

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 016**

51 Int. Cl.:

C07D 231/44 (2006.01)

C07D 401/12 (2006.01)

A01N 43/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2005 E 05791711 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 1814862**

54 Título: **Derivados de vinilaminopirazol como pesticidas**

30 Prioridad:

11.11.2004 EP 04026768

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

21.02.2014

73 Titular/es:

**MERIAL LIMITED (100.0%)
3239 Satellite Blvd
Duluth, GA 30096-4640 , US**

72 Inventor/es:

**CHOU, DAVID, TEH-WEI;
THÖNESSEN, MARIA;
KUHLMANN, ANKE;
DÖLLER, UWE y
HEMPEL, WALTRAUD**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 444 016 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

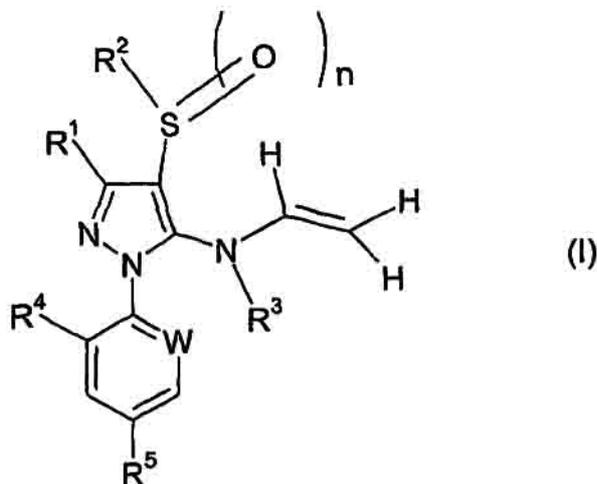
Derivados de vinilaminopirazol como pesticidas

- 5 **[0001]** La invención se refiere a nuevos derivados de 5-vinilaminopirazol, a procedimientos para su preparación, a composiciones de los mismos y a su uso en la preparación de un medicamento para el control de plagas (incluyendo artrópodos y helmintos).
- 10 **[0002]** El control de insectos, arácnidos y helmintos con compuestos de 1-arilpirazol se ha descrito en varios documentos, por ejemplo, en los documentos WO-A-87/03.781, EP-A-295.117 y US-A-4.695.308.
- 15 **[0003]** Además, el documento US-A-5.629.335 desvela ésteres de ácido 1-arilpirazol-3-carboxi-imidotoico como pesticidas que pueden tener en la posición 5 del anillo de pirazol un grupo amino N-sustituido o N,N-diamino sustituido. Los grupos alquenilo se mencionan como sustituyentes entre otros. Los grupos vinilo no se desvelan explícitamente.
- 20 **[0004]** El documento WO-A-99/62.886 desvela 3-tiocarbamoilpirazoles sustituidos como pesticidas que pueden tener en la posición 5 del anillo de pirazol un grupo amino N-sustituido o un grupo amino N,N-disustituido por sustituyentes seleccionados. Para el grupo N,N-disustituido los grupos vinilo están excluidos como sustituyentes.
- 25 **[0005]** El documento DE-A-36-06.476 desvela compuestos de 1-arilpirazol que llevan en la posición 5 del anillo de pirazol un grupo amino N,N-disustituido. Los grupos alquenilo se mencionan como sustituyentes entre otros. No se desvelan explícitamente grupos vinilo pero se desvelan alilo, butenilo o pentenilo como posibles grupos alquenilo.
- 30 **[0006]** Finalmente, el documento WO-A-96/25.401 desvela compuestos de 1-arilpirazol como pesticidas que llevan en la posición 5 del anillo de pirazol un grupo amino que puede ser sustituido por uno o dos grupos. Los grupos alquenilo se mencionan como sustituyentes entre otros. Pero no se desvelan explícitamente grupos amino N,N-disustituidos siendo un sustituyente un grupo vinilo.
- 35 **[0007]** Sin embargo, dado que los pesticidas modernos deben cumplir una amplia variedad de exigencias, por ejemplo, en relación con el nivel, la duración y el espectro de acción, el espectro de uso, la toxicidad, la combinación con otras sustancias activas, la combinación con productos auxiliares de formulación o síntesis, y dado que es posible la aparición de resistencias, el desarrollo de dichas sustancias nunca puede contemplarse como concluido, y existe constantemente una alta demanda de nuevos compuestos que son ventajosos con respecto a los compuestos conocidos, al menos en lo que se refiere a algunos aspectos.
- 40 **[0008]** Además se ha encontrado que los compuestos de 5-aminopirazol que poseen un sustituyente de N-vinilo son compuestos con una estabilidad química inesperada y también con una actividad biológica superior inesperada.
- 45 **[0009]** Un objeto de la presente invención es proporcionar nuevos compuestos químicos que puedan usarse en la preparación de formulaciones pesticidas para el tratamiento de mamíferos y plantas, preferentemente para el tratamiento de animales.
- 50 **[0010]** Otro objeto de la presente invención es proporcionar nuevas formulaciones pesticidas que son para su aplicación a mamíferos ventajosamente en forma oral.
- [0011]** Otro objeto de la invención es proporcionar nuevos pesticidas que puedan usarse en menor dosis que los pesticidas existentes.
- [0012]** Otro objeto de la invención es proporcionar nuevos pesticidas que sean sustancialmente no eméticos.
- 55 **[0013]** Otro objeto de la invención es proporcionar nuevos pesticidas que sean más seguros para el usuario y para el ambiente.
- [0014]** Otro objeto de la invención es proporcionar nuevos pesticidas que proporcionen un control de plagas eficaz durante un periodo de tiempo con una única aplicación oral.

[0015] Estos objetos se cumplen en parte o en la totalidad por medio de la presente invención.

[0016] La presente invención proporciona un compuesto que es un derivado de 5-(vinilamino)pirazol de fórmula I o una sal del mismo aceptable como pesticida en el que

5



W es =N-, =CH-, =CR⁶- o =C(NR¹R⁸)-,

10 R⁶ es halógeno,

R⁷ y R⁸ son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo, o uno de R⁷ o R⁸ son -CO-R^{7a}, -CO-O-R^{8a}, -SO-R^{7a} o -SO₂R^{7a}, o R⁷ y R⁸ junto con el átomo N fijado forman un anillo heterocíclico de cinco a siete eslabones que contiene opcionalmente un átomo adicional de oxígeno, azufre o nitrógeno en el anillo o R¹ y R⁸ junto con el átomo N fijado forman un grupo imina -N=CR^{7b}R^{8b} o un grupo iminoéter -N=CR^{7b}(OR^{8b}),

15

R^{7a} y R^{8a} son alquilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo,

20 R^{7b} es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo,

R^{8b} es alquilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo, en los que los grupos R⁷, R⁸, R^{7a}, R^{8a}, R^{7b} y R^{8b} independientemente entre sí están sustituidos opcionalmente por uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxilo, oxo, ciano, nitro, alquilo, alcoxi, alquiltio, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo o por amino, que está sustituido opcionalmente por grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o heteroarilo;

25

R¹ es ciano;

R² es alquilo o cicloalquilo, en el que el grupo R² está sustituido opcionalmente por uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxilo, oxo, alquilo, alcoxi, alquiltio, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo;

30

R³ es alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo, heterociclilalquilo, -CO-O-R⁹, -CO-R¹⁰, -SO-R¹¹, -SO₂-R¹²;

R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son alquilo, haloalquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo, en los que los grupos R³, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² están sustituidos opcionalmente por uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxilo, oxo, alquilo, alcoxi, alquiltio, cicloalquilo, arilo, heterociclilo o aralquilo,

35

R⁴ es halógeno o -NR¹³R¹⁴,

40

R¹³ y R¹⁴ son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo o R¹³ y R¹⁴ junto con el átomo N fijado forman un anillo heterocíclico de cinco a siete

eslabones que contiene opcionalmente un átomo adicional de oxígeno, azufre o nitrógeno en el anillo, en los que los grupos R¹³ y R¹⁴ están sustituidos opcionalmente por uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxilo, oxo, alquilo, alcoxi, alquiltio, cicloalquilo, arilo, heterocíclico, aralquilo o heterocíclicolalquilo;

5 R⁵ es haloalquilo, haloalcoxi o halógeno;

n es un número entero seleccionado entre 0, 1 ó 2.

10 **[0017]** En la presente memoria descriptiva, incluyendo las reivindicaciones adjuntas, los grupos mencionados anteriormente tienen los siguientes significados:

El término "halógeno" se refiere a flúor, cloro, bromo o yodo. Se prefiere flúor.

15 **[0018]** El término "halo" delante del nombre de un radical significará que este radical está parcial o totalmente halogenado, es decir, sustituido por F, Cl, Br, o I, en cualquier combinación, preferentemente por F o Cl.

20 **[0019]** El término "alquilo" se refiere a un grupo de hidrocarburos alifáticos de cadena lineal o ramificada. En general los grupos alquilo poseen de uno a diez átomos de carbono, preferentemente de uno a ocho átomos de carbono. Algunos ejemplos de grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, isopropilo, 2-metilpropilo, 1-butilo, 2-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, 2-etilhexilo u octilo.

[0020] El término "(C₁-C₆)-alquilo" se entenderá como indicativo de un radical de hidrocarburo lineal o ramificado que tiene de uno a seis átomos de carbono.

25 **[0021]** Los radicales alquilo tienen preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

30 **[0022]** El término "haloalquilo" se refiere a un grupo alquilo en el que uno o más átomos de hidrógeno están sustituidos por átomos de halógeno, preferentemente por flúor y/o cloro. Algunos ejemplos de grupos haloalquilo son trifluorometilo, difluorometilo, monofluorometilo, 1- o 2-fluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, pentafluoroetilo, 1,1,2,2-tetrafluoroetilo, mono-, di- o triclorometilo, 1-fluoro-2-cloro-etilo o 2-cloroetilo.

