscosidad del vehículo acuoso. Frecuentemente es más eficaz moler y mezclar el compuesto al mismo tiempo preparando la mezcla acuosa y homogeneizándola en un aparato, tal como un molino de arena, un molino de bolas o un homogeneizador de tipo pistón.

55 Los compuestos se pueden aplicar también composiciones granulares, que son particularmente útiles para aplicaciones al suelo. Las composiciones granulares contienen usualmente desde aproximadamente 0,5% a aproximadamente 10% en peso del compuesto, dispersado en un vehículo inerte que consiste enteramente o en gran parte en arcilla o una sustancia barata similar. Dichas composiciones se preparan usualmente disolviendo el

compuesto en un disolvente adecuado y aplicándolo a un vehículo granular que ha sido preformado hasta el tamaño de partículas adecuado en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 3 mm. Dichas composiciones se pueden formular también haciendo una masa o pasta del vehículo y el compuesto y triturando y secando hasta obtener el tamaño deseado de partículas granulares.

- 5 Los polvos finos que contienen los compuestos se preparan simplemente mezclando íntimamente el compuesto en forma de polvo con un vehículo pulverulento agrícola, tal como arcilla caolín, roca volcánica triturada, y similares. Los polvos pueden contener adecuadamente desde aproximadamente 1% a aproximadamente 10% del compuesto.

Es igualmente práctico, cuando sea deseable por cualquier razón, aplicar el compuesto en la forma de una solución en un disolvente orgánico apropiado, usualmente un aceite suave de petróleo, tal como aceites para aerosoles, que se usan ampliamente en química agrícola.

10 Los insecticidas y acaricidas se aplican generalmente en la forma de una dispersión del ingrediente activo en un vehículo líquido. Es usual referirse a las tasas de aplicación en términos de la concentración de ingrediente activo en el vehículo. El vehículo más ampliamente usado es el agua.

15 Los compuestos de la invención se pueden aplicar también en la forma de una composición de aerosol. En dichas composiciones el compuesto activo se disuelve o dispersa en un vehículo inerte, que es una mezcla propulsora generadora de presión. La composición de aerosol se envasa en un recipiente desde el cual se distribuye la mezcla a través de una válvula atomizadora. Las mezclas propulsoras comprenden hidrocarburos halogenados de bajo punto de ebullición que pueden mezclarse con disolventes orgánicos o suspensiones acuosas presurizadas con gases inertes o hidrocarburos gaseosos.

20 La cantidad real de compuesto a aplicar a los lugares de los insectos y ácaros no es crítica y se puede determinar fácilmente por los expertos en la técnica en vista de los ejemplos anteriores. En general, se espera que proporcionen un buen control concentraciones desde 10 ppm hasta 5000 ppm en peso de compuesto. Con muchos de los compuestos, serán suficientes concentraciones desde 100 a 1500 ppm.

25 El lugar al que se aplica un compuesto puede ser cualquier lugar habitado por un insecto o ácaro, por ejemplo, cosechas vegetales, árboles frutales y de frutos con cáscara, viñas, plantas ornamentales, animales domésticos, superficies interiores o exteriores de edificios, y el suelo alrededor de los edificios.

Debido a la capacidad única de los huevos de insectos de resistir la acción tóxica, pueden ser deseables aplicaciones repetidas para controlar larvas recientemente aparecidas, como ocurre en otros conocidos insecticidas y acaricidas.

30 El movimiento sistémico de los compuestos de la invención en plantas se puede utilizar para controlar plagas en una porción de la planta aplicando los compuestos a una porción diferente de la misma. Por ejemplo, el control de los insectos que se alimentan de hojas puede ser controlado por irrigación por goteo o aplicación a surcos o tratando la semilla antes de la plantación. El tratamiento de semillas se puede aplicar a todos los tipos de semillas, incluyendo las de plantas transformadas genéticamente para expresar que germinen los rasgos especializados. Ejemplos representativos incluyen las que expresan proteínas tóxicas para plagas de invertebrados, tales como *Bacillus turingiensis* u otras proteínas insecticidas, las que expresan resistencia a herbicidas, tales como semillas "Roundup Ready[®]", o las que tienen genes extraños "apilados" que expresan proteínas insecticidas, resistencia a herbicidas, mejora de la nutrición y/o otros rasgos beneficiosos.

35 Una composición de cebo insecticida que consiste en compuestos de la presente invención y agentes de atracción y/o estimulantes de la alimentación se puede usar para aumentar la eficacia de los insecticidas contra las plagas de insectos en un dispositivo tal como una trampa, una estación de cebos, y similares. La composición de cebo es usualmente una matriz de cebo sólida, semi-sólida (incluyendo un gel) o líquida incluyendo los agentes estimulantes y uno o más insecticidas no microencapsulado o microencapsulado en una cantidad eficaz para actuar como agentes eliminadores.

40 Los compuestos de la presente invención (Fórmula I) se aplican frecuentemente junto con uno o más de otros insecticidas o fungicidas o herbicidas para obtener el control de una variedad de enfermedades por plagas y malezas. Cuando se usan junto con otros insecticidas o fungicidas o herbicidas, los compuestos actualmente reivindicados pueden ser formulados con otros insecticidas o fungicidas o herbicidas, mezclados en un depósito con otros insecticidas o fungicidas o herbicidas o aplicarse secuencialmente con los otros insecticidas o fungicidas o herbicidas.

