

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 052**

51 Int. Cl.:

C07D 239/47 (2006.01)
C07D 239/70 (2006.01)
C07D 239/95 (2006.01)
A01N 43/54 (2006.01)
A01P 7/00 (2006.01)
A01P 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2010 E 10782975 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013 EP 2439199**

54 Título: **Compuestos de éster fenil acrílico de tipo E que contienen un grupo anilino pirimidina sustituido y usos de los mismos**

30 Prioridad:

05.06.2009 CN 200910084967

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

21.01.2014

73 Titular/es:

**SINOCHEM CORPORATION (50.0%)
28 Fuxingmennei Dajie Xicheng District
Beijing 100031, CN y
SHENYANG RESEARCH INSTITUTE OF
CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LIU, CHANGLING;
LI, HUICHAO;
ZHANG, HONG;
CHAI, BAOSHAN;
LUO, YANMEI;
HE, XIAOMIN;
HUANG, GUANG;
LIU, SHAOWU y
SUN, BAOXIANG**

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

ES 2 439 052 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

Compuestos de éster fenil acrílico de tipo E que contienen un grupo anilino pirimidina sustituido y usos de los mismos

5

Campo de la invención

[0001] La invención se refiere a insecticidas y a acaricidas en los campos técnicos agrícola, civil y zoico. Específicamente a una clase de compuestos de éster fenil acrílico de tipo E que contienen un grupo anilino pirimidina sustituido y a usos de los mismos.

10

Estado de la técnica anterior

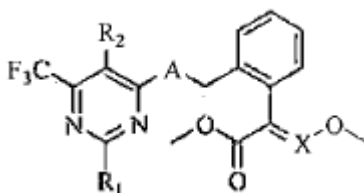
[0002] Los productos naturales, compuestos de metoxiacrilato, son compuestos conocidos con actividad biológica. Los compuestos de metoxiacrilato como insecticidas y acaricidas se describieron en las siguientes referencias bibliográficas: EP242081, EP299694, EP335519, US200623075, etc.

15

[0003] Además, también se describieron compuestos de metoxiacrilato que contienen restos de pirimidina como insecticidas, acaricidas o fungicidas.

20

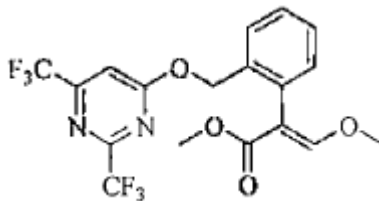
[0004] Los compuestos usados como insecticidas que tienen la siguiente fórmula general se mencionan en la patente US5106852:



25

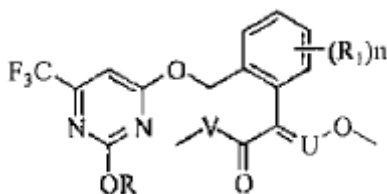
[0005] En la que: R₁ se selecciona de alquilo, cicloalquilo, haloalquilo, alcoxi, alquiltio o arilo sin sustituir y sustituido.

[0006] La patente US8378711 se refiere a los siguientes compuestos como insecticidas:



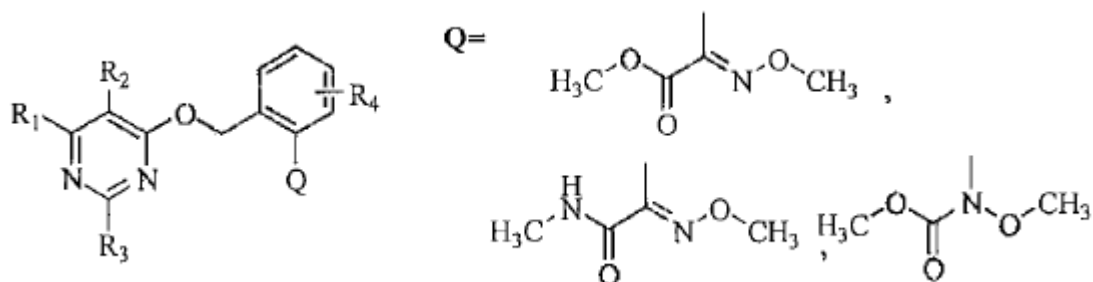
30

[0007] Los compuestos de la siguiente fórmula general con actividad acaricida y fungicida se describen en la patente US5935965:

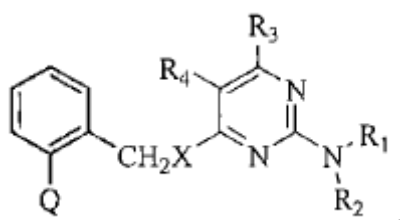


35

[0008] Los compuestos de la siguiente fórmula general con actividad insecticida y fungicida se mencionan en la patente US6114342:



5 [0009] Los compuestos que tienen la siguiente fórmula general usados como acaricidas y fungicidas se describen en el documento WO2008145052A1 o CN101311170A por los solicitantes de la presente invención:



10 [0010] Aunque ya existen patentes similares, aún es preciso descubrir y desarrollar compuestos con mejores actividades insecticida y acaricida para combatir ácaros e insectos dañinos en los campos técnicos agrícola, civil y zoico.

Resumen de la invención

15 [0011] El objeto de la presente invención es proporcionar una clase de compuestos de éster fenilacrílico de tipo E que contengan un grupo anilino pirimidina sustituido activo contra ácaros e insectos dañinos a muy bajas dosis, en los campos técnicos agrícola, civil y zoico. A través del estudio detallado, los compuestos de la presente invención mostraron, no sólo buen control contra adultos y ninfas de ácaros, sino también una excelente actividad contra huevos de ácaros.

20 Las descripciones detalladas de la invención son las siguientes:

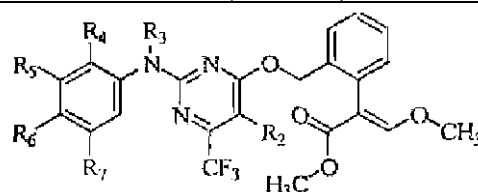
[0012] La presente invención proporciona una clase de compuestos de éster fenilacrílico de tipo E que contiene un grupo de anilino pirimidina sustituido como se establece en la reivindicación 1.