[0023] Los radicales de haloalquilo tienen preferentemente de 1 a 2 átomos de carbono.

35 **[0024]** El término "alcoxi" se refiere a un grupo de hidrocarburos alifáticos de cadena lineal o ramificada que está conectado por medio de un átomo de oxígeno a otro grupo. En general los grupos alcoxi poseen de uno a diez átomos de carbono, preferentemente de uno a ocho átomos de carbono. Algunos ejemplos de grupos alcoxi son metoxi, etoxi, propiloxi, isopropiloxi, 1-butiloxi, 2-butiloxi, isobutiloxi, terc-butiloxi, 2-metilbutiloxi, 1,1-dimetilpropiloxi, n-pentiloxi, n-hexiloxi, n-heptiloxi, 2-etilhexiloxi u octiloxi.

40 **[0025]** El término "(C₁-C₆)-alcoxi" se refiere a un grupo alcoxi cuya cadena de carbonos tiene el significado dado con la expresión "(C₁-C₆)-alquilo".

45 **[0026]** El término "haloalcoxi" se refiere a un grupo alcoxi en el que uno o más átomos de hidrógeno están sustituidos por átomos de halógeno, preferentemente por flúor y/o cloro. Algunos ejemplos de grupos haloalcoxi son trifluorometoxi, difluorometoxi, monofluorometoxi, pentafluoroetoxi, 1- o 2-fluoroetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, clorometoxi, 2-cloroetoxi o 1,1,2,2-tetrafluoro-etoxi.

50 **[0027]** El término "alquiltio" se refiere a un grupo de hidrocarburos alifáticos de cadena lineal o ramificada que está conectado por medio de un átomo de azufre a otro grupo. En general los grupos alquiltio poseen de uno a diez átomos de carbono, preferentemente de uno a ocho átomos de carbono. Algunos ejemplos de grupos alquiltio son metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, 1-butiltio, 2-butiltio, isobutiltio, terc-butiltio, 2-metilbutiltio, 1,1-dimetilpropiltio, n-pentiltio, n-hexiltio, n-heptiltio, 2-etilhexiltio u octiltio.

55 **[0028]** El término "alqueno" se refiere a un grupo de hidrocarburos alifáticos insaturados de cadena lineal o ramificada que poseen uno o más dobles enlaces no conjugados. En general los grupos alqueno poseen de uno a diez átomos de carbono, preferentemente de uno a ocho átomos de carbono. Algunos ejemplos de grupos alqueno son vinilo, alilo, 2-metil-2-propenilo, 1- o 2-butenilo, pentenilo, 2-metilpentenilo, hexenilo, heptenilo u octenilo.

[0029] El término "(C₂-C₆)-alqueno" se refiere a una cadena de carbonos no cíclica lineal o ramificada que

tiene un número de átomos de carbono que corresponde a este intervalo enunciado y que contiene al menos un doble enlace que puede estar situado en cualquier posición del radical insaturado respectivo.

5 **[0030]** El término "alquinilo" se refiere a un grupo de hidrocarburos alifáticos insaturados de cadena lineal o ramificada que poseen uno o más triples enlaces no conjugados. En general los grupos alquinilo poseen de uno a diez átomos de carbono, preferentemente de uno a ocho átomos de carbono. Algunos ejemplos de grupos alquinilo son etinilo, propargilo, 2-metil-2-propinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, pentinilo, 2-metilpentinilo, hexinilo, heptinilo y octinilo.

10 **[0031]** El término "cicloalquilo" se refiere a un grupo alquilo monocíclico y saturado que tiene preferentemente de tres a siete átomos de carbono en anillo, como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo o ciclodecilo; o un grupo alquilo bicíclico y saturado, como norbornilo o biciclo[2.2.2]octilo; o un sistema condensado y saturado, como decahidronaftaleno. Se prefieren grupos cicloalquilo monocíclicos con anillos de cinco o seis eslabones.

15 **[0032]** Los grupos cicloalquilo preferentemente están sustituidos opcionalmente por halógeno o alquilo.

[0033] El término "arilo" se refiere a un grupo aromático carbocíclico formado a partir de átomos de carbono en anillo, preferentemente de seis a catorce, especialmente de seis a doce átomos de carbono en anillo. Algunos ejemplos de grupos arilo son fenilo, naftilo o bifenililo, preferentemente fenilo.

20 **[0034]** El término "heterociclilo" se refiere a un grupo cíclico que está totalmente saturado, parcialmente insaturado o totalmente insaturado que posee además al menos un átomo de carbono en anillo de uno o más heteroátomos en anillo seleccionados entre el grupo de oxígeno, azufre y nitrógeno. Son posibles diferentes heteroátomos en anillo con la excepción de dos átomos de oxígeno en anillo adyacentes. Los grupos heterociclilo
25 contienen preferentemente uno, dos o tres heteroátomos en el anillo heterocíclico, seleccionados preferentemente entre el grupo que consiste en N, O y S. Los grupos heterociclilo son preferentemente un radical de heterociclilo alifático que tiene de tres a siete átomos en anillo o un radical heteroaromático que tiene de cinco a siete átomos en anillo. Los grupos heteroaromáticos pueden ser sistemas aromáticos mono-, bi o policíclicos en los que al menos un anillo contiene uno o más heteroátomos.

30 **[0035]** Algunos ejemplos de grupos heterociclilo son tiofenilo, furilo, pirrolilo, tiazolilo, oxazolilo, imidazolilo, isotiazolilo, isoxazolilo, pirazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,3,4-triazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,2,4-triazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,3,4-tetrazolilo, benzo[b]tiofenilo, benzo[b]furanilo, indolilo, benzo[c]tiofenilo, benzo[c]furanilo, isoindolilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, bencimidazolilo, bencisoxazolilo,
35 bencisotiazolilo, benzopirazolilo, benzotiadiazolilo, benzotriazolilo, dibenzofuranilo, dibenzotiofenilo, carbazolilo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, 1,3,5-triazinilo, 1,2,4-triazinilo, 1,2,4,5-tetrazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinnolinilo, 1,8-naftiridinilo, 1,5-naftiridinilo, 1,6-naftiridinilo, 1,7-naftiridinilo, ftalazinilo, piridopirimidinilo, purinilo, pteridinilo, 4H-quinolizinilo, piperidinilo, pirrolidinilo, oxazolinilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropirranilo, isoxazolidinilo, tiazolidinilo, tienilo, oxirano, oxetano, oxolano (= tetrahidrofurilo), oxanilo,
40 pirrolidilo, piperidilo, piperazinilo, dioxolanilo, oxazolinilo, isoxazolinilo, oxazolidinilo, isoxazolidinilo y morfolinilo.

[0036] El término "grupo heteroaromático" es un subgrupo del término "grupo heterociclilo" y comprende los compuestos aromáticos heterocíclicos totalmente insaturados mencionados de la lista anterior.

45 **[0037]** Los grupos heterociclilo pueden estar no sustituidos o sustituidos, preferentemente por uno o más radicales, muy preferentemente por de uno a tres radicales seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, hidroxilo, amino, nitro, carboxilo, ciano, alcocarbonilo, alquilcarbonilo, formilo, carbamoilo, mono- y dialquilaminocarbonilo, amino sustituido tal como acilamino, mono- y dialquilamino, y alquilsulfino, haloalquilsulfino, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, alquilo y haloalquilo, y adicionalmente también
50 oxo. El grupo oxo también puede estar presente en aquellos heteroátomos en el anillo en los que son posibles varios números de oxidación, por ejemplo, en el caso de N y S.

[0038] Heterociclilo significará preferentemente un sistema en anillo insaturado, parcialmente saturado o aromático con de tres a seis átomos de carbono en anillo y de uno a cuatro heteroátomos en anillo seleccionados
55 entre el grupo oxígeno, azufre y nitrógeno o sus combinaciones.

[0039] Dos grupos junto con un átomo N fijado pueden formar un anillo heterocíclico de cinco a siete eslabones que contiene opcionalmente un átomo adicional de oxígeno, azufre o nitrógeno en el anillo. Se proporcionan ejemplos de anillos que contienen nitrógeno formados en la lista de grupos heterociclilo.