45 Algunos de los insecticidas que se pueden emplear beneficiosamente en combinación con los compuestos de la presente invención incluyen: *Insecticidas antibióticos*, tales como alosamidina y thuringiensina; *insecticidas que son lactonas macrocíclicas*, tales como spinosad, spinetoram, y otras espinosinas incluyendo las 21-butenil-espinosinas y sus derivados; *insecticidas de avermectina*, tales como abamectina, doramectina, emamectina, eprinomectina, ivermectina y selamectina; *insecticidas de milbemicina*, tales como lepimectina, milbemicina, milbemicina-oxima y moxidectina; *insecticidas arsenicales*, tales como arseniato de calcio, acetoarsenito de cobre, arseniato de cobre,

55

arseniato de plomo, arsenito de potasio y arsenito de sodio; *insecticidas biológicos*, tales como *Bacillus popilliae*, *B. sphaericus*, *B. turingiensis* subsp. *aizawai*, *B. turingiensis* subsp. *kurstaki*, *B. turingiensis* subsp. *tenebrionis*, *Beauveria bassiana*, virus de la granulosis *Cidia pomonella*, polilla del césped del abeto Douglas NPV, polilla gitana NPV, *Helicoverpa zea* NPV, virus de la granulosis de la polilla de comida Indian, *Metarhizium anisopliae*, *Nosema locustae*, *Paecilomyces fumosoroseus*, *P. lilacinus*, *Fotorhabdus luminescens*, *Spodoptera exigua* NPV, factor ooxtático modulador de tripsina, *Xenorhabdus nematophilus* y *X. bovienii*; *insecticidas protectores incorporados en plantas*, tales como Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1A.105, Cry2Ab2, Cry3A, mir Cry3A, Cry3Bb1, Cry34, Cry35, y VIP3A; *insecticidas botánicos*, tales como anabasina, azadirachtina, d-limoneno, nicotina, piretrinas, cinerinas, cinerina I, cinerina II, jasmolina I, jasmolina II, piretrina I, piretrina II, quassia, rotenona, ryania y sabadilla; *insecticidas de carbamatos*, tales como bendiocarb y carbarilo; *insecticidas metilcarbamatos de benzofuranilo*, tales como benfuracarb, carbofurano, carbosulfano, decarbofurano y furatiocarb; *insecticidas de dimetilcarbamatos*, tales como dimitan, dimetilan, hiquincarb y pirimicarb; *insecticidas de oxima-carbamatos*, tales como alanycarb, aldicarb, aldoxycarb, butocarboxim, butoxicarboxim, metomilo, nitrilacarb, oxamilo, tazimcarb, tiocarboxima, tiodicarb y tiofanox; *insecticidas de fenil-metilcarbamato*, tales como allixicarb, aminocarb, aminocarb, bufencarb, butacarb, carbanolato, cloetocarb, dicresilo, dioxacarb, EMPC, etiofencarb, fenetacarb, fenobucarb, isoprocarb, metiocarb, metolcarb, mexacarbato, promacilo, promecarb, propoxur, trimetacarb, XMC y xililcarb; *insecticidas de dinitrofenoles*, tales como dinex, dinoprop, dinosam y DNOC; *insecticidas con flúor*, tales como hexafluorosilicato de bario, criolita, fluoruro sódico, hexafluorosilicato de sodio y sulfuramida; *insecticidas de formamida*, tales como amitraz, clordimeform, formetanato y formparanato; *insecticidas fumigantes*, tales como acrilonitrilo, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloropicrina, para-diclorobeneno, 1,2-dicloropropano, formiato de etilo, dibromuro de etileno, dicloruro de etileno, óxido de etileno, cianuro de hidrógeno, yodometano, bromuro de metilo, metilcloroformo, cloruro de metileno, naftaleno, fosfina, fluoruro de sulfurilo y tetracloroetano; *insecticidas inorgánicos*, tales como bórax, polisulfuro de calcio, oleato de cobre, cloruro mercurioso, tiocianato de potasio y tiocianato de potasio; *inhibidores de la síntesis de quitina*, tales como bistrifluron, buprofezina, clorfluazuron, curomazina, diflubenzuron, flucicloخور, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, noviflumuron, penfluron, teflubenzuron y triflumuron; *miméticos de hormonas juveniles*, tales como epofenonana, fenoxicarb, hidropren, kinopren, metopren, piriproxifen y tripren; *hormonas juveniles*, tales como hormona juvenil I, hormona juvenil II y hormona juvenil III; *agonistas de hormonas de la muda*, tales como cromafenozone, halofenozone, metoxifenozone y tebufenozone; *hormonas de la muda*, tales como α -ecdisona y ecdisterona; *inhibidores de la muda*, tales como diofenolan; *precocenos*, tales como precoceno I, precoceno II y precoceno III; *reguladores del crecimiento de insectos