25 [0013] Adicionalmente, los compuestos preferidos de la presente invención son aquellos en los que R₁ es CF₃; R₃ es H; y

R_n se selecciona entre 2,4-difluoro, 2,4-dicloro, 2-fluoro, 4-cloro, 2-cloro, 4-fluoro, 2,3,4-trifluoro, 2,3,4-tricloro o 2,4-dicloro-3-metilo.

30 [0014] El término "alquilo" representa alquilo de cadena lineal o ramificada, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo o *terc*-butilo.

35 [0015] La presente invención se explicará adicionalmente con referencia a los siguientes compuestos indicados en la Tabla 1, pero sin estar limitado con ello. Los sustituyentes R_n en la fórmula I se indican con R₄, R₅, R₆ y R₇. Los compuestos del 1 al 39 están de acuerdo a la presente invención. Los compuestos de C1 a C6 son ejemplos comparativos.

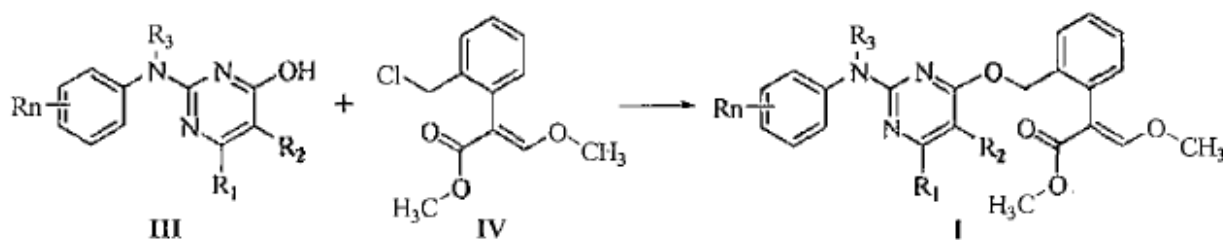
Tabla 1 (R₁ es CF₃)


| Compuesto N° | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | R ₇ |
|--------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| C1 | H | H | H | H | CN | H |
| C2 | H | H | H | CH ₃ | H | H |
| C3 | H | H | H | CF ₃ | H | H |
| 1 | H | H | F | H | F | H |
| 2 | H | H | Cl | H | Cl | H |
| C4 | H | H | H | Cl | Cl | H |
| C5 | H | H | NO ₂ | H | NO ₂ | H |
| 3 | H | H | F | H | Cl | H |
| 4 | H | H | F | F | F | H |
| 5 | H | H | Cl | Cl | Cl | H |
| 6 | H | H | Cl | CH ₃ | Cl | H |
| C6 | H | H | | | | |
| 7 | H | H | Cl | H | F | H |
| 8 | H | CH ₃ | F | H | F | H |
| 9 | H | CH ₃ | Cl | H | Cl | H |
| 10 | H | CH ₃ | F | H | Cl | H |
| 11 | H | CH ₃ | Cl | H | F | H |
| 12 | H | CH ₃ | F | Cl | F | H |
| 13 | H | CH ₃ | Cl | H | Cl | H |
| 14 | H | C ₂ H ₅ | F | H | F | H |
| 15 | H | C ₂ H ₅ | Cl | H | Cl | H |
| 16 | H | C ₂ H ₅ | F | H | Cl | H |
| 17 | H | C ₂ H ₅ | Cl | H | F | H |
| 18 | H | C ₂ H ₅ | F | F | F | H |
| 19 | H | C ₂ H ₅ | Cl | Cl | Cl | H |
| 20 | H | CH(CH ₃) ₂ | F | H | F | H |
| 21 | H | CH(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | H |
| 22 | H | CH(CH ₃) ₂ | F | H | Cl | H |
| 23 | H | CH(CH ₃) ₂ | Cl | H | F | H |
| 24 | H | CH(CH ₃) ₂ | F | F | F | H |
| 25 | H | CH(CH ₃) ₂ | Cl | Cl | Cl | H |
| 26 | H | COCH ₃ | Cl | H | Cl | H |
| 27 | H | COCH ₃ | F | H | F | H |
| 28 | H | COCH ₃ | F | F | F | H |
| 29 | H | SO ₂ CH ₃ | | | | |
| 30 | H | SO ₂ CH ₃ | Cl | H | Cl | H |
| 31 | H | SO ₂ CH ₃ | F | H | F | H |
| 32 | H | SO ₂ CH ₃ | F | F | F | H |
| 33 | Cl | H | Cl | H | Cl | H |
| 34 | Cl | H | F | H | F | H |
| 35 | Cl | H | F | F | F | H |
| 36 | CH ₃ | H | Cl | H | Cl | H |
| 37 | CH ₃ | H | F | H | F | H |
| 38 | CH ₃ | H | F | F | F | H |
| 39 | Cl | H | Cl | CH ₃ | Cl | H |

5 [0016] Los compuestos representados por la fórmula general I de la presente invención se prepararon según el siguiente método:

[0017] Los compuestos representados por la fórmula general I se prepararon por la reacción de compuestos de pirimidina que contienen grupos hidroxilo, que tienen la fórmula general III, con halometilbenceno que tiene la fórmula general IV, en presencia de una base:

10



[0018] El halometilbenceno IV puede prepararse de acuerdo con los métodos conocidos descritos en el documento US5663370, etc.

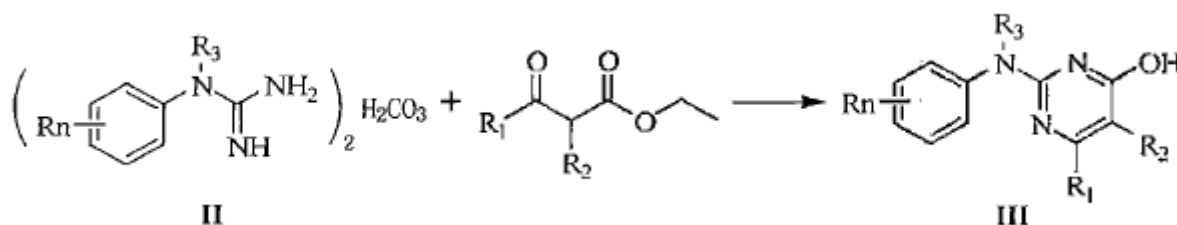
5 [0019] La reacción puede realizarse en un disolvente adecuado, por ejemplo, un disolvente seleccionado entre tetrahidrofurano, acetonitrilo, tolueno, xileno, benceno, DMF, DMSO, acetona y butanona. La base mencionada anteriormente puede seleccionarse entre hidróxido potásico, hidróxido sódico, carbonato sódico, carbonato potásico, bicarbonato sódico, trietilamina, piridina, metóxido sódico, etóxido sódico, hidruro sódico, *tert*-butóxido potásico y *tert*-butóxido sódico.