- [0040]** El término "aralquilo" se refiere a un grupo arilo que está conectado por medio de un grupo alquileo a otro grupo. La parte de alquileo es una parte de hidrocarburos de cadena lineal o ramificada que posee en general de uno a seis átomos de carbono. El grupo aralquilo preferido es bencilo.
- 5 **[0041]** El término "heterociclilalquilo" se refiere a un grupo heterociclilo que está conectado por medio de un grupo alquileo a otro grupo. La parte de alquileo es una parte de hidrocarburos saturados de cadena lineal o ramificada que posee en general de uno a seis átomos de carbono.
- 10 **[0042]** Se prefieren compuestos de fórmula I en los que W es =N-, =CR⁶- o =C(NH₂)-, de forma muy preferida =N- y =C (halógeno)-.
- [0043]** Muy preferentemente W es =C(halógeno)- o =N- y con la máxima preferencia W es =C(halógeno)-.
- 15 **[0044]** Se prefieren compuestos de fórmula I, en los que R⁶ es cloro o flúor.
- [0045]** Se prefieren compuestos de fórmula I, en los que R¹ es ciano, halógeno, alquilo, haloalquilo o -CS-NH₂.
- 20 **[0046]** Se prefieren compuestos de fórmula I, en los que R² es alquilo o haloalquilo.
- [0047]** R² es muy preferentemente (C₁-C₃)-haloalquilo.
- [0048]** Preferentemente R³ es -CO-O-(C₁-C₆)-alquilo, -CO-O-(C₁-C₆)-haloalquilo, -CO-O-(C₃-C₆)-alquenoilo, -CO-O-(C₂-C₆)-alquenoilo, -CO-O-(CH₂)_m-R²¹, -(CH₂)_q-R²¹, -CO-R²², -(CH₂)_q-R²³ o -SO₂-R²⁴, o (C₁-C₆)-alquilo, (C₂-C₆)-alquenoilo, (C₂-C₆)-alquinoilo o -CO-(C₁-C₆)-alquilo, en el que los 4 grupos mencionados en último lugar son no sustituidos o están sustituidos por uno o más radicales R²⁵; o (C₃-C₆)-cicloalquilo no sustituido o sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, (C₁-C₆)-alquilo y (C₁-C₆)-haloalquilo, en el que R²¹, R²², R²³, R²⁴ y R²⁵ son tal como se define más adelante.
- 25 **[0049]** Preferentemente R⁴ es flúor, cloro o bromo y muy preferentemente cloro.
- [0050]** Se prefieren compuestos de fórmula I, en los que R⁵ es -CF₃ u -O-CF₃.
- 35 **[0051]** Muy preferentemente R⁵ es -CF.
- [0052]** Preferentemente R⁷ es hidrógeno, (C₁-C₃)-alquilo o (C₁-C₃)-haloalquilo,
- [0053]** Preferentemente R⁸ es (C₁-C₃)-haloalquilo o (C₁-C₃)-alquilo sustituido opcionalmente por uno o más de R²⁵ tal como se define más adelante.
- 40 **[0054]** Son muy preferidos los derivados de 5-vinilaminopirazol de fórmula I, en los que
- R¹ es -CN;
- 45 R² es (C₁-C₃)-alquilo o (C₁-C₃)-haloalquilo;
- W es =N-, =C(halógeno)-, =CH-, =C(NR⁷R⁸)-;
- 50 R³ es -CO-O-(C₁-C₆)-alquilo, -CO-O-(C₁-C₆)-haloalquilo, -CO-O-(C₃-C₆)-alquenoilo, -CO-O-(C₂-C₆)-alquinoilo, -COO-(CH₂)_m-R²¹, -(CH₂)_q-R²¹, -CO-R²², -(CH₂)_q-R²³ o -SO₂-R²⁴; o R³ es (C₁-C₆)-alquilo, (C₂-C₆)-alquenoilo, (C₂-C₆)-alquinoilo o -CO-(C₁-C₆)-alquilo, en el que los 4 grupos mencionados en último lugar son no sustituidos o están sustituidos por uno o más radicales R²⁵; o R³ es (C₃-C₆)-cicloalquilo no sustituido o sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, (C₁-C₆)-alquilo y (C₁-C₆)-haloalquilo; R⁴ es halógeno o -
- 55 NR¹³R¹⁴,
- R⁵ es -CF₃ o -O-CF₃,

R⁷ es hidrógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-haloalquilo, (C₂-C₆)-alqueno, (C₂-C₆)-alquino o -(CH₂)_q-R²¹,

R⁸ es (C₁-C₄)-haloalquilo o (C₁-C₄)-alquilo que está sustituido opcionalmente por uno o más de R²⁵, o R⁷ y R⁸ junto con el átomo N fijado forman un anillo insaturado o saturado de cinco a siete eslabones que contiene opcionalmente un heteroátomo adicional en el anillo que se selecciona entre O, S y N, siendo el anillo no sustituido o estando sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-haloalquilo, (C₁-C₆)-alcoxi y oxo;

R²¹ es fenilo no sustituido o sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₈)-haloalquilo, (C₁-C₆)-alcoxi, (C₁-C₆)-haloalcoxi, -CN, -NO₂, -OH, -S(O)_p-R²⁶ y -NR²⁷R²⁸,

R²² es hidrógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₃-C₆)-cicloalquilo, (C₃-C₆)-cicloalquil-(C₁-C₄)-alquilo, -(CH₂)_q-R²¹ o -(CH₂)_q-R²³, en los que los grupos (C₁-C₆)-alquilo, (C₃-C₆)-cicloalquilo o (C₃-C₆)-cicloalquil-(C₁-C₄)-alquilo están sustituidos opcionalmente por uno o más radicales R²⁵,

R²³ es heterociclilo no sustituido o sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-haloalquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-haloalcoxi, -NO₂, -CN, -CO-O-(C₁-C₆)-alquilo, -S(O)_p-R²⁶, -OH y oxo,

R²⁴ es (C₃-C₆)-cicloalquilo, (C₂-C₆)-alqueno, (C₂-C₆)-haloalqueno, (C₂-C₆)-alquino, (C₂-C₆)-haloalquino, -(CH₂)_q-R²¹ o -(CH₂)_q-R²³; o R²⁴ es (C₁-C₆)-alquilo no sustituido o sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en R²⁹,

R²⁵ y R²⁹ independientemente entre sí son halógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-alcoxi, (C₁-C₆)-haloalcoxi, (C₃-C₆)-alqueno, (C₃-C₆)-haloalqueno, (C₃-C₆)-alquino, (C₃-C₆)-haloalquino, -(CH₂)_q-R²¹ o -(CH₂)_q-R²³; o R²⁵ es (C₁-C₆)-alquilo no sustituido o sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en R²⁹,

R²⁶ es (C₁-C₆)-alquilo o (C₁-C₆)-haloalquilo,

R²⁷ y R²⁸ son independientemente entre sí hidrógeno, (C₁-C₆)-haloalquilo, (C₃-C₆)-alqueno, (C₃-C₆)-haloalqueno, (C₃-C₆)-alquino, (C₃-C₆)-haloalquino, -(CH₂)_q-R²¹ o -(CH₂)_q-R²³, o

R²⁷ y R²⁸ junto con el átomo N fijado forman un anillo insaturado o saturado de cinco o seis eslabones que contiene opcionalmente un heteroátomo adicional en el anillo que se selecciona entre O, S y N, siendo el anillo no sustituido o estando sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-haloalquilo, (C₁-C₆)-alcoxi, (C₁-C₆)-alquilo y oxo,

R³⁰ es (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-haloalquilo, (C₃-C₆)-alqueno, (C₃-C₆)-haloalqueno, (C₃-C₆)-alquino, (C₃-C₆)-haloalquino o -(CH₂)_q-R²¹,

R³¹ es (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-haloalquilo, (C₃-C₆)-cicloalquilo, (C₃-C₆)-cicloalquil-(C₁-C₄)-alquilo, -(CH₂)_q-R²¹ o -(CH₂)_q-R²³,

m y q puede independientemente ser 0 ó 1,

n y p puede independientemente ser 0, 1 ó 2, y

cada heterociclilo en los radicales mencionados anteriormente es independientemente un radical heterocíclico que tiene de 3 a 7 átomos de anillo y 1, 2 ó 3 heteroátomos en el anillo seleccionados entre el grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre;

o una sal de los mismos aceptable desde el punto de vista de pesticida.

[0055] Los compuestos de fórmula I o sus sales aceptables desde el punto de vista de pesticida poseen propiedades pesticidas valiosas.

[0056] Por el término "sales aceptables desde el punto de vista de pesticida" se entienden sales de aniones o cationes entre los que son conocidos y aceptados en la técnica para la formación de sales para uso como pesticida.

[0057] Entre las sales adecuadas con bases, por ejemplo, formadas por compuestos de fórmula I que contienen grupos ácidos, tales como un grupo ácido carboxílico, se incluyen de sales de metales alcalinos (por ejemplo, sodio y potasio), metales alcalinotérreos (por ejemplo, calcio y magnesio), amonio y aminas (por ejemplo, dietanolamina, trietanolamina, octilamina, morfolina y dioctilmetilamina). Entre las sales de adición ácida, por ejemplo, formadas por compuestos de fórmula I que contienen un grupo básico, tal como un grupo amino, se incluyen sales con ácidos inorgánicos, por ejemplo, clorhidratos, sulfatos, fosfatos y nitratos y sales con ácidos orgánicos, por ejemplo, ácido acético.

[0058] El término "plaga" se refiere a plagas de artrópodos (incluidos insectos y arácnidos), y helmintos (incluidos nematodos).

15 **[0059]** En las siguientes definiciones preferidas se entenderá generalmente que cuando los símbolos no están definidos específicamente serán tal como se define anteriormente en la descripción.

[0060] Una clase preferida de compuestos de fórmula I para su uso en la invención es la de aquellos en los que:

20 R^1 es -CN,

R^2 es (C₁-C₃)-haloalquilo,

25 W es =C(halógeno)-,

R^3 es (C₁-C₆)-alquilo sustituido opcionalmente por uno o más radicales R^{25} tal como se define anteriormente,

30 R^4 es halógeno o -NR¹³R¹⁴,

R^5 es -CF₃;

R^{13} es hidrógeno o (C₁-C₃)-alquilo; y

35 R^{14} es (C₁-C₃)-haloalquilo o (C₁-C₃)-alquilo sustituido opcionalmente por uno o más de R^{25} tal como se define anteriormente.