no clasificados*, tales como diciclanilo; *insecticidas análogos de nereistoxina*, tales como bensultap, cartap, tiociclam y tiosultap; *insecticidas nicotinoides*, tales como flonicamid; *insecticidas de nitroguanidina*, tales como clotianidina, dinotefuran, imidacloprid y tiametoxam; *insecticidas de nitrometileno*, tales como nitenpiram y nitiazina; *insecticidas de piridilmetilamina*, tales como acetamiprid, imidacloprid, nitenpiram y tiacloprid; *insecticidas organoclorados*, tales como bromo-DDT, camfeclor, DDT, pp'-DDT, etil-DDD, HCH, gamma-HCH, lindano, metoxiclor, pentaclorofenol y TDE; *insecticidas de cicloclodieno*, tales como aldrin, bromociclen, clorbiciclen, clordano, clordecona, dieldrin, dilor, endosulfan, endrin, HEOD, heptaclor, HHDN, isobenzan, isodrin, kelevan y mirex; *insecticidas de organofosfatos*, tales como bromfenvinfos, clorfenvinfos, crotoxfos, diclorvos, dicrotofos, dimetilvinfos, fospirato, heptenofos, metocrotofos, mevinfos, monocrotofos, naled, naftalofos, fosfamidon, propafos, TEPP y tetraclorvinfos; *insecticidas de organotiofosfatos*, tales como dioxabenzofos, fosmetilan y fentoato; *insecticidas de organotiofosfatos alifáticos*, tales como acetion, amiton, cadusafos, cloretiofos, clormefos, demefion, demefion-O, demefion-S, demeton, demeton-O, demeton-S, demeton-metilo, demeton-O-metilol, demeton-S-metilo, demeton-S-metilsulfon, disulfoton, etion, etoprofos, IPSP, isotioato, malation, metacrifos, oxidemeton-metilo, oxideprofos, oxidisulfoton, forato, sulfotep, terbufos y tiometon; *insecticidas de organotiofosfatos de amidas alifáticas*, tales como amidition, ciantoato, dimetoato, etoato-metilo, formotion, mecarbam, ometoato, protoato, sofamida y vamidotion; *insecticidas de oxima-organotiofosfato*, tales como clorofoxim, foxim y foxim-metilo; *insecticidas de organotiofosfato heterocíclicos*, tales como azametifos, coumafos, coumitoato, dioxation, endotion, menazon, morfotion, fosalone, piraclfos, piridafention y quinotion; *insecticidas de organotiofosfatos de benzotiopirano*, tales como diticrofos y ticrofos; *insecticidas de organotiofosfatos de benzotriazina*, tales como azinfosetyl y azinfos-metilo; *insecticidas organotiofosfatos de isoindol*, tales como dialifos y fosmet; *insecticidas organotiofosfatos de isoxazol*, tales como isoxation y zolaprofos; *insecticidas organotiofosfatos de pirazolopirimidina*, tales como clorprazofos y pirazofos; *insecticidas organotiofosfatos de piridinas*, tales como clorpirifos y clorpirifos-metilo; *insecticidas organotiofosfatos de pirimidina*, tales como butatiofos, diazinon, etrimfos, lirimfos, pirimifos-etilo, pirimifos-metilo, primidofos, pirimitato y tebupirimfos; *insecticidas de organotiofosfatos quinoxalinas*, tales como quinalfos y quinalfos-metilo; *insecticidas organotiofosfatos de tiadiazol*, tales como atidation, litidation, metidation y protidation; *insecticidas de organotiofosfatos de triazol*, tales como isazofos y triazofos; *insecticidas de organotiofosfatos de fenilo*, tales como azotoato, bromofos, bromofosetilo, carbofenotion, clortiofos, cianofos, citioato, dicapton, diclorofention, etafos, famfur, fenclorfos, fenitrofur fensulfotion, fention, fention-etilo, heterofos, jodfenfos, mesulfenfos, paration, paration-metilo, fenkapton, fosniclor, profenofos, protiofos, sulprofos, temefos, triclormetafos-3 y trifenofos; *insecticidas de fosfonatos*, tales como butonato y triclorfon; *insecticidas de fosfonotioatos*, tales como mecarbion; *insecticidas de etilfosfonotioatos de fenilo*, tales como fonofos y tricloronat; *insecticidas de fenilfosfonotioatos de fenilo*, tales como cianofenfos, EPN y leptofos; *insecticidas de fosforamidatos*, tales como crufomato, fenamifos, fostietan, mefosfolan, fosfolan y pirimetafos; *insecticidas de fosforamidotioatos*, tales como acefato, isocarbofos, isofenfos, metamidofos y propetamfos; *insecticidas de fosforodiamidas*, tales como dimefox, mazidox, mipafox y schradan; *insecticidas de oxadiazina*, tales como indoxacarb; *insecticidas de ftalimida*, tales como dialifos, fosmet y tetrametrina; *insecticidas de pirazol*, tales como acetoprol, etiprol, fipronilo, pirafluprol, piriprol,