[0020] La temperatura de puede ir desde temperatura ambiente hasta el punto de ebullición del disolvente; la temperatura normal es de 20 a 100 °C.

15 [0021] El tiempo de reacción estará en el intervalo de 30 minutos a 20 horas, siendo generalmente 1-10 horas.

[0022] La presente invención también incluye las sales especificadas de los compuestos que tienen la fórmula general I, es decir, las sales preparadas por la reacción de 2-amino de grupos pirimidina con los ácidos correspondientes. Las sales de los compuestos que tienen la fórmula general I son sales inorgánicas (clorhidratos o fosfatos); sales orgánicas (acetatos, benenosulfonatos u oxalatos).

25 [0023] Los intermedios de la fórmula general III pueden prepararse por reacción de condensación de intermedios de la fórmula general II con β -cetoésteres (tales como, 4,4,4-trifluoro-3-oxobutanoato de etilo, etc.) de acuerdo con los métodos conocidos, en referencia a los documentos GB1388402, US4000138, CH395385, etc.



[0024] Los intermedios de la fórmula general II pueden obtenerse o prepararse de acuerdo con los métodos conocidos, en referencia a los documentos EP310550, EP0655441, etc.

30 [0025] Algunos intermedios III para el uso en la preparación de compuestos y los compuestos comparativos enumerados en la Tabla 1 se enumeran en la Tabla II:

Tabla 2

| Nº | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | R ₇ | p.f. (°C) |
|--------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------------|
| III-1 | H | H | H | H | CN | H | 242-245 |
| III-2 | H | H | H | CH ₃ | H | H | 196-198 |
| III-3 | H | H | H | CF ₃ | H | H | 180-182 |
| III-4 | H | H | F | H | F | H | 243-244 |
| III-5 | H | H | Cl | H | Cl | H | 253-254 |
| III-6 | H | H | H | Cl | Cl | H | 234-238 |
| III-7 | H | H | NO ₂ | H | NO ₂ | H | 254-256 |
| III-8 | H | H | F | H | Cl | H | 257-259 |
| III-9 | H | H | F | F | F | H | 210-212 |
| III-10 | H | H | Cl | Cl | Cl | H | 278-279 |
| III-11 | H | H | Cl | CH ₃ | Cl | H | 269-271 |
| III-12 | H | H | Cl | H | H | Cl | 196-197 |
| III-13 | H | CH ₃ | F | H | F | H | |
| III-14 | H | CH ₃ | Cl | H | Cl | H | |
| III-15 | H | CH ₃ | F | H | Cl | H | |
| III-16 | H | CH ₃ | F | F | F | H | |
| III-17 | H | CH ₃ | Cl | Cl | Cl | H | |
| III-18 | H | CH(CH ₃) ₂ | F | H | F | H | |
| III-19 | H | CH(CH ₃) ₂ | Cl | H | Cl | H | |
| III-20 | H | CH(CH ₃) ₂ | F | H | Cl | H | |
| III-21 | H | CH(CH ₃) ₂ | F | F | F | H | |
| III-22 | H | CH(CH ₃) ₂ | Cl | Cl | Cl | H | |
| III-23 | CH ₃ | H | Cl | H | Cl | H | Se descompone a 267 °C |
| III-24 | CH ₃ | H | F | H | F | H | 205-207 |
| III-25 | CH ₃ | H | F | F | F | H | 190-192 |

5 [0026] El espectro RMN ¹H (RMN ¹H, 300 MHz, patrón interno: TMS, disolvente DMSO, δ (ppm)) de algunos intermedios en la Tabla 4 son como se indica a continuación:

[0027] Intermedio III-23: 2,00 (d, 3H), 7,35 (m, 1H), 7,55 (d, 1H), 8,25 (m, 1H), 8,80 (s, 1H).

10 [0028] Intermedio III-24: 2,00 (d, 3H), 7,00 (m, 1H), 7,18 (m, 1H), 8,20 (m, 1H), 8,72 (s, 1H).

[0029] Intermedio III-25: 2,01 (t, 3H), 7,18 (m, 1H), 7,95 (d, 1H), 8,91 (s, 1H).

15 [0030] Los compuestos de la fórmula general I mostraron una elevada actividad insecticida contra adultos, ninfas y huevos de ácaros e insectos dañinos en los campos técnicos agrícola, civil y zoico.

[0031] Un objeto adicional de la presente invención se refiere al uso de los compuestos que tienen la fórmula general I para combatir ácaros e insectos dañinos en agricultura y otros campos técnicos. En particular, los compuestos que tienen la fórmula general I son activos contra importantes especies de *tetranychidae* (*Tetranychus urticae*, *Tetranychus cinnabarinus*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, etc.), *eriopydae*, *tarsonemidae*, etc.

20 [0032] Sin embargo, los compuestos que tienen la fórmula general I tienen una baja toxicidad para muchos insectos y ácaros útiles, mamíferos, peces y aves, y además, los compuestos no tienen fitotoxicidad.

25 [0033] Gracias a sus características positivas, los compuestos mencionados anteriormente pueden usarse ventajosamente en la protección de cultivos agrícolas y de jardinería, animales domésticos y de cría, así como de ambientes frecuentados por seres humanos, frente a ácaros e insectos dañinos.

[0034] Para obtener el efecto deseado, la dosis a aplicar del compuesto puede variar con diversos factores, por ejemplo, el compuesto usado, el cultivo protegida, el tipo de organismo dañino, el grado de infestación, las condiciones climáticas, el método de aplicación y la formulación adoptada.