[0061] Una clase más preferida de compuestos de fórmula I para su uso en la invención es la de aquellos en los que:

40 R^1 es -CN,

R^2 es -CF₃,

45 W es =C(Cl)-,

R^3 es metilo,

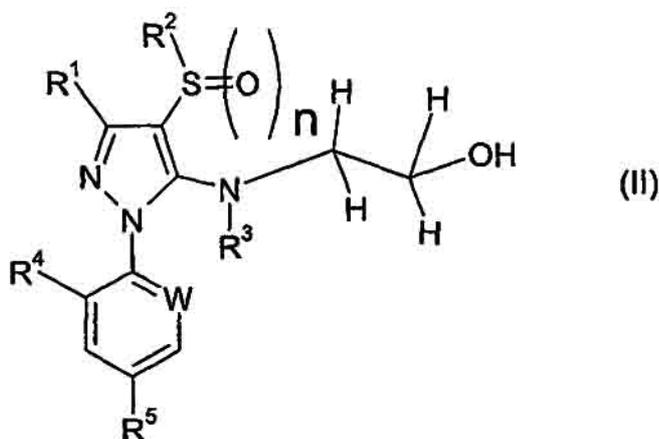
R^4 es -Cl, y

50 R^5 es -CF₃.

[0062] Los compuestos de fórmula general I pueden prepararse por la aplicación o adaptación de procedimientos conocidos (es decir, procedimientos usados anteriormente o descritos en la literatura química).

55 **[0063]** En la siguiente descripción de procedimientos cuando en las fórmulas aparecen símbolos que no están definidos específicamente, se entiende que son "tal como se define anteriormente" de acuerdo con la primera definición de cada símbolo en la memoria descriptiva.

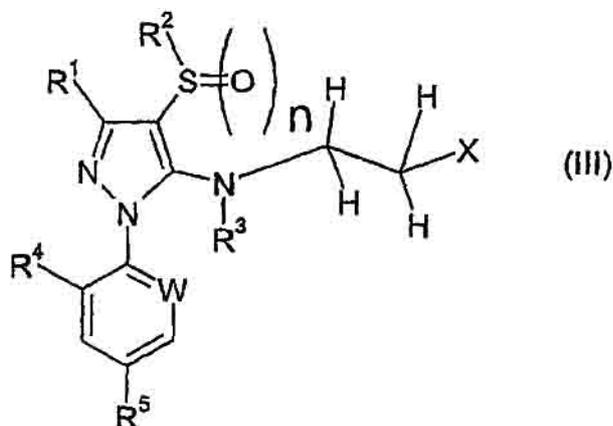
[0064] Según una característica adicional de la invención los compuestos de fórmula I pueden prepararse por medio de la reacción de un compuesto de fórmula II:



5

en el que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , W y el índice n son tal como se define anteriormente con óxido de cromo/piridina en un disolvente halogenado a temperatura ambiente o temperatura elevada.

[0065] En un procedimiento alternativo pueden prepararse también los compuestos de fórmula I por el tratamiento del compuesto de fórmula III con base orgánica o inorgánica en un disolvente orgánico aprótico como THF, éter, acetonitrilo, o en un disolvente halogenado con temperatura comprendida entre 0°C y una temperatura elevada, por ejemplo, hasta el punto de ebullición del disolvente orgánico usado. Las temperaturas de reacción están, por ejemplo, en el intervalo entre 0°C y 150°C .



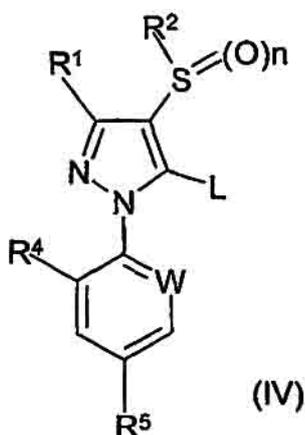
15

[0066] En la fórmula III X es un átomo de halógeno u otro grupo saliente, por ejemplo, mesilato o tosilato, y R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , W y n son tal como se define anteriormente.

[0067] La base usada es generalmente un carbonato de metal alcalino, tal como carbonato de potasio o carbonato de sodio, o una base orgánica, tal como una amina terciaria, por ejemplo, trietilamina o etildisopropilamina, o piridina, o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).

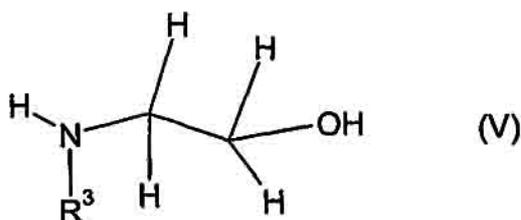
[0068] Según una característica adicional de la invención los compuestos de fórmula I en los que R^1 es $-\text{CN}$, n es 1 ó 2, y los otros grupos son tal como se define anteriormente, pueden prepararse por oxidación de un compuesto de fórmula I correspondiente en el que n es 0 ó 1. La oxidación se realiza generalmente usando un perácido tal como ácido 3-cloroperbenzoico en un disolvente orgánico, tal como diclorometano o 1,2-dicloroetano, a una temperatura comprendida entre 0°C y la temperatura de reflujo del disolvente.

[0069] Pueden prepararse productos intermedios de fórmula II mediante la reacción de un compuesto de fórmula IV:



5

en el que R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , W y el índice n son tal como se define anteriormente y L es un grupo saliente, generalmente halógeno y preferentemente Br , con un compuesto de fórmula V:



10

en el que R^3 es tal como se define anteriormente. La reacción se realiza generalmente en presencia de una base, preferentemente fosfato de un metal alcalino, como fosfato de potasio, en un disolvente inerte como acetonitrilo, a una temperatura comprendida entre $20^{\circ}C$ y $100^{\circ}C$.

15 **[0070]** El producto intermedio III puede prepararse mediante la reacción del producto intermedio II con el cloruro de sulfonilo sustituido correspondiente en presencia de bases orgánicas o inorgánicas en disolventes orgánicos, tales como acetonitrilo, tetrahidrofurano, éter dietílico o dimetilformamida. La temperatura de reacción puede avanzar desde $-10^{\circ}C$ a la temperatura de reflujo del disolvente.

20 **[0071]** El producto intermedio III resultante correspondiente siendo X mesilato o tosilato puede hacerse reaccionar además con un haluro de metal (por ejemplo, NaI o $NaBr$) en el disolvente, como acetona, a entre temperatura ambiente y una temperatura elevada para proporcionar el producto intermedio III resultante en el que X es un halógeno.

25 **[0072]** También pueden prepararse colecciones de compuestos de la fórmula I que pueden sintetizarse por el procedimiento mencionado anteriormente de una forma paralela, lo cual puede efectuarse manualmente o en un modo semiautomatizado o totalmente automatizado. En este caso, es posible, por ejemplo, automatizar el procedimiento de la reacción, acumulación o purificación de los productos o de los productos intermedios. En total, debe entenderse que lo anterior significa un procedimiento tal como se describe, por ejemplo, en S.H. DeWitt en
30 "Annual Reports in Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity: Automated Synthesis", Volumen 1, Verlag Escom 1997, páginas 69 a 77.

[0073] Puede usarse una serie de aparatos disponibles comercialmente como los ofrecidos, por ejemplo, por Stem Corporation, Woodrolfe Road, Tollesbury, Essex, CM9 8SE, Inglaterra o H+P Labortechnik GmbH,
35 Bruckmannring 28, 85764 Oberschleißheim, Alemania, o Radleys, Shirehill, Saffron Walden, Essex, Inglaterra, para el procedimiento en paralelo de la reacción y acumulación. Para la purificación en paralelo de compuestos de la fórmula I, o de productos intermedios obtenidos durante la preparación, puede hacerse uso, entre otros, de aparatos

cromatográficos como, por ejemplo, los de ISCO, Inc., 4700 Superior Street, Lincoln, NE 68504, EE.UU.

[0074] Los aparatos mencionados conducen a un procedimiento modular en el que las etapas individuales del procedimiento están automatizadas, pero deben realizarse operaciones manuales entre las etapas del procedimiento. Esto puede evitarse empleando sistemas de automatización semiintegrados o totalmente integrados en los que los módulos de automatización en cuestión se hacen funcionar, por ejemplo, mediante robots. Dichos sistemas de automatización pueden obtenerse, por ejemplo, en Zymark Corporation, Zymark Center, Hopkinton, MA 01748, EE.UU.

10 **[0075]** Además de lo que se ha descrito en el presente documento, los compuestos de la fórmula I pueden prepararse en parte o en su totalidad mediante procedimientos con soporte de fase sólida. Para este fin, las etapas individuales de los productos intermedios o todas las etapas de los productos intermedios de la síntesis o de una síntesis adaptada para adecuarse al procedimiento en cuestión están ligadas a una resina sintética. Los procedimientos de síntesis con soporte de fase sólida se describen extensamente en la literatura especializada, por ejemplo, en Barry A. Bunin en "The Combinatorial Index", Academic Press, 1998.

20 **[0076]** El uso de procedimientos de síntesis con soporte de fase sólida permite una serie de protocolos que son conocidos en la literatura y que, a su vez, pueden ejecutarse manualmente o de forma automatizada. Por ejemplo, el "procedimiento de bolsa de té" (Houghten, US 4,631,211; Houghten y col., Proc. Natl. Acad. Sci, 1985, 82, 5131-5135), en el que se emplean productos de IRORI, 11149 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, EE.UU., puede ser semiautomatizado. La automatización de síntesis en paralelo con soporte de fase sólida se realiza con éxito, por ejemplo, mediante aparatos de Argonaut Technologies, Inc., 887 Industrial Road, San Carlos, CA 94070, EE.UU. o MultiSynTech GmbH, Wullener Feld 4, 58454 Witten, Alemania.

25 **[0077]** La preparación de los procedimientos descritos en el presente documento produce compuestos de la fórmula I en la forma de colecciones de sustancias que se denominan bibliotecas. La presente invención también se refiere a bibliotecas que comprenden al menos dos compuestos de la fórmula I.