- tebufenpirad, tolfenpirad y vaniliprol; *insecticidas de ésteres piretroides*, tales como acrinatrina, aletrina, bioaletrina, bartrina, bifentrina, bioetanometrina, cicetrina, cicloprotrina, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, gamma-cihalotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, teta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, cife-notrina, deltametrina, dimeflutrina, dimetrina, empentrina, fenflutrina, fempirtrina, fenpropatrina, fenvalerato, esfenva-
 5 lerato, flucitrat, fluvalinat, tau-fluvalinato, furetrina, improtrina, metoflutrina, permetrina, biopermetrina, transper-
 metrina, fenotrina, praletrina, proflutrina, piresmetrina, resmetrina, bioresmetrina, cismetrina, teflutrina, teraletrina,
 tetrametrina, tralometrina y transflutrina; *insecticidas de éteres piretroides*, tales como etofenprox, flufenprox, flufenprox,
 halfenprox, protrifenbute y silafluofen; *insecticidas de pirimidinamina*, tales como flufenerim y pirimidifeno; *insecticida*
 10 *pirrólicos*, tales como clorfenapir; *insecticidas de ácido tetrónico*, tales como espirodiclofeno,
 espiromesifeno y espirotetramat; *insecticidas de tiourea*, tales como diafentiuron; *insecticidas de urea*, tales como
 flucofuron y sulcofuron; e *insecticidas no clasificados*, tales como AKD-3088, closantel, crotamiton, ciflumetofeno,
 E2Y45, EXD, fenazaflor, fenazaquina, fenoxacrim, fenpiroximato, FKI-1033, flubendiamida, HGW86, hydrametilnon,
 IKI-2002, isoprotilano, malonoben, metaflumizona, metoxadiazona, nifluriduro, NNI-9850, NNI-0101, pimetozina,
 piridaben, piridalilo, Qcide, rafoxanida, rinaxypir, SYJ-159, triarateno y triazamato y cualquiera de sus combinaciones.
- 15 Algunos de los fungicidas que pueden emplearse beneficiosamente en combinación con los compuestos de la
 presente invención incluyen: 2-(tiocianatometil)-benzotiazol, 2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina, *Ampelomyces*,
quisqualis, azaconazol, azoxistrobina, *Bacillus subtilis*, benalaxilo, benomilo, bentiavalcab-carb-isopropilo, sal de
 bencilaminobenzeno-sulfonato (BABS), bicarbonatos, bifenilo, bismertiazol, bitertanol, blastidicid-S, bórax, mezcla
 20 Bordeaux, boscalid, bromuconazol, bupirimato, polisulfuro de calcio, captan, carbendazim, carboxina,
 carpropamid, carvona, cloroneb, clorotalonilo, clozolinato, *Coniocytrium minitans*, hidróxido de cobre, octanoato de
 cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, sulfato de cobre (tribásico), óxido cuproso, ciazofamid, ciflufenamid,
 cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, dazomet, debacarb, etilenbis-(ditiocarbamato) diamónico, diclofluanid,
 25 diclorofeno, diclocimet, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat ion, diflunetorim, dimetomorf,
 dimoxistrobin, diniconazol, diniconazol-M, dinobuton, dinocap, difenilamina, ditianon, dodemorf, acetato de dodemorf,
 dodina, dodina base libre, edifenfos, epoxiconazol, etaboxam, etoxiquin, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol,
 fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid, fenoxanilo, fencipclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, fentin, acetato de fentin,
 30 hidróxido de fentin, ferbam, ferimzona, fluzinam, fludioxonilo, flumorf, fluopicolida, fluoroimida, fluoxastrobina,
 fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, formaldehído, fosetil, fosetil-aluminio, fuberidazol,
 furalaxilo, furametpir, guazatina, acetatos de guazatina, GY-81, hexaclorobenceno, hexaconazol, himexazol,
 imazalilo, sulfato de imazalilo, imibenconazol, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, tris(albesilato) de iminoctadina,
 35 ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoprotilano, kasugamicina, hidrocloreuro del kasugamicina, kresoxim-
 metilo, mancobre, mancozeb, maneb, mepanipirim, mepronilo, cloruro mercúrico, óxido mercúrico, cloruro mercurioso,
 metalaxilo, mfenoxam, metalaxil-M, metam, metam-amonio, metam-potasio, metam-sodio, metconazol, metasulfocarb,
 yoduro de metilo, isotiocianato de metilo, metiram, metominostrobina, metrafenona, mildiomicina, miclobutanilo,
 nabam, nitrotalisopropilo, nuarimol, octilniona, ofurace, ácido oleico(ácidos grasos), orisastrobina, oxadixilo, oxina-
 40 cobre, fumarato de oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicuron, pentaclorofenol, laurato de
 pentaclorofenilo, pentiopirad, acetato de fenilmercurio, ácido fosfónico, ftalida, picoxistrobina, polioxina B, polioxinas,
 polioxorim, bicarbonato de potasio, hidroxiquinolin-sulfato de potasio, probenazol, procloraz, procimidona,
 propamocarb, hidrocloreuro de propamocarb, propiconazol, propineb, proquinazid, protioconazol, piraclostrobina,
 45 pirazofos, piributicarb, pirifenox, pirimetanilo, piroquilon, quinoclamina, quinoxifeno, quitozeno, extracto de
Reynoutria sachalinensis, siltiofam, simeconazol, 2-fenilfenóximo de sodio, bicarbonato sódico, pentaclorofenóximo de
 sodio, espiroxamina, azufre, SYP-Z071, aceites de alquitrán, tebuconazol, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol,
 tifluzamid, tiofanato-metilo, tiram, tiadinilo, tolclofos-metilo, tolifluamid, triadimefon, triadimenol, triazóxido, triciclazol,
 50 tridemorf, trifloxistrobina, triflumizol, triforina, triticonazol, validamicina, vinclozolina, zineb, ziram, zoxamida, *Candida*
oleofila, *Fusarium oxysporum*, *Gliocladium spp.*, *Flebiopsis gigantean*, *Streptomyces griseoviridis*, *Trichoderma spp.*,
 (RS)-N-(3,5-diclorofenil)-2-(metoximetil)-succinimida, 1,2-dicloropropano, 1,3-dicloro-1,1,3,3-tetrafluoroacetona
 hidrato, 1-cloro-2,4-dinitronaftaleno, 1-cloro-2-nitropropano, 2-(2-heptadecil-2-imidazolin-1-il)etanol, 2,3-dihidro-5-
 fenil-1,4-diti-ina 1,1,4,4-tetraóxido, acetato de 2-metoxietilmercurio, cloruro de 2-metoxietilmercurio, silicato de 2-
 metoxietilmercurio, 3-(4-clorofenil)-5-metilrodamina, tiocianato de 4-(2-nitroprop-1-enil)fenilo, ampropilfos, anilazina,
 55 azitiram, polisulfuro de bario, Bayer 32394, benodanilo, benquinox, bentaluron, benzamacril; benzamacril-isobutilo,
 benzamorf, binapacril, sulfato de bis(metilmercurio), óxido de bis(tributilestaño), butiobato, cromato-sulfato de cadmio-
 calcio-cobre-zinc, carbamorf, CECA, clobentiazona, cloraniformetan, clorfenazol, clorquinox, climbazol, bis(3-fenil-
 salicilato) de cobre, cromato de cobre y zinc, cufraneb, sulfato de hidrazinio cúprico, cuprobam, ciclafuramid,
 cipendazol, ciprofuram, decafenit, diclona, diclozolina, diclobutrazol, dimetirimol, dinocion, dinosulfon, dinoterbon,
 60 dipiritiona, ditalimfos, dodicin, drazoxolon, EBP, ESBP, etaconazol, etem, etirim, fenaminosulf, fenapanilo, fenacitrin,
 fluotrimazol, furcarbanilo, furconazol, furconazol-cis, furmeciclo, furofanato, gliodina, griseofulvina, halacrinato,
 Hércules 3944, hexiltiofos, ICIA0858, isopamfos, isovalediona, mebenilo, mecarbinzid, metazoxolon, metfuroxam,
 dicandiamida de metilmercurio, metsulfovax, milneb, anhídrido mucoclorico, miclozolona, N-3,5-diclorofenil-
 succinimida, N-3-nitrofenilitaconimida, natamicina, N-etilmercurio-4-toluensulfonanilida, bis(dimetil-ditiocarbamato) de
 níquel, OCH, fenilmercurio dimetilditiocarbamato, nitrato de fenilmercurio, fosdifen, protiocarb; hidrocloreuro de
 protiocarb, piracarbolid, piridinitrilo, piroxiclor, piroxifur, quinacetol; sulfato de quinacetol, quinazamid, quinconazol,
 rabenzazol, salicilanilida, SSF-109, sultropen, tecoram, tiadifluor, ticiofeno, tioclorfenfem, tiofanato, tioquinox, tioximid,
 triamifos, triarimol, triazbutilo, triclamida, urbacid, XRD-563, y zarilamid, y cualquiera de sus combinaciones.