5 **[0035]** Las dosis de compuesto en el rango de 10 g a 5 kg por hectárea generalmente pueden proporcionar un control suficiente contra los ácaros y los insectos dañinos.

10 **[0036]** Otro objeto de la presente invención también se refiere a un método para controlar insectos y/u hongos fitopatógenos en cultivos agrícolas y de jardinería y/o en animales domésticos y de cría y/o en medios frecuentados por seres humanos, mediante la aplicación de los compuestos que tienen la fórmula general I. En particular, la dosis a aplicar de los compuestos varía de 10 g a 5 kg por hectárea.

15 **[0037]** Un objeto adicional de la presente invención se refiere a composiciones insecticidas y/o acaricidas que contienen uno o más compuestos que tienen la fórmula general I como ingrediente activo y un vehículo aceptable en agricultura, siendo el porcentaje en peso del ingrediente activo en la composición del 0,5-90%.

[0038] Por lo tanto, otro objeto de la presente invención también se refiere al uso de las composiciones mencionadas anteriormente para el control de ácaros e insectos dañinos en la agricultura y en otros campos.

20 **[0039]** Para la aplicación práctica en la agricultura, por lo general es beneficioso utilizar composiciones que contengan uno o más compuestos que tengan la fórmula general I.

25 **[0040]** Las composiciones pueden usarse en forma de polvos secos, polvos humectables, concentrados emulsionables, microemulsiones, pastas, granulados, soluciones, suspensiones, etc. La selección del tipo de composiciones depende de la aplicación específica.

[0041] Las composiciones se preparan de la forma conocida, por ejemplo diluyendo o disolviendo la sustancia activa con un medio disolvente y/o un diluyente sólido, opcionalmente en presencia de agentes tensioactivos.

30 **[0042]** Los diluentes sólidos o vehículos que pueden usarse son, por ejemplo: sílice, caolín, bentonita, talco, diatomita, dolomita, carbonato cálcico, magnesio, tiza, arcillas, silicatos sintéticos, atapulgita, sepiolita.

35 **[0043]** Los diluentes líquidos que pueden usarse son, por ejemplo, además de agua, disolventes orgánicos aromáticos (xiloles o mezclas de alquilbenzoles, clorobenceno, etc.), parafinas (fracciones del petróleo), alcoholes (metanol, propanol, butanol, octanol, glicerina, etc.), ésteres (acetato de etilo, acetato de isobutilo, etc.), cetonas (ciclohexanona, acetona, isofoforona, etilamilcetona, etc.), amidas (N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, etc.).

40 **[0044]** Los agentes tensioactivos que pueden usarse son sales de sodio, calcio, trietilamina o trietanolamina de alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquifenoles polietoxilados, ésteres de sorbitol polietoxilados, ligninsulfonatos, etc.

45 **[0045]** Las composiciones también pueden contener aditivos especiales para fines particulares, por ejemplo agentes de adhesión tales como goma Árábica, alcohol polivinílico y polivinil-pirrolidona.

50 **[0046]** La concentración del ingrediente activo en las composiciones anteriores puede variar en un amplio intervalo dependiendo del compuesto activo, las aplicaciones para las cuales están destinadas, las condiciones ambientales y el tipo de formulación adoptada. En general, la concentración de ingrediente activo varía del 1% al 90%, preferentemente del 5% al 50%.

[0047] Si es necesario, se pueden añadir a la composición otros ingredientes activos compatibles con los compuestos que tienen la fórmula general I, tales como otros acaricidas/insecticidas, fungicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, antibióticos, herbicidas y fertilizantes.

55 **[0048]** Los métodos de preparación de varios ejemplos de formulaciones comunes en la presente invención son los siguientes:

60 **[0049]** La preparación de un concentrado en suspensión: el componente activo común en la fórmula está al 5%-35%. Con agua como medio, se añaden el compuesto de la invención, agente dispersante, agente de suspensión y anticongelante a una máquina lijadora para triturar y formar el concentrado en suspensión.

[0050] La preparación de polvo humectable: de acuerdo con los requisitos de la formulación, se mezclan bien el compuesto de la invención, tensioactivos y diluentes sólidos, después de pulverizarlos a través de un pulverizador ultrafino, con lo que se obtiene el producto en polvo humectable (por ejemplo, 10%-60%). Para la preparación del

polvo humectable de pulverización, los compuestos de esta invención pueden mezclarse con polvo sólido, tal como arcilla, silicatos inorgánicos, carbonatos, así como agentes humectantes, adhesivos y/o agentes dispersantes.

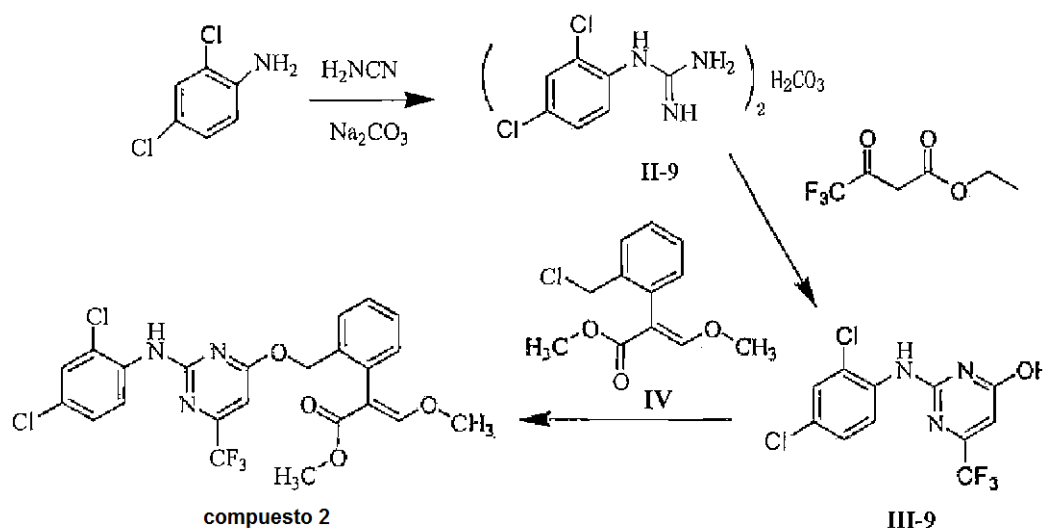
[0051] La preparación de gránulos dispersables en agua: se mezclan el compuesto de la invención y diluentes sólidos en polvo, agentes humectantes y adhesivos y se aplastan, amasando con agua, se añaden a la máquina de granulación con una malla de 10 a 100 para la granulación, y después la mezcla se seca y tamiza (en el filtro de aplicación). Además, se añaden el compuesto de la invención, dispersantes, disgregantes, agentes humectantes y diluentes sólidos a la máquina de lijado, triturando en agua para producir una suspensión y luego se granulan por secado por pulverización, siendo normalmente el contenido del producto granular preparado del 20%-30%.