30 **[0078]** Los compuestos de fórmula III, en los que X es halógeno, son nuevos y como tales forman parte de la invención. Estos compuestos de fórmula III, en particular en los que R¹ es -CN y X es halógeno, también poseen una actividad pesticida muy útil, por ejemplo, en el control sistémico de *Ctenocephalides felis* (pulga del gato).

[0079] Una clase preferida de compuestos de fórmula III es la de aquellos en los que X es yodo.

35 **[0080]** Una clase muy preferida de compuestos de fórmula III es la de aquellos en los que:

R¹ es -CN,

40 R² y R⁵ son cada uno -CF₃,

R⁴ es -Cl, y

X es bromo o de forma muy preferida yodo.

45 **[0081]** Los siguientes Ejemplos no limitativos ilustran la preparación de los compuestos de fórmula I.

Ejemplos químicos

50 **[0082]** Los espectros de RMN se obtuvieron en deuterocloroformo salvo que se indique lo contrario.

En los Ejemplos que se ofrecen a continuación, las cantidades (también los porcentajes) están basadas en peso, salvo que se indique lo contrario. Las proporciones de disolventes están basadas en volumen.

Ejemplo 1

55 1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-5-[metil(vinil)amino]-4-[(trifluorometil)sulfonil]-1H-pirazol-3-carbonitrilo

[0083] A una solución de piridina (0,186 g, 0,23 mmol) en diclorometano (10 ml) se le añadió lentamente óxido de cromo (VI) (0,119 g, 0,12 mmol) a temperatura ambiente bajo nitrógeno. Se agitó la mezcla resultante a

temperatura ambiente durante 15 minutos antes de introducir 1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-5-[(2-hidroxi-etil)(metil)amino]-4-[(trifluorometil)sulfonyl]-1H-pirazol-3-carbonitrilo (0,200 g, 0,4 mmol). Se dejó en agitación la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante dos horas adicionales. A continuación se concentró hasta sequedad y seguidamente se diluyó con éter dietílico. A continuación se filtró la mezcla a través de gel de sílice y seguidamente se concentró para proporcionar un aceite claro (0,04 g, 0,1 mmol), ¹⁹F RMN: -64,37, -80,74.

[0084] Los siguientes Ejemplos de productos intermedios ilustran la preparación de productos intermedios usados en la síntesis de los Ejemplos anteriores.

10 Ejemplo de producto intermedio 1

1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-5-[(2-hidroxi-etil)(metil)amino]-4-[(trifluorometil)sulfonyl]-1H-pirazol-3-carbonitrilo

[0085] Se añadió carbonato de potasio finamente pulverizado (7,29 g, 52,2 mmol) a una solución de 5-bromo-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-trifluorometilsulfonylpirazol (10,00 g, 19,3 mmol) en N,N-dimetilformamida en seco (85 ml) y se agitó durante 1 hora a 20°C. A continuación se añadió 2-(metilamino)etanol (3,11 ml, 38,7 mmol) y se siguió agitando durante 2 horas a 20°C. Se vertió la mezcla resultante en solución de cloruro de amonio saturado, se extrajo con acetato de etilo, y se lavó la fase orgánica con agua y salmuera, se secó (sulfato de sodio), se evaporó y se purificó mediante cromatografía de columna eluyendo con hexano y acetato de etilo (2:1) para dar 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-[N-(2-hidroxi-etil)-N-metilamino]-4-trifluorometilsulfonylpirazol como un polvo blanco fino (5,65 g, rendimiento 57%), ¹⁹F-RMN: -63,7, -78,4.

Ejemplo de producto intermedio 2

1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-5-[(2-yodoetil)(metil)amino]-4-[(trifluorometil)sulfonyl]-1H-pirazol-3-carbonitrilo

[0086] A la solución de 1-[2,6-dicloro-4-(trifluorometil)fenil]-5-[(hidroxi-etil)(metil)amino]-4-[(trifluorometil)sulfonyl]-1H-pirazol-3-carbonitrilo (0,206 g, 0,4 mmol) en tetrahidrofurano (15 ml) se le añadió N,N-diisopropiletilamina (0,068 g, 0,5 mmol) y 4-dimetilaminopiridina (0,012 g, 0,1 mmol). Se agitó la solución resultante a temperatura ambiente durante 10 minutos y a continuación se añadió cloruro de metanosulfonyl (0,052 g, 0,4 mmol). Después de agitar a 45°C durante 1,5 hora, se calentó a reflujo la mezcla resultante durante 1,75 horas. A continuación se enfrió y se añadió fluoruro de metanosulfonyl (31,2 µl, 0,5 mmol) y N,N-diisopropiletilamina (0,068 g, 0,5 mmol). A continuación se calentó de nuevo a reflujo la mezcla resultante durante una hora. A continuación se enfrió y se vertió en cloruro de amonio saturado y acetato de etilo. Se separaron las capas y se lavó la capa orgánica con agua, salmuera, se secó (Na₂SO₄), y se concentró para producir un aceite claro (0,25 g) que se usó directamente en el procedimiento mostrado a continuación.

[0087] Al aceite claro anterior en tetrahidrofurano (15 ml) se le añadió yoduro de sodio (0,064 g, 0,4 mmol). Se calentó a reflujo la mezcla resultante durante cinco horas y a continuación se enfrió. A continuación se vertió en cloruro de amonio saturado y acetato de etilo. Se separaron las capas y se lavó la capa orgánica con agua, salmuera, se secó (Na₂SO₄), y se concentró para producir un aceite de color naranja. Tras purificación cromatográfica por medio de columna de gel de sílice eluyendo con heptano/acetato de etilo (9/1 a 4/1), se obtuvo un aceite de color naranja (27,6 mg, 0,044 mmol). ¹⁹F-RMN: -63,76, -78,52.

[0088] Los siguientes compuestos preferidos mostrados en las Tablas 1 a 5 también forman parte de la presente invención, y se prepararon o pueden prepararse de acuerdo con, o de forma análoga a, los Ejemplos 1 mencionados anteriormente o los procedimientos generales descritos anteriormente. Cuando se omiten los índices se quiere decir, por ejemplo, que CH₂ significa CH₂.

[0089] En las Tablas Me significa metilo, Et significa etilo, Pr significa n-propilo, i-Pr significa isopropilo, t-Bu significa butilo terciario, OMe significa metoxi, OEt significa etoxi, Ph significa fenilo, CO-(4-Cl Ph) significa 4-clorobenzoilo y COOCH₂-(4-OMe Ph) significa (4-metoxibenciloxicarbonilo).

[0090] Los valores de desplazamientos de los espectros ¹⁹F-RMN se proporcionan en ppm.

[0091] Los números de compuestos se ofrecen sólo como referencia.

ES 2 444 016 T3

Tabla I: Compuestos de fórmula I en los que los sustituyentes tienen los siguientes significados: R¹ es -CN; R² es -CF₃; R⁴ es -Cl; W es =C(Cl)-

Nº de compuesto	R ³	Rb	n	¹⁹ F-RMN o p.f.
1-1	Me	CF ₃	2	-63,76, -78,52
1-2	Me	CF ₃	1	
1-3	Me	CF ₃	0	
1-4	Et	CF ₃	2	
1-5	Et	CF ₃	1	
1-6	Et	CF ₃	0	
1-7	Me	OCF ₃	2	
1-8	Me	OCF ₃	1	
1-9	Me	OCF ₃	0	
1-10	CO ₂ Et	CF ₃	2	
1-11	CO ₂ Et	CF ₃	1	
1-12	CO ₂ Et	CF ₃	0	
1-13	COMe	CF ₃	2	
1-14	COMe	CF ₃	1	
1-15	COMe	CF ₃	0	
1-16	c-Pr	CF ₃	2	
1-17	c-Pr	CF ₃	1	
1-18	c-Pr	CF ₃	0	
1-19	CH ₂ Ph	CF ₃	2	
1-20	CH ₂ Ph	CF ₃	1	
1-21	CH ₂ Ph	CF ₃	0	
1-22	SO ₂ Ph	CF ₃	2	
1-23	SO ₂ Ph	CF ₃	1	
1-24	SO ₂ Ph	CF ₃	0	
1-25	alilo	CF ₃	2	
1-26	alilo	CF ₃	1	
1-27	alilo	CF ₃	0	
1-28	c-Pr	OCF ₃	2	
1-29	c-Pr	OCF ₃	1	
1-30	c-Pr	OCF ₃	0	

Tabla 2: Compuestos de fórmula (I) en los que los sustituyentes tienen los siguientes significados: R¹ es -CN; R² es -CCl₂F; R⁴ es -Cl; W es =C(Cl)-

5

Nº de compuesto	R ³	R ⁵	n	¹⁹ F-RMN o p.f.
2-1	Me	CF ₃	2	
2-2	Me	CF ₃	1	
2-3	Me	CF ₃	0	
2-4	Et	CF ₃	2	
2-5	Et	CF ₃	1	
2-6	Et	CF ₃	0	
2-7	Me	OCF ₃	2	
2-8	Me	OCF ₃	1	
2-9	Me	OCF ₃	0	
2-10	CO ₂ Et	CF ₃	2	
2-11	CO ₂ Et	CF ₃	1	
2-12	CO ₂ Et	CF ₃	0	
2-13	COMe	CF ₃	2	
2-14	COMe	CF ₃	1	
2-15	COMe	CF ₃	0	
2-16	c-Pr	CF ₃	2	
2-17	c-Pr	CF ₃	1	
2-18	c-Pr	CF ₃	0	
2-19	CH ₂ Ph	CF ₃	2	