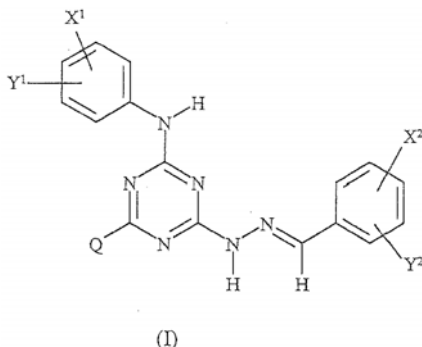
Algunos de los herbicidas que pueden ser empleados junto con los compuestos de la presente invención incluyen:

herbicidas amídicos, tales como alidoclor, beflubutamid, benzadox, benzipram, bromobutida, cafenstrol, CDEA, clortiamid, ciprazol, dimetenamid, dimetenamid-P, difenamid, epronaz, etnipromid, fentrazamida, flupoxam, fomesafeno, halosafeno, isocarbamid, isoxabeno, napropamida, naptalam, petoxamid, propizamida, quinonamid y tebutam; *herbicidas de anilidas*, tales como cloranocriol, cisanilida, clomeprop, cipromid, diflufenican, etobenzanid, fenasulam, flufenacet, flufenican, mefenacet, mefluidida, metamifop, monalida, naproanilida, pentanoclor, picolinafeno y propanil; *herbicidas de arilalaninas*, tales como benzoilprop, flamprop y flamprop-M; *herbicidas de cloroacetanilidas*, tales como acetoclor, alaclor, butaclor, butenaclor, delaclor, dietatilo, dimetaclor, metazaclor, metolaclor, S-metolaclor, pretilaclor, propaclor, propisoclor, prynaclor, terbuclor, tenilclor y xilaclor; *herbicidas de sulfonanilidas*, tales como benzofluór, perfluidona, pirimisulfan y profluazol; *herbicidas de sulfonamidas*, tales como asulam, carbasulam, fenasulam y orizalina; *herbicidas antibióticos*, tales como bilanafos; *herbicidas de ácidos benzoicos*, tales como cloramben, dicamba, 2,3,6-TBA y tricamba; *herbicidas de ácidos pirimidiniloxibenzoicos*, tales como bispiribac y piriminobac; *herbicidas de ácidos pirimidiniltibenzoicos*, tales como piritiobac; *herbicidas de ácidos ftálicos*, tales como clortal; *herbicidas de ácidos picolónicos*, tales como aminopirialid, clopiralid y picloram; *herbicidas de ácidos quinolinocarboxílicos*, tales como quinclorac y quinmerac; *herbicidas arsenicales*, tales como ácido cacodílico, CMA, DSMA, hexafluorato, MAA, MAMA, MSMA, arsenito de potasio y arsenito de sodio; *herbicidas de benzoilciclohexanodionas*, tales como mesotriona, sulcotriona, tefuriltriona y tembotriona; *herbicidas de alquilsulfonatos de benzofuranilo*, tales como benfuresato y etofumesato; *herbicidas de carbamatos*, tales como asulam, carboxazole clorprocarb, diclormate, fenasulam, karbutilate y terbucarb; *herbicidas de carbanilato*, tales como barban, BCPC, carbasulam, carbetamida, CEPC, clorbufam, clorprofam, CPPC, desmedifam, fenisofam, fenmedifam, fenmedifametil, profam y swep; *herbicidas de ciclohexeno-oxima*, tales como aloxidim, butroxidim, cletodim, cloproxidim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim y tralcoxidim; *herbicidas de ciclopropilisoaxazol*, tales como isoxaclorol y isoxaflutol; *herbicidas de dicarboximida*, tales como benzfendizona, cinidon-etilo, flumezina, flumiclorac, flumioxazina y flumipropina; *herbicidas de dinitroanilina*, tales como benfluralina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucloralina, isopropalina, metalpropalina, nitalina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, profluralina y trifluralina; *herbicidas de dinitrofenol*, tales como dinofenato, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, DNOC, etinofeno y medinoterb; *herbicidas de difenil-éter*, tales como etoxifeno; *herbicidas de nitrofenil-éter*, tales como acifluorfenol, aclonifeno, bifenox, clometoxifeno, clomitrofenol, etnipromid, fluorodifeno, fluoroglicofeno, fluoronitrofenol, fomesafeno, furiloxifeno, halosafeno, lactofeno, nitrofenol, nitrofluorfenol y oxifluorfenol; *herbicidas de ditiocarbamato*, tales como dazomet y metam; *herbicidas alifáticos halogenados*, tales como alorac, cloroapon, dalapon, flupropanato, hexacloroacetona, yodometano, bromuro de metilo, ácido monocloroacético, SMA y TCA; *herbicidas de imidazolinona*, tales como imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin y imazetapir; *herbicidas inorgánicos*, tales como sulfamato amónico, bórax, clorato de calcio, sulfato de cobre, sulfato ferroso, aziduro de potasio, cianato de potasio, aziduro sódico, clorato de sodio y ácido sulfúrico; *herbicidas de nitrilos*, tales como bromobonilo, bromoxinilo, cloroxinilo, dichlobenilo, yodobonilo, ioxinilo y piraclonilo; *herbicidas de organofósforo*, tales como amiprofosmetilo, anilofos, sulfuida, bilanafos, butamifos, 2,4-DEP, DMPA, EBEP, fosamina, glufosinata, glifosato y piperofos; *herbicidas con grupos fenoxi*, tales como bromofenoxim, clomeprop, 2,4-DEB, 2,4-DEP, difenopenteno, disul, erbon, etnipromid, fenteracol y trifopsima; *herbicidas fenoxiacéticos*, tales como 4-CPA, 2,4-D, 3,4-DA, MCPA, MCPA-tioetyl y 2,4,5-T; *herbicidas fenoxibutíricos*, tales como 4-CPB, 2,4-DB, 3,4-DB, MCPB y 2,4,5-TB; *herbicidas fenoxipropiónicos*, tales como cloprop, 4-CPP, diclorprop, diclorprop-P, 3,4-DP, fenoprop, mecoprop y mecoprop-P; *herbicidas ariloxifenoxipropiónicos*, tales como clorazifop, clodinafop, clofop, cihalofop, diclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fentiafop, fluazifop, fluazifop-P, haloxyfop, haloxyfop-P, isoxapirifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P y trifop; *herbicidas de fenilendiaminas*, tales como dinitramina y prodiamina; *herbicidas de pirazolilo*, tales como benzofenap, pirazolinato, pirasulfotol, pirazoxifen, piroxasulfona y topamezona; *herbicidas de pirazolifenilo*, tales como fluazolato y piraflufeno; *herbicidas de piridazina*, tales como credazina, piridafol y piridato; *herbicidas de piridazinona*, tales como brompirazon, cloridazon, dimidazon, flufenpir, metflurazon, norflurazon, oxapirazon y pidanon; *herbicidas de piridina*, tales como aminopirialid, clodinato, clopiralid, ditiopir, fluroxipir, haloxidina, picloram, picolinafeno, pircior, tiazopir y triclopir; *herbicidas de pirimidindiamina*, tales como iprimidam y tioclorim; *herbicidas de amonio cuaternario*, tales como ciperquat, dietamquat, difenzoquat, diquat, morfamquat y paraquat; *herbicidas de tiocarbamato*, tales como butilato, cicloato, di-alato, EPTC, esprocarb, etiolato, isopolinato, metiobencarb, molinato, orbencarb, pebulato, prosulfocarb, piributicarb, sulfallate, tiobencarb, tiocarbazil, tri-alato y vermolato; *herbicidas de tiocarbonato*, tales como dimexano, EXD y proxan; *herbicidas de tiourea*, tales como metiuron; *herbicidas de triazina*, tales como dipropetrin, triaziflam y trihidroxitriazina; *clorotriazine herbicidas*, tales como atrazine, clorzine, cianazine, ciprazine, eglinazine, ipazine, mesoprazine, prociazine, proglinazina, propazina, sebutilazina, simazina, terbutilazina y trietazina; *herbicidas de metoxitriazina*, tales como atraton, metometon, prometon, secbumeton, simeton y terbumeton; *herbicidas de metiltiotriazina*, tales como ametrin, aziprotrina, cianatrin, desmetrin, dimetametrin, metoprotrina, prometrin, simetrin y terbutrin; *herbicidas de triazinona*, tales como ametrindiona, amibuzina, hexazinona, isometiozina, metamitron y metribuzina; *herbicidas de triazol*, tales como amitrol, cafenstrol, epronaz y flupoxam; *herbicidas de triazolona*, tales como amicarbazona, bencarbazona, carfentrazona, flucarbazona, propoxicarbazona, sulfentrazona y tiencarbazona-metilo; *herbicidas de triazolopirimidina*, tales como cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, penoxsulam y piroxsulam; *herbicidas de uracilo*, tales como butafenacilo, bromacilo, flupropacilo, isocilo, lenacilo y terbacilo; *herbicidas de 3-feniluracil-urea*, tales como bentiazuron, cumiluron, cicluron, dicloralurea, diflufenzopir, isonoruron, isouron, metabentiazuron, monisouron y noruron; *herbicidas de fenilurea*, tales como anisuron, buturon, clorbromuron, cloreturon, clorotoluron, cloroxuron, daimuron, difenoxuron, dimefuron, diuron, fenuron, fluometuron, fluotiuron, isoproturon, linuron, metiuron, metildimron, metobenzuron, metobromuron, metoxuron, monolinuron, monuron, neburon, parafluron, fenobenzuron, siduron, tetrafluron y tidiazuron; *herbicidas de pirimidinilsulfonilurea*,