Descripción detallada de la invención

[0052] Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la presente invención, pero sin quedar restringida por los mismos.

Ejemplos de preparación

[0053] Ejemplo 1: La preparación del compuesto 2



1) La preparación de 1-(2,4-diclorofenil)guanidina II-9

Se añadieron gota a gota 2 g de ácido clorhídrico en un matraz de reacción con 3,28 g de 2,4-dicloroanilina, el pH se mantuvo entre 2-3, se añadieron 2,02 g de cinamida acuosa al 50% después de que la temperatura llegase a 85 °C y se disolvió todo el sólido. La mezcla de reacción se agitó a 85 °C durante 5 horas con un incremento de pH (aproximadamente 7), y después se enfrió a 60 °C. Después de completar la adición, se añadieron gota a gota 10,6 g de carbonato sódico acuoso al 10%, la mezcla de reacción se agitó durante 10 minutos más y se enfrió, el sólido se filtró, se lavó con agua y se secó para dar 3,95 g de un sólido lechoso de color blanco.

2) La preparación del intermedio III-9

Se añadieron 2,35 g de 1-(2,4-diclorofenil)guanidina II-9 y 30 ml de tolueno en un matraz de reacción de 100 ml con un disgregante de agua, la mezcla de reacción se aproximadamente a 100 °C. Se añadieron gota a gota 2,02 g de trifluoroacetato de etilo después de que todo el sólido se disolviera y no se liberase más gas. Después de completar la adición, la mezcla de reacción se calentó a reflujo hasta que dejó de gotear más agua por el tubo de condensación, después continuó el reflujo durante otros 30 minutos y después se enfrió, el precipitado se filtró y se lavó con un poco de tolueno para dar 2,96 g de un sólido algodonoso de color blanco, p.f. 253-254 °C.

3) La preparación del compuesto 2

Se disolvieron 0,65 g del intermedio III-9 en 15 ml de DMF, se añadieron 0,55 g de carbonato potásico, después de que la mezcla de reacción se agitase durante media hora a temperatura ambiente, se añadieron 0,44 g del intermedio IV (preparado de acuerdo con el documento US5663370), la mezcla de reacción se calentó a 80 °C durante 8 horas. Después de que se completara la reacción según supervisión por cromatografía en capa fina, la mezcla de reacción se vertió en 30 ml de salmuera saturada y se extrajo con acetato de etilo, el extracto se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró presión reducida. El producto en bruto se purificó a través de una columna de sílice (acetato de etilo/éter de petróleo (intervalo de punto de ebullición 60-90 °C) = 1/10, como eluyente) para dar un sólido de color amarillo claro, se añadieron 10 ml de éter de petróleo al sólido y después el sólido se filtró para obtener 0,71 g de un sólido lechoso de color blanco (compuesto 2), p.f. 120-121 °C.

[0054] Espectro RMN ^1H (300 MHz, patrón interno: TMS, disolvente CDCl_3) δ (ppm): 3,68 (s, 3H), 3,79 (s, 3H), 5,34

(s, 2H), 6,56 (s, 1H), 7,20 (m, 1H), 7,25 (m, 1H), 7,36 (m, 2H), 7,41 (m, 1H), 7,50 (m, 1H), 7,57 (s, 1H), 7,60 (s, 1H), 8,40 (d, 1H).

[0055] Otros compuestos de fórmula general I de la presente invención se prepararon análogamente.

5 **[0056]** Las propiedades físicas y el espectro RMN ¹H (RMN ¹H, 300 MHz, patrón interno: TMS, disolvente CDCl₃) de algunos compuestos que tienen la fórmula general I de la presente invención y los ejemplos comparativos son como se indica a continuación:

10 **[0057] Compuesto C1:** p.f. 151-154°C. δ (ppm): 3,77 (s, 3H), 3,84 (s, 3H), 5,30 (s, 2H), 6,60 (s, 1H), 7,20 (m, 1H), 7,34 (m, 2H), 7,46 (m, 1H), 7,58 (m, 2H), 7,64 (s, 1H), 7,82 (m, 2H), 7,92 (m, 1H).

[0058] Compuesto C2: p.f. 98-100 °C. δ (ppm): 2,34 (s, 1H), 3,69 (s, 3H), 3,76 (s, 3H), 5,32 (s, 2H), 6,46 (s, 1H), 6,88 (m, 1H), 7,22 (m, 2H), 7,36 (m, 4H), 7,49 (m, 2H), 7,57 (s, 1H) .

15 **[0059] Compuesto C3:** p.f. 108-110 °C. δ (ppm): 3,73(s, 3H), 3,80 (s, 3H), 5,30 (s, 2H), 6,53(s, 1H), 7,20 (m, 1H), 7,34 (m, 3H), 7,42 (m, 2H), 7,60 (s, 1H), 7,81 (d, 2H), 8,06 (s, 1H).

20 **[0060] Compuesto 1:** p.f. 105-107 °C. δ (ppm): 3,70 (s, 3H), 3,80 (s, 3H), 5,31 (s, 2H), 6,54 (s, 1H), 6,90 (m, 2H), 7,20 (m, 1H), 7,28 (m, 1H), 7,36 (m, 2H), 7,48 (m, 1H), 7,59 (s, 1H), 8,28 (m, 1H).

[0061] Compuesto C4: p.f. 188-190 °C. δ (ppm): 3,74 (s, 3H), 3,81 (s, 3H), 5,30 (s, 2H), 6,52 (s, 1H), 7,20 (m, 1H), 7,33 (m, 3H), 7,48 (m, 2H), 7,61 (m, 2H), 7,90 (m, 1H).