ES 2 444 016 T3

2-20	CH2Ph	CF3	1	
2-21	CH2Ph	CF3	0	
2-22	SO2Ph	CF3	2	
2-23	SO2Ph	CF3	1	
2-24	SO2Ph	CF3	0	
2-25	alilo	CF3	2	
2-26	alilo	CF3	1	
2-27	alilo	CF3	0	
2-28	c-Pr	OCF3	2	
2-29	c-Pr	OCF3	1	
2-30	c-Pr	OCF3	0	

Tabla 3: Compuestos de fórmula I en los que los sustituyentes tienen los siguientes significados: R¹ es -CN; R² es -CF₃; R⁴ es -Cl; W es =C(NHEt)-

Nº de compuesto	R ³	R ⁵	n	¹⁹ F-RMN o p.f.
3-1	Me	CF3	2	
3-2	Me	CF3	1	
3-3	Me	CF3	0	
3-4	Et	CF3	2	
3-5	Et	CF3	1	
3-6	Et	CF3	0	
3-7	Me	OCF3	2	
3-8	Me	OCF3	1	
3-9	Me	OCF3	0	
3-10	CO2Et	CF3	2	
3-11	CO2Et	CF3	1	
3-12	CO2Et	CF3	0	
3-13	COMe	CF3	2	
3-14	COMe	CF3	1	
3-15	COMe	CF3	0	
3-16	c-Pr	CF3	2	
3-17	c-Pr	CF3	1	
3-18	c-Pr	CF3	0	
3-19	CH2Ph	CF3	2	
3-20	CH2Ph	CF3	1	
3-21	CH2Ph	CF3	0	
3-22	SO2Ph	CF3	2	
3-23	SO2Ph	CF3	1	
3-24	SO2Ph	CF3	0	
3-25	alilo	CF3	2	
3-26	alilo	CF3	1	
3-27	alilo	CF3	0	
3-28	c-Pr	OCF3	2	
3-29	c-Pr	OCF3	1	
3-30	c-Pr	OCF3	0	

ES 2 444 016 T3

Tabla 4: Compuestos de fórmula I en los que los sustituyentes tienen los siguientes significados: R¹ es -CN; R² es -CF₃; R⁴ es -Cl; W es =N

Nº de compuesto	R ³	R ⁵	n	¹⁹ F-RMN o p.f.
4-1	Me	CF3	2	
4-2	Me	CF3	1	
4-3	Me	CF3	0	
4-4	Et	CF3	2	
4-5	Et	CF3	1	
4-6	Et	CF3	0	
4-7	Me	OCF3	2	
4-8	Me	OCF3	1	
4-9	Me	OCF3	0	
4-10	CO2Et	CF3	2	
4-11	CO2Et	CF3	1	
4-12	CO2Et	CF3	0	
4-13	COMe	CF3	2	
4-14	COMe	CF3	1	
4-15	COMe	CF3	0	
4-16	c-Pr	CF3	2	
4-17	c-Pr	CF3	1	
4-18	c-Pr	CF3	0	
4-19	CH2Ph	CF3	2	
4-20	CH2Ph	CF3	1	
4-21	CH2Ph	CF3	0	
4-22	SO2Ph	CF3	2	
4-23	SO2Ph	CF3	1	
4-24	SO2Ph	CF3	0	
4-25	alilo	CF3	2	
4-26	alilo	CF3	1	
4-27	alilo	CF3	0	
4-28	c-Pr	OCF3	2	
4-29	c-Pr	OCF3	1	
4-30	c-Pr	OCF3	0	

Tabla 5: Compuestos de fórmula I en los que los sustituyentes tienen los siguientes significados: R¹ es -CN; R² es -CF₃; R⁴ es -Cl; W es =C(N(Me)₂)-

5

Nº de compuesto	R ³	R ⁵	n	¹⁹ F-RMN o p.f.
5-1	Me	CF3	2	
5-2	Me	CF3	1	
5-3	Me	CF3	0	
5-4	Et	CF3	2	
5-5	Et	CF3	1	
5-6	Et	CF3	0	
5-7	Me	OCF3	2	
5-8	Me	OCF3	1	
5-9	Me	OCF3	0	
5-10	CO2Et	CF3	2	
5-11	CO2Et	CF3	1	
5-12	CO2Et	CF3	0	
5-13	COMe	CF3	2	
5-14	COMe	CF3	1	
5-15	COMe	CF3	0	
5-16	c-Pr	CF3	2	
5-17	c-Pr	CF3	1	
5-18	c-Pr	CF3	0	
5-19	CH2Ph	CF3	2	

5-20	CH2Ph	CF3	1	
5-21	CH2Ph	CF3	0	
5-22	SO2Ph	CF3	2	
5-23	SO2Ph	CF3	1	
5-24	SO2Ph	CF3	0	
5-25	alilo	CF3	2	
5-26	alilo	CF3	1	
5-27	alilo	CF3	0	
5-28	c-Pr	OCF3	2	
5-29	c-Pr	OCF3	1	
5-30	c-Pr	OCF3	0	

- [0092]** Según una característica adicional de la presente invención se proporciona un procedimiento para el control de plagas en un lugar, en el que el lugar se selecciona entre la plaga en sí, el suelo, un cultivo, lugares de crecimiento de cultivos, una semilla, un producto almacenado, bienes domésticos, propiedades o área del entorno general, que comprende la aplicación en éste de una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula I o una sal del mismo. Para este fin, dicho compuesto se usa normalmente en forma de una composición pesticida (es decir, asociado con diluyentes o vehículos y/o agentes tensioactivos compatibles adecuados para su uso en composiciones pesticidas), por ejemplo, tal como se describe en lo sucesivo.
- 5 **[0093]** El término "compuesto de la invención" tal como se usa en lo sucesivo comprende un 5-(1-vinil)aminopirazol de fórmula I tal como se define anteriormente y una sal del mismo aceptable como pesticida y/o un compuesto de fórmula III tal como se define anteriormente y sal del mismo aceptable como pesticida.
- [0094]** Un aspecto de la presente invención tal como se define anteriormente es un procedimiento para el control de plagas en un lugar. El lugar incluye, por ejemplo, la plaga en sí, el sitio (planta, terreno, bosque, huerto, vía acuática, suelo, producto vegetal, o similares) en el que reside o se alimenta la plaga, o un sitio susceptible de infestación futura por la plaga. El compuesto de la invención puede aplicarse por tanto directamente a la plaga, al sitio en el que la plaga reside o se alimenta, o al sitio susceptible de infestación futura por la plaga.
- 15 **[0095]** Como es evidente a partir de los usos pesticidas anteriores, la presente invención proporciona compuestos activos desde el punto de vista de pesticidas y procedimientos de uso de dichos compuestos para el control de una serie de especies de plagas que incluyen: artrópodos, especialmente insectos o ácaros, o nematodos de las plantas, y uso de dichos compuestos para la preparación de un medicamento para el control de una serie de especies de plagas que incluyen: artrópodos, especialmente insectos o ácaros, o nematodos de las plantas.
- 20 **[0096]** El compuesto de la invención puede emplearse así ventajosamente en usos prácticos, por ejemplo, en cultivos agrícolas u horticolas, en silvicultura, en medicina veterinaria o explotaciones ganaderas, o en salud pública.
- 25 **[0097]** Los compuestos de la invención pueden usarse, por ejemplo, en las siguientes aplicaciones y en las siguientes plagas:
- 30 Para el control de insectos del suelo, tales como crisomelas del maíz, termitas (especialmente para protección de estructuras), cresas de las raíces, gusanos de alambre, gorgojos de las raíces, taladros, gusanos cortadores, pulgones de las raíces, o larvas.
- 35 **[0098]** También pueden usarse para proporcionar actividad contra nematodos patógenos para las plantas, tales como nematodos de las raíces, de los quistes, tipo daga, de lesiones, o de los tallos o los bulbos, o contra ácaros.
- 40 **[0099]** Para el control de plagas del suelo, por ejemplo, la crisomela del maíz, los compuestos se aplican o incorporan ventajosamente en una tasa eficaz en el suelo en el que se plantan o van a plantarse los cultivos o en las semillas o en las raíces de las plantas en crecimiento.
- 45 **[0100]** En el ámbito de la salud pública, los compuestos son especialmente útiles en el control de numerosos insectos, especialmente moscas u otras plagas de dípteros, tales como moscas comunes, moscas de las cuerdas, moscas soldado, moscas de los cuernos, moscas del venado, tábanos, mosquitas, moscas chupadoras, moscas negras, o mosquitos.