tales como amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron, clorimuron, ciclosulfamuron, etoxisulfuron, flazasulfuron, flucetosulfuron, flupirsulfuron, foramsulfuron, halosulfuron, imazosulfuron, mesosulfuron, nicosulfuron, ortosulfamuron, oxasulfuron, primisulfuron, pirazosulfuron, rimsulfuron, sulfometuron, sulfosulfuron y trifloxisulfuron; *herbicidas de triazinilsulfonilurea*, tales como clorsulfuron, cinosulfuron, etametsulfuron, yodosulfuron, metsulfuron, prosulfuron, tifensulfuron, triasulfuron, tribenuron, triflusulfuron y tritosulfuron; *herbicidas de tiadiazolilurea*, tales como butiuron, etidimuron, tebutiuron, tiazafluron y tidiazuron; y *herbicidas no clasificados*, tales como acroleina, alcohol alílico, azafenidina, benazolina, bentazona, benzobiciclon, butidazola, cianamida de calcio, cambendiclor, clorfenac, clorfenprop, clorflurazol, clorflurenol, cinmetilin, clomazona, CPMF, cresol, orto-diclorobenceno, dimepiperato, endotal, fluoromidina, fluridona, flurocloridona, flurtamona, flutiacet, indanofan, metazole, isotiocianato de metilo, nipiraclofeno, OCH, oxadiargil, oxadiazon, oxaziclomefona, pentaclorofenol, pentoxazona, acetato de fenilmercurio, pinoxadeno, prosulfalina, piribenzoxim, piritalid, quinoclamina, rodetanilo, sulglicapina, tidiazimina, tridifano, trimeturon, tripropindano y tritac.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)