25 **[0062] Compuesto C5:** p.f. 165-168 °C. δ (ppm): 3,67 (s, 3H), 3,83 (s, 3H), 5,42 (s, 2H), 6,77 (s, 1H), 7,20 (m, 1H), 7,38 (m, 2H), 7,51 (m, 1H), 7,61 (s, 1H), 8,48 (m, 1H), 9,20 (m, 2H), 10,85 (s, 1H).

[0063] Compuesto 3: p.f. 118-120 °C. δ (ppm): 3,70 (s, 3H), 3,80 (s, 3H), 5,33 (s, 2H), 6,56 (s, 1H), 7,12 (m, 1H), 7,15 (m, 1H), 7,20 (m, 1H), 7,37 (m, 3H), 7,50 (m, 1H), 7,59 (s, 1H), 8,37 (m, 1H).

30 **[0064] Compuesto 4:** p.f. 129-130 °C. δ (ppm): 3,71 (s, 3H), 3,80 (s, 3H), 5,31 (s, 2H), 6,57 (s, 1H), 6,98 (m, 1H), 7,20 (m, 1H), 7,30 (m, 1H), 7,36 (m, 2H), 7,48 (m, 1H), 7,59 (s, 1 H), 8,06 (s, 1H).

35 **[0065] Compuesto 5:** δ (ppm): 3,69 (s, 3H), 3,80 (s, 3H), 5,34 (s, 2H), 6,59 (s, 1H), 7,21 (m, 1 H), 7,38 (m, 3H), 7,50 (m, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,68 (m, 1H), 8,40 (d, 1H).

[0066] Compuesto 6: p.f. 115-117 °C. δ (ppm): 2,52 (s, 3H), 3,68 (s, 3H), 3,78 (s, 3H), 5,34 (s, 2H), 6,55 (s, 1H), 7,19 (m, 1H), 7,29 (d, 1H), 7,37 (m, 2H), 7,49 (m, 1H), 7,57 (s, 1H), 7,74 (s, 1H), 8,24 (d, 1H).

40 **[0067] Compuesto C6:** p.f. 115-117 °C. δ (ppm): 3,67 (s, 3H), 3,79 (s, 3H), 5,37 (s, 2H), 6,5 (s, 1H), 6,99 (m, 1H), 7,19 (m, 1H), 7,37 (m, 3H), 7,52 (m, 1H), 7,58 (s, 1H), 7,63 (m, 1H), 8,65 (d, 1H).

[0068] Compuesto 36: p.f. 160-162 °C. δ (ppm): 2,19 (d, 3H), 3,69 (s, 3H), 3,80 (s, 3H), 5,34 (s, 2H), 7,23 (m, 2H), 7,38 (m, 3H), 7,50 (m, 2H), 7,58 (s, 1H), 8,49 (d, 1H).

45 **[0069] Compuesto 37:** p.f. 129-131 °C. δ (ppm): 2,19 (d, 3H), 3,68 (s, 3H), 3,80 (s, 3H), 5,32 (s, 2H), 6,89 (m, 2H), 7,13 (m, 1H), 7,20 (m, 1H), 7,37 (m, 2H), 7,51 (m, 1H), 7,60 (s, 1H), 8,19 (m, 1H).

50 **[0070] Compuesto 38:** p.f. 156-158 °C. δ (ppm): 2,20 (d, 3H), 3,71 (s, 3H), 3,82 (s, 3H), 5,32 (s, 2H), 6,97 (m, 1H), 7,15 (m, 1H), 7,21 (m, 1H), 7,37(m, 2H), 7,51 (m, 1H), 7,60(s, 1H), 8,19 (m, 1H).

Ejemplos de formulación (basados en un 100% de ingrediente activo (% en peso/peso))

[0071] Ejemplo 2: Concentrado en suspensión de compuesto 2 al 15%

55

| | |
|-------------------------------------|--------------------------|
| Compuesto 2 | 15% |
| Glicol | 4% |
| Éter de nonilfenol polietilenglicol | 3% |
| Lignin sulfonato | 4% |
| Carboximetil celulosa | 1% |
| 75% de aceite de silicona y agua | 0,8% |
| Agua | Completado hasta el 100% |

[0072] Puede obtenerse un concentrado en suspensión mezclando minuciosamente el compuesto 2 y otros componentes y después puede obtenerse una dilución de cualquier concentración requerida, diluyendo la suspensión concentrada obtenida anteriormente con agua.

5 Ejemplo 3: polvos humectables de Compuesto 2 al 30%

[0073]

| | |
|--|--------------------------|
| Compuesto 2 | 30% |
| Dodecil sulfato sódico | 2% |
| Lignin sulfonato | 3% |
| Condensado de ácido naftaleno sulfónico y formaldehído | 5% |
| Carbonato cálcico precipitado | Completado hasta el 100% |

10 **[0074]** Se mezclan minuciosamente el compuesto 9 y otros componentes, después de pulverizar con un pulverizador ultrafino, y se obtienen productos en polvo humectable del compuesto 2 al 30%.

Ensayos biológicos

15 Ejemplo 4. Determinación de la actividad acaricida en invernadero

[0075] Las determinaciones de la actividad de los compuestos de la presente invención contra adultos, ninfas y huevos de *Tetranychus cinnabarinus* se realizaron en invernadero por los siguientes procedimientos:

20 **[0076]** La determinación de la actividad contra adultos en invernadero: los compuestos se pesaron y se disolvieron en acetona para obtener la disolución madre, y después la disolución madre se diluyó a la concentración requerida con agua que contenía un 0,1% de Tween 80. Se usaron brotes de haba con dos hojas verdaderas para inocular adultos de *Tetranychus cinnabarinus* que se contaron. Se realizó el tratamiento de pulverización con un pulverizador portátil (DeVibiss Atomizer M163), se realizaron 3 réplicas para cada tratamiento. Después del tratamiento, los brotes de haba se mantuvieron en una sala de observación convencional. Se anotaron los resultados y se calcularon las mortalidades después de 72 horas.

30 **[0077]** La determinación de la actividad contra ninfas en invernadero: se cogieron brotes de haba con dos hojas verdaderas en tiestos, se inocularon en las hojas diez hembras adultas sanas de *Tetranychus cinnabarinus*, los adultos se retiraron después de 24 horas y los huevos se cultivaron hasta que se obtuvieron ninfas tras 7-10 días. Se contaron las ninfas y después se pulverizó. Se realizaron 3 réplicas para cada tratamiento. Y después se mantuvieron en una sala de observación convencional. Se anotaron los resultados y se calcularon las mortalidades tras 72 horas.

35 **[0078]** La determinación de la actividad contra huevos en invernadero: se cogieron tiestos con brotes de haba que habían conservado una hoja verdadera, se inocularon en las hojas diez hembras adultas sanas de *Tetranychus cinnabarinus*, los adultos se retiraron después de 24 horas y los huevos se contaron y después se pulverizó. El tratamiento de los compuestos de ensayo y el método de pulverización fueron iguales que en la determinación de la actividad contra adultos en invernadero. Una vez que hubieron eclosionado los huevos del control con blanco después de 5 días, se investigaron los huevos sin eclosionar en cada tratamiento y se calculó la tasa de inhibición de la eclosión.

A continuación se proporciona parte de los resultados de los ensayos:

45 **[0079]** A la dosis de 100 mg/l, los compuestos C2, 1, 2, 3, 4, 5, 6, C6, 37 y 38 mostraron un 100% de control contra adultos de *Tetranychus cinnabarinus*. El compuesto C3 mostró más de un 90% de control contra adultos de *Tetranychus cinnabarinus*.

50 **[0080]** A la dosis 40 mg/l, los compuestos C2, C6, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 37 y 38 mostraron un 100% de control contra adultos de *Tetranychus cinnabarinus*.

[0081] A la dosis 10 mg/l, los compuestos 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 37 mostraron un 100% de control contra adultos de *Tetranychus cinnabarinus*. El compuesto 38 mostró más de un 80% de control contra adultos de *Tetranychus cinnabarinus*.

55 **[0082]** A la dosis de 5 mg/l, los compuestos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 mostraron un 100% de control contra adultos de *Tetranychus cinnabarinus*.

60 **[0083]** A la dosis de 0,625 mg/l, el compuesto 4 mostró un 95% de control contra adultos de *Tetranychus cinnabarinus*. Los compuestos 1 y 2 mostraron más de un 85% de control contra adultos de *Tetranychus cinnabarinus*.

[0084] A la dosis de 0,31 mg/l, el compuesto 4 mostró más de un 75% de control contra adultos de *Tetranychus cinnabarinus*.

5 [0085] A la dosis de 2,5 mg/l, los compuestos 2 y 4 mostraron un 100% de control contra ninfas de *Tetranychus cinnabarinus*, y el compuesto 1 mostró más de un 95% de control contra ninfas de *Tetranychus cinnabarinus*.

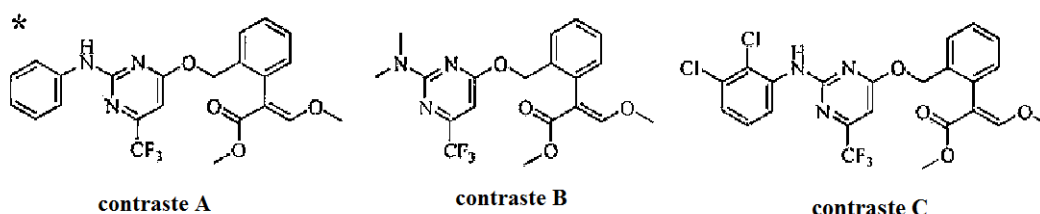
10 [0086] A la dosis 0,63 mg/l, el compuesto 4 mostró un 100% de control contra ninfas de *Tetranychus cinnabarinus*, el compuesto 2 mostró más de un 95% de control contra ninfas de *Tetranychus cinnabarinus*, y el compuesto 2 mostró más de un 75% de control contra ninfas de *Tetranychus cinnabarinus*.

[0087] A la dosis de 0,16 mg/l, los compuestos 2 y 4 mostraron más de un 60% de control contra ninfas de *Tetranychus cinnabarinus*.

15 [0088] A la dosis de 10 mg/l, la tasa de inhibición de la eclosión de los compuestos 1, 2, 4 y 5 contra huevos de *Tetranychus cinnabarinus* fue del 100%.

[0089] A la dosis de 2,5 mg/l, la tasa de inhibición de la eclosión de los compuestos 1, 2, 4 y 5 contra huevos de *Tetranychus cinnabarinus* fue no menor del 90%.

20 [0090] Se realizaron ensayos comparativos de los compuestos de la presente invención con los Compuestos 20 (contraste A), 680 (Contraste B) y 694 (Contraste C) en el documento WO2008145052A1. Las fórmulas de los tres contrastes se proporcionan a continuación:



25 [0091] Al mismo tiempo, también se usaron como contrastes productos comercializados Fluacrypyrim (Titaron, 30% SC, fabricado por Nippon Soda) y Espirodiclofeno (Envidor, 24% SC, fabricado por Bayer) para llevar a cabo los ensayos comparativos en comparación con los compuestos de la presente invención.

30 [0092] Los resultados de los ensayos contra adultos de *Tetranychus cinnabarinus* se presentaron en la Tabla 3, los resultados de los ensayos contra huevos de *Tetranychus cinnabarinus* se presentaron en la Tabla 4.

Tabla 3

| Compuesto | Mortalidades de adultos de <i>Tetranychus cinnabarinus</i> (%) | | | | | |
|--------------|--|---------|--------|----------|-----------|------------|
| | 40 mg/l | 10 mg/l | 5 mg/l | 2,5 mg/l | 1,25 mg/l | 0,625 mg/l |
| Compuesto 1 | 100 | 100 | 100 | 100 | 98 | 86 |
| Compuesto 2 | 100 | 100 | 100 | 98 | 90 | 88 |
| Compuesto 3 | 100 | 100 | 100 | 92 | 86 | 60 |
| Compuesto 4 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 95 |
| Compuesto 5 | 100 | 100 | 100 | 98 | 78 | 60 |
| Compuesto 6 | 100 | 100 | 100 | 98 | 70 | 60 |
| Contraste A | 100 | 90 | 60 | 30 | 10 | 0 |
| Contraste B | 0 | 0 | / | / | / | / |
| Fluacrypyrim | 100 | 100 | 95 | 65 | 30 | 0 |

nota: "/" indica que no hay datos

35

Tabla 4

| Compuesto | Tasa de inhibición de la eclosión frente a huevos (%) | | |
|--------------|---|----------|------------|
| | 10 mg/l | 2,5 mg/l | 0,625 mg/l |
| Compuesto 1 | 100 | 90 | 25 |
| Compuesto 2 | 100 | 100 | 20 |
| Contraste A | 100 | 10 | 0 |
| Contraste C | 100 | 10 | 0 |
| Fluacrypyrim | 95 | 10 | 0 |
| Envidor | 100 | 70 | 0 |

Ejemplo 5 Ensayo en campo

Ensayo en campo contra el ácaro rojo de los cítricos (Guilin, China)

5 **[0093]** El ensayo se llevó a cabo en un huerto de naranjas Shatang de dos años en el pueblo de Chaotian, en el condado de Lingchuan, en la ciudad Guilin. Se seleccionaron como reserva naranjas trifoliadas, los intervalos entre dos plantas eran 1,5 x 2,5 m, la altura media era 1,45 m y el ancho de copa era 1,30 m. Se seleccionaron dos árboles en cada parcela, con una disposición aleatoria y 4 réplicas. El compuesto 2 (15% SC) se preparó en dos dosis diferentes (100 mg/l y 25 mg/l), y el espiroclifeno (24% SC) se preparó en una dosis (48 mg/l). Se usó un pulverizador Matabi Supergreen 16 Knapsack de 16 litros para pulverizar uniformemente con 2 l de volumen de pulverización para cada planta. Las plantas se trataron una vez el 30 de Octubre de 2009. En aquel momento, existían adultos, ninfas y huevos de ácaro rojo, siendo la relación adultos/huevos = 1/1,27. Durante el día se trataron las plantas, y el clima era bueno con una temperatura media de 23 °C. Los primeros tres días tras el tratamiento fueron días claros. Se investigó el número de ácaros antes del tratamiento y los días 1º, 3º, 10º, 15º, 20º y 30º después del tratamiento, respectivamente. Se investigaron dos árboles de cada parcela siguiendo las cinco direcciones de la copa del árbol (este, sur, oeste, norte y central), se investigaron cinco hojas en cada dirección para calcular el número de ácaros vivos, con 50 hojas cada parcela. La tasa de disminución de la población de ácaros y la eficacia corregida se calcularon de acuerdo con las fórmulas siguientes:

20 La tasa de disminución de la población de ácaros (%) = [(el número medio de ácaros en cada hoja antes del tratamiento – el número medio de ácaros en cada hoja tras el tratamiento) / el número medio de ácaros en cada hoja antes del tratamiento] x 100.

25 **[0094]** Eficiencia corregida (%) = [(la tasa de disminución de la población de ácaros en el área tratada – la tasa de disminución de la población de ácaros en el área sin tratar) / (100 – la tasa de disminución de la población en el área sin tratar)] x 100.

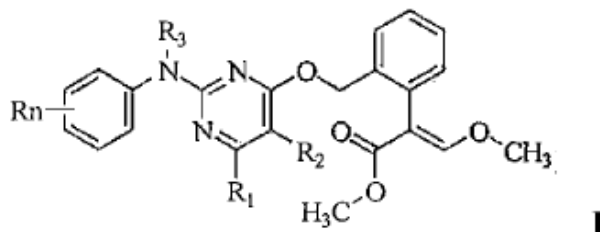
30 **[0095]** Los resultados de los ensayos en parcelas de campo del compuesto 9 contra el ácaro rojo de los cítricos (Guilin Guanxi) se presentan en la tabla 5:

Tabla 5

| Compuesto | Eficacia corregida (%) | | | | | | |
|---------------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | mg/l | El 1er día tras el tratamiento | El 3er día tras el tratamiento | El 10º día tras el tratamiento | El 15º día tras el tratamiento | El 20º día tras el tratamiento | El 30º día tras el tratamiento |
| Compuesto 2 | 100 | 92 | 96 | 96 | 95 | 97 | 94 |
| Espiroclifeno | 25 | 90 | 92 | 83 | 91 | 92 | 91 |
| | 48 | 59 | 72 | 75 | 76 | 83 | 82 |

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de éster fenilacrílico de tipo *E* que contiene un grupo anilino pirimidina sustituido de fórmula general I:



5

Donde:

- 10 R₁ se selecciona entre CCl₃, CF₂Cl, CFC₂, CF₃ o CH₂CF₃;
 R₂ se selecciona entre H, Cl o CH₃;
 R₃ se selecciona entre H, alquilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄ o alquilcarbonilo C₁-C₄;
 R_n se selecciona entre 2,4-difluoro, 2,4-dicloro, 2-fluoro-4-cloro, 2-cloro-4-fluoro, 2,3,4-trifluoro, 2,3,4-tricloro, 2,4-difluoro-3-metilo, 2,4-dicloro-3-metilo, 2-fluoro-3,4-dicloro o 2-cloro-3,4-difluoro;
- 15 O una sal clorhidrato, fosfato, acetato, bencenosulfonato u oxalato del mismo.

2. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde:

- 20 R₁ es CF₃;
 R₃ es H; y.
 R_n se selecciona entre 2,4-difluoro, 2,4-dicloro, 2-fluoro-4-cloro, 2-cloro-4-fluoro, 2,3,4-trifluoro, 2,3,4-tricloro o 2,4-dicloro-3-metilo.

25 3. Uso de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 para controlar ácaros e insectos dañinos.

4. Una composición de insecticidas y/o acaricidas, que contiene un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 como ingrediente activo y un vehículo aceptable en agricultura, en el que el porcentaje en peso del ingrediente activo en la composición es del 0,5-0,9%.

30 5. Uso de la composición de acuerdo con la reivindicación 4 para controlar ácaros e insectos dañinos.

6. Uso de acuerdo con la reivindicación 3 o la reivindicación 5 en el campo de la agricultura.