- [0101]** En la protección de productos almacenados, por ejemplo, cereales, lo que incluye el grano o la harina, frutos secos, piensos para animales, madera o bienes domésticos, por ejemplo, alfombras y telas, los compuestos de la invención son útiles contra el ataque de artrópodos, más especialmente escarabajos, entre ellos gorgojos, 5 polillas o ácaros, por ejemplo, *Ephestia* spp. (polillas de la harina), *Anthrenus* spp. (escarabajos de la alfombra), *Tribolium* spp. (escarabajos de la harina), *Sitophilus* spp. (gorgojos del grano) o *Acarus* spp. (ácaros).
- En el control de cucarachas, hormigas o termitas o plagas de artrópodos similares en instalaciones industriales o domésticas infestadas o en el control de larvas de mosquito en vías de agua, pozos, embalses u otros lugares de 10 aguas estancadas o corrientes.
- Para el tratamiento de cimientos, estructuras o suelos en la prevención del ataque de las termitas, por ejemplo, *Reticulitermes* spp., *Heterotermes* spp., *Coptotermes* spp.
- 15 **[0102]** En agricultura contra formas adultas, larvas y huevos de Lepidoptera (mariposas y polillas), por ejemplo, *Heliothis* spp. tal como *Heliothis virescens* (gusano del tabaco), *Heliothis armigera* y *Heliothis zea*. Contra formas adultas y larvas de Coleoptera (escarabajos), por ejemplo, *Anthonomus* spp., por ejemplo, *grandis* (gorgojo del algodón), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la patata de Colorado), *Diabrotica* spp. (crisomelas del maíz). Contra Heteroptera (Hemiptera y Homoptera), por ejemplo, *Psylla* spp., *Bemisia* spp., *Trialeurodes* spp., *Aphis* spp., *Myzus* spp., *Megoura viciae*, *Phylloxera* spp., *Nephotettix* spp. (saltamontes del arroz), *Nilaparvata* spp.
- 20 **[0103]** Contra Diptera, por ejemplo, *Musca* spp. Contra Thysanoptera, por ejemplo, *Thrips tabaci*. Contra Orthoptera, por ejemplo, *Locusta* y *Schistocerca* spp., (saltamontes y grillos), por ejemplo, *Grillus* spp., y *Acheta* spp., por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blatella germanica*, *Locusta migratoria migratorioides*, y 25 *Schistocerca gregaria*. Contra Collembola, por ejemplo, *Periplaneta* spp. y *Blatella* spp. (cucarachas).
- [0104]** Contra artrópodos de importancia agrícola tales como Acari (ácaros), por ejemplo, *Tetranychus* spp., y *Panonychus* spp.
- 30 **[0105]** Contra nematodos que atacan a las plantas o árboles de importancia para la agricultura, la silvicultura o la horticultura ya sea directamente o diseminando enfermedades bacterianas, víricas, por micoplasmas o fúngicas de las plantas. Por ejemplo, nematodos de las raíces tales como *Meloidogyne* spp. (por ejemplo, *M. incognita*).
- [0106]** En el campo de medicina veterinaria o las explotaciones ganaderas o en el mantenimiento de la salud 35 pública contra artrópodos que son parásitos internos o externos de los vertebrados, especialmente vertebrados de sangre caliente como, por ejemplo, animales domésticos, por ejemplo, vacas, ovejas, cabras, équidos, cerdos, aves de corral, perros o gatos, por ejemplo, Acarina, incluidas garrapatas (por ejemplo, garrapatas de cuerpo blando como *Argasidae* spp., por ejemplo, *Argas* spp. y *Omithodorus* spp. (por ejemplo, *Omithodorus moubata*); garrapatas de cuerpo duro como *Ixodidae* spp., por ejemplo, *Boophilus* spp., por ejemplo, *Boophilus microplus*, *Rhipicephalus* 40 spp., por ejemplo, *Rhipicephalus appendiculatus* y *Rhipicephalus sanguineus*; ácaros (por ejemplo, *Damalinea* spp.); pulgas (por ejemplo, *Ctenocephalides* spp., por ejemplo, *Ctenocephalides felis* (pulga del gato) y *Ctenocephalides canis* (pulga del perro)); piojos, por ejemplo, *Menopon* spp.; Diptera (por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Musca* spp., *Hypoderma* spp.); Hemiptera.; Dictyoptera (por ejemplo, *Periplaneta* spp., *Blatella* spp.); Hymenoptera; por ejemplo, contra infecciones del tracto gastrointestinal causadas por gusanos nematodo parásitos, por ejemplo, 45 miembros de la familia *Trichostrongylidae*.
- [0107]** En un aspecto preferido de la invención los compuestos de fórmula I o sales o composiciones de los mismos se usan en la preparación de un medicamento para el control de parásitos de animales. Preferentemente el animal es un animal doméstico de compañía como un perro o un gato. 50
- [0108]** En un aspecto adicional de la invención los compuestos de fórmula I o sales o composiciones de los mismos se usan para la preparación de un medicamento veterinario.
- [0109]** Una característica adicional de la invención se refiere así al uso de un compuesto de fórmula I o una 55 sal del mismo, o de una composición del mismo, en la preparación de un medicamento para el control de plagas.
- [0110]** En uso práctico, un procedimiento para el control de artrópodos, especialmente insectos o ácaros, o helmintos, especialmente plagas de nematodo de plantas, comprende, por ejemplo, la aplicación a las plantas o al medio en el que crecen de una cantidad eficaz de un compuesto de la invención. Para dicho procedimiento, el

compuesto de la invención se aplica generalmente al lugar en el que se va a controlar la infestación por artrópodos o nematodos en una tasa eficaz en el intervalo de aproximadamente 2 g a aproximadamente 1 kg del compuesto activo por hectárea de lugar tratado. En condiciones ideales, dependiendo de la plaga que se va a controlar, una tasa menor puede ofrecer una protección adecuada. Por otra parte, las condiciones meteorológicas adversas, la resistencia de la plaga u otros factores pueden requerir que se use el ingrediente activo en tasas superiores. La tasa óptima depende normalmente de diversos factores como, por ejemplo, el tipo de plaga que se somete a control, el tipo o la fase de crecimiento de la planta infestada, la separación entre las filas de cultivo o también el procedimiento de aplicación. Preferentemente un intervalo de tasa eficaz del compuesto activo está comprendido entre aproximadamente 10 g/ha y aproximadamente 400 g/ha, más preferentemente de aproximadamente 50 g/ha a aproximadamente 200 g/ha.

[0111] Cuando una plaga es transmitida por el suelo, el compuesto activo generalmente en composiciones de fórmula, se distribuye uniformemente sobre el área sujeta a tratamiento (es decir, por ejemplo, tratamiento por difusión o banda) en cualquier forma conveniente y se aplica en tasas de aproximadamente 10 g ia/ha a aproximadamente 400 g ia/ha, preferentemente de aproximadamente 50 g ia/ha a aproximadamente 200 g ia/ha ("ia" significa ingrediente activo). Cuando se aplica como goteo en las raíces en plántulas o en riego por goteo en plantas la solución líquida o suspensión contiene de aproximadamente 0,075 a aproximadamente 1.000 mg ia/l, preferentemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 mg ia/l. La aplicación puede realizarse, si se desea, en el área del terreno o el cultivo generalmente o en estrecha proximidad con la semilla o planta que se protegerá del ataque. El compuesto de la invención puede distribuirse en el suelo por pulverización con agua sobre la zona área o puede dejarse a la acción natural de la lluvia. Durante o después de la aplicación, el compuesto de fórmula, si se desea, puede distribuirse mecánicamente en el suelo, por ejemplo, por arado, disco, o uso de cadenas de arrastre. La aplicación puede realizarse antes de plantar, al plantar, después de plantar pero antes de que hayan aparecido los primeros brotes, o después de la aparición de brotes.

[0112] El compuesto de la invención y los procedimientos de control de plagas asociados son de especial valor en la protección de cultivos en campos agrícolas, forrajeros, de plantaciones, invernaderos, huertos o viñedos, de plantas ornamentales, o de árboles de plantación o bosques, por ejemplo: cereales (como trigo o arroz), algodón, hortalizas (como pimientos), cultivos agrícolas (como remolachas, soja o colza), cultivos para pastos o forrajeros (como maíz o sorgo), huertos o sotos (por ejemplo, de frutos en piedras u hoyos o cítricos), plantas ornamentales, flores o hortalizas o arbustos bajo cristal o en jardines o parques, o árboles forestales (caducos y perennes) en bosques, plantaciones o viveros.

[0113] También son valiosos en la protección de la madera (vertical, talada, convertida, almacenada o estructural) frente a los ataques de, por ejemplo, moscas de sierra o escarabajos o termitas. Tienen aplicaciones en la protección de productos almacenados como granos, frutas, frutos secos, especias o tabaco, ya sean enteros, molidos o compuestos en productos, frente al ataque de polillas, escarabajos, ácaros o gorgojo del grano. También protegen productos animales almacenados como pieles, pelo, lana o plumas en forma natural o convertida (por ejemplo, como alfombras o productos) del ataque de polillas o escarabajos así como carne, pescado o granos almacenados del ataque de escarabajos, ácaros o moscas.

[0114] Además, el compuesto de la invención y el uso del mismo en la preparación de un medicamento tienen valor especialmente en el control de artrópodos o helmintos que son dañinos, o que extienden o actúan como vectores de enfermedades en animales domésticos, por ejemplo, los mencionados anteriormente, y más especialmente en el control de garrapatas, ácaros, piojos, pulgas, mosquitos, o de las mordeduras, molestias o miasis de moscas. Los compuestos de la invención son útiles en particular en el control de artrópodos o helmintos que están presentes en animales hospedadores domésticos o que se alimentan en o están en la piel o succionan sangre del animal, para cuyo fin pueden ofrecerse para administración oral, parenteral, percutánea o tópica.

[0115] Las composiciones descritas en lo sucesivo para su aplicación a cultivos en crecimiento o lugares de crecimiento de cultivos o como abono de semillas pueden emplearse, en general, alternativamente en la protección de productos almacenados, bienes domésticos, propiedades o áreas del entorno general. Entre los medios adecuados de aplicación de los compuestos de la invención se incluyen:

- en cultivos en crecimiento como pulverizaciones foliares (por ejemplo, pulverización en los caballones), polvos, gránulos, aerosoles o espumas o también como suspensiones de composiciones encapsuladas o finamente divididas en tratamientos del suelo o las raíces por composiciones líquidas, polvos, gránulos, vapores o espumas; en semillas de cultivos por medio de aplicación abonos para semillas, por ejemplo, por polvos o suspensiones líquidas espesas;

- en animales infestados por o expuestos a infestación por artrópodos o helmintos, por aplicación parenteral, oral o tópica de composiciones en las que el ingrediente activo muestra una acción inmediata y/o prolongada durante un periodo de tiempo contra los artrópodos o helmintos, por ejemplo, por incorporación en piensos o formulaciones farmacéuticas ingeribles por vía oral, cebos comestibles, piedras de sal, suplementos dietéticos, formulaciones para unción, pulverizaciones, baños, inmersiones, duchas, chorros, polvos, grasas, champús, cremas, láminas de cera o sistemas de autotratamiento del ganado;
- en el entorno en general o en lugares específicos en los que las plagas puede acechar, lo que incluye productos almacenados, madera, bienes domésticos o instalaciones domésticas o industriales, como pulverizaciones, nebulizaciones, polvos, vapores, láminas de cera, lacas, gránulos o ceras, o en alimentación por goteo en vías de agua, pozos, embalses u otras aguas estancadas o corrientes.
- [0116]** Los compuestos de fórmula I o sales de los mismos son útiles especialmente para el control de parásitos de animales cuando se aplican oralmente, y en un aspecto preferido adicional de la invención los compuestos de fórmula I o sales de los mismos son para su uso en la preparación de un medicamento para el control de parásitos de animales por aplicación oral.
- [0117]** Los compuestos de la fórmula I o sales de los mismos pueden ser para administración antes, durante o después de las comidas. Los compuestos de la fórmula I o sales de los mismos pueden mezclarse con un vehículo y/o alimento.
- [0118]** Los compuestos de la fórmula I o sales de los mismos son para su administración oral en una dosis para el animal en un intervalo de dosis comprendido generalmente entre 0,1 y 500 mg/kg del compuesto de la fórmula I o una sal del mismo por kilogramo de peso corporal del animal (mg/kg).
- [0119]** La frecuencia de tratamiento del animal, preferentemente el animal doméstico que será tratado mediante el compuesto de la fórmula I o una sal del mismo es generalmente de aproximadamente una vez a la semana a aproximadamente una vez al año, preferentemente de aproximadamente una vez cada dos semanas a una vez cada tres meses.
- [0120]** Los compuestos de la invención pueden ser para la administración más ventajosa con otro material de eficacia parasitocida, como un endoparasitocida, y/o un ectoparasitocida, y/o un endoectoparasitocida. Por ejemplo, dichos compuestos incluyen lactonas macrocíclicas tales como avermectinas o milbemicinas, por ejemplo, ivermectina, piratel o un regulador de crecimiento de insectos como lufenurón o metopreno.
- [0121]** En un aspecto preferido adicional de la invención los compuestos de fórmula I o sales de los mismos son para su uso para proporcionar un largo periodo de control eficaz de parásitos de animales después de una única aplicación oral.
- [0122]** Los compuestos de la fórmula I o sales de los mismos también pueden emplearse para controlar organismos perjudiciales en cultivos de plantas de ingeniería genética conocida o plantas de ingeniería genética aún por desarrollar. Como norma, las plantas transgénicas se distinguen por propiedades especialmente ventajosas, por ejemplo, por resistencias a agentes particulares de protección de cultivos, resistencias a enfermedades de plantas o patógenos de enfermedades de plantas, tales como insectos o microorganismos como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades particulares se refieren, por ejemplo, al material recolectado en cuanto a la cantidad, calidad, propiedades de almacenamiento, composición y constituyentes específicos. Así, se conocen las plantas transgénicas en las que el contenido en almidón es mayor, o la calidad de almidón está alterada, o en las que el material recolectado tiene una composición de ácidos grasos diferente.
- [0123]** Se prefiere el uso en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas y plantas ornamentales útiles, por ejemplo, de cereales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, yuca y maíz o incluso cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patatas, tomates, guisantes y otros tipos de hortalizas.
- [0124]** Cuando se usa en cultivos transgénicos, en particular los que tienen resistencias a insectos, frecuentemente se observan efectos, además de los efectos contra organismos perjudiciales que se observarán en otros cultivos, que son específicos para la aplicación en el cultivo transgénico en cuestión, por ejemplo, un espectro alterado o ampliado específicamente de plagas que pueden ser controladas, o tasas de aplicación alteradas que pueden emplearse para su aplicación.

[0125] La invención también se refiere por tanto al uso de compuestos de la fórmula I o sales de los mismos para controlar organismos perjudiciales en plantas de cultivo transgénico.

5 **[0126]** Según una característica adicional de la presente invención se proporciona una composición pesticida que comprende uno o más compuestos de la invención tal como se define anteriormente, en asociación con, y preferentemente dispersados homogéneamente en uno o más diluyentes o vehículos y/o agentes tensioactivos compatibles aceptables desde el punto de vista de pesticida (es decir, diluyentes o vehículos y/o agentes tensioactivos del tipo aceptado generalmente en la técnica como adecuado para su uso en composiciones pesticidas y que son compatibles con compuestos de la invención).

[0127] En la práctica, los compuestos de la invención forman parte con la máxima frecuencia de composiciones. Estas composiciones pueden emplearse para controlar artrópodos, especialmente insectos, o nematodos de plantas o ácaros. Las composiciones pueden ser de cualquier tipo conocido en la técnica adecuado para su aplicación a la plaga deseada en cualquier instalación o zona interior o al aire libre. Estas composiciones contienen al menos un compuesto de la invención como ingrediente activo en combinación o asociación con uno o varios componentes compatibles que son, por ejemplo, vehículos sólidos o líquidos o diluyentes, adyuvantes, agentes tensioactivos, o similares apropiados para el uso pretendido y que son aceptables desde el punto de vista agronómico o medicinal. Estas composiciones, que pueden prepararse mediante cualquier forma conocida en la técnica, forman igualmente parte de la presente invención. Los compuestos de la invención, en sus formulaciones disponibles comercialmente y en las formas de uso preparadas a partir de estas formulaciones, pueden estar presentes en mezclas con otras sustancias activas tales como insecticidas, atrayentes, agentes de esterilización, acaricidas, nematocidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento, herbicidas o protectores.

25 **[0128]** Los siguientes compuestos son ejemplos de co-componentes en mezclas:

Insecticidas I acaricidas I nematocidas:

[0129]

30

1. Inhibidores de acetilcolinesterasa (AChE)

1.1 carbamatos (por ejemplo, alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, alixicarb, aminocarb, azametifos, bendiocarb, benfuracarb, bufencarb, butacarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarilo, carbofurano carbosulfano, cloetocarb, coumafos, cianofenos, cianofos, dimetilano, etiofencarb, fenobucarb, fenotiocarb, formetanato, furatiocarb, isoprocarb, metam-sodio, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamilo, pirimicarb, promecarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, triazamato, trimetacarb, XMC, xililcarb) 1.2 organofosfatos (por ejemplo, acefato, azametifos, azinfos (-metilo, -etilo), bromofos-etilo, bromfenvinfos (-metilo), butatíofos, cadusafos, carbofenotión, cloroetoxifos, clorofenvinfos, cloromefos, cloropirifos (-metilo/-etilo), coumafos, cianofenos, cianofos, clorofenvinfos, demeton-s-metilo, demeton-s-metilsulfona, dialifos, diazinon, diclofenotión, diclorovos/DDVP, dicrotofos, dimetoato, dimetilvinfos, dioxabenzofos, disulfoton, EPN, etiión, etoprofos, etrimfos, famfur, fenamifos, fenitrotión, fensulfotión, fentiión, flupirazofos, fonofos, formotión, fosmetilano, fostiazato, heptenofos, yodofenos, iprobenfos, isazofos, isofenos, o-salicilato de isopropilo, isoxatiión, malatiión, mecarbam, metacrifos, metamidofos, metidatiión, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemeton-metilo, paratiión (-metilo/-etilo), fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidón, fosfocarb, foxim, pirimifos (-metilo/-etilo), profenofos, propafos, propetamfos, protiofos, protoato, piraclorofos, piridafentiión, piridatiión, quinalfos, sebufos, sulfotep, sulprofos, tebupirimfos, temefos, terbufos, tetraclorovinfos, tiometón, triazofos, triclorfon, vamidotión)

2. Moduladores de canales de sodio/bloqueantes de canales de sodio dependientes de voltaje

50

2.1 piretroides (por ejemplo, acrinatrina aletrina (d-cis-trans, d-trans), beta-ciflutrina bifentrina bioaletrina bioaletrin-S-ciclopentil-isómero, bioetanometrina biopermetrina bioresmetrina clovaportrina ciscipermetrina cis-resmetrina cis-permetrina clocitrina cicloprotrina ciflutrina cihalotrina cipermetrina (alfa-, beta-, theta-, zeta-), cifenotrina DDT, deltametrina empentrina (isómero 1R), esfenvalerato, etofenprox, fenflutrina fenpropatrina fenpiritrina fenvalerato, flubrocitrinato, flucitrinato, flufenprox, flumetrina fluvalinato, fubfenprox, gammacihalotrina imiprotrina cadetrina lambda-cihalotrina metoflutrina permotrina (cis-, trans-), fenotrina (isómero 1R-trans), praletrina proflutrina protrifenbuto, piresmetrina resmetrina RU 15525, silafluofeno, tau-fluvalinato, teflutrina teraletrina tetrametrina (isómero 1R), tralometrina transflutrina ZXI 8901, piretrinas (piretrum))

- 2.2 oxadiazinas (por ejemplo, indoxacarb)
3. *Agonistas/antagonistas de receptores de acetilcolina*
- 5 3.1 clonicotinilos/neonicotinoides (por ejemplo, acetamiprid, clotianidina, dinotefurano imidacloprid, nitenpiram, nitiazina, tiacloprid, tiametoxam)
- 3.2 nicotina, bensultap, cartap
- 10 4. *Moduladores