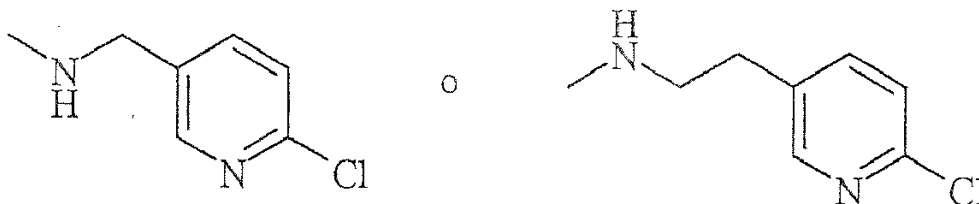


en donde:

5 X^1 e Y^1 independientemente representan H, halógeno, CN, $OCH_2CH=CHCl$, haloalquilo C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 o haloalquilo C_1-C_6 con la condición de que al menos uno de X^1 o Y^1 no es H;

X^2 e Y^2 independientemente representan H, halógeno, CN, $OCH_2CH=CHCl$, alcoxi C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 o haloalquilo C_1-C_6 , con la condición de que al menos uno de X^2 o Y^2 no es H; y

Q representa



10

o una de sus sales de adición de ácidos fitológicamente aceptables.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual uno de X^1 e Y^1 es F, Cl, Br, CN, CF_3 , OCF_3 o OCF_2CHF_2 .

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, en el cual X^1 e Y^1 son sustituyentes en posición *meta*- o *para*-.

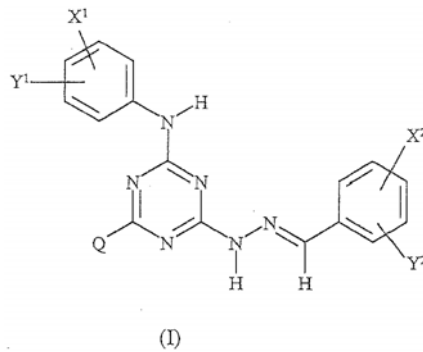
15 4. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual uno de X^2 e Y^2 es F, Cl, Br, CN, CF_3 , OCF_3 o OCF_2CHF_2 .

5. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual X^2 e Y^2 son sustituyentes en posición *meta*- o *para*-.

6. Una composición para controlar insectos, que comprende un compuesto de la reivindicación 1, en combinación con un vehículo fitológicamente aceptable.

20 7. A método de controlar insectos, que comprende aplicar a un lugar, en el que se desea el control, una cantidad inactivadora de insectos de un compuesto de la reivindicación 1, en donde dicho lugar no es un ser humano ni un animal.

8. Un proceso para la preparación de un compuesto de fórmula (I):

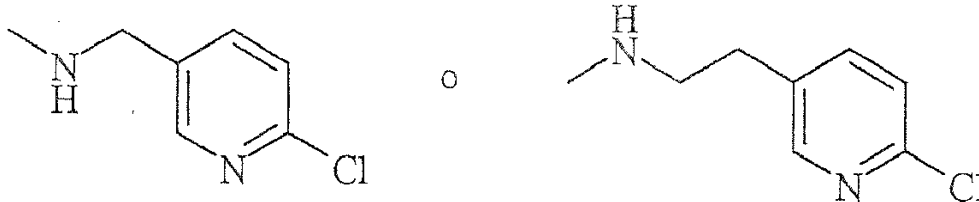


en donde:

X¹ e Y¹ independientemente representan H, halógeno, CN, OCH₂CH=CHCl, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆ o halotioalquilo C₁-C₆ con la condición de que al menos uno de X¹ o Y¹ no es H;

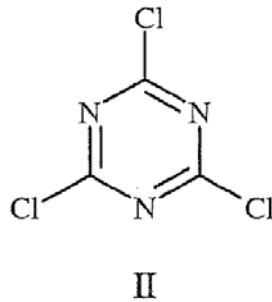
- 5 X² e Y² independientemente representan H, halógeno, CN, OCH₂CH=CHCl, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆ o halotioalquilo C₁-C₆, con la condición de que al menos uno de X² o Y² no es H; y

Q representa

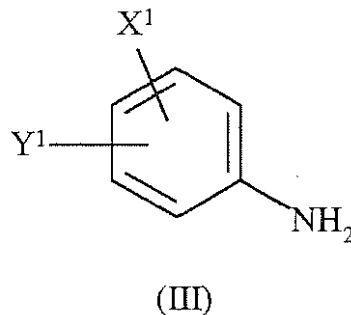


que comprende:

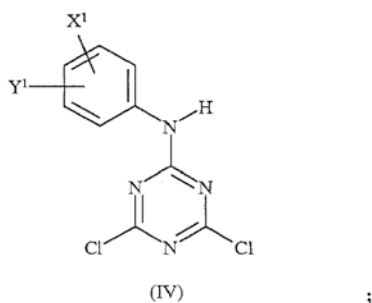
- 10 (a) poner en contacto cloruro cianúrico (II)



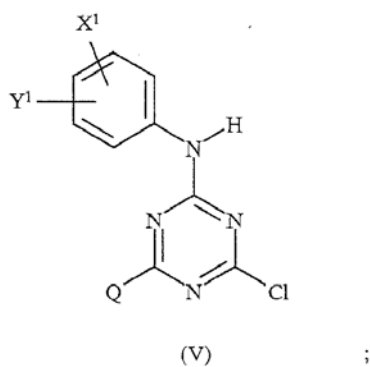
con una anilina de fórmula (III):



- 15 en un disolvente polar aprótico en presencia de una base para proporcionar 2-anilino-4,6-dicloro-s-triazina de fórmula (IV) en donde X¹ e Y¹ son como se han definido previamente:

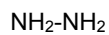


(b) poner en contacto la 2-anilino-4,6-dicloro-s-triazina de fórmula (IV) con una amina en un disolvente polar aprótico, en presencia de una base para proporcionar 2-anilino-s-triazina de fórmula (V) en donde X¹, Y¹ y Q son como se han definido previamente

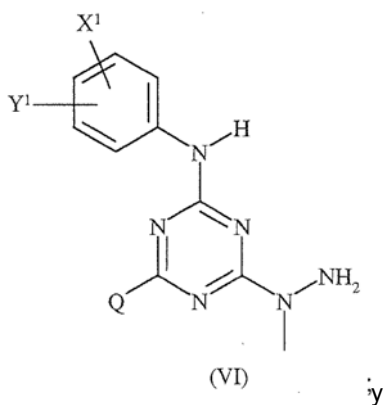


5

(c) poner en contacto la 2-anilino-s-triazina de fórmula (V) con una hidrazina

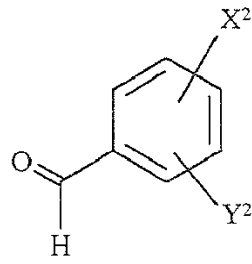


en un disolvente polar aprótico para proporcionar el compuesto de fórmula (VI) en donde X¹, Y¹ y Q son como se han definido previamente:



10

(d) poner en contacto el compuesto de fórmula (VI) con un aril-aldehído (VII)



VII

en donde X^2 e Y^2 son como se han definido previamente:

en un disolvente polar aprótico para proporcionar el compuesto de fórmula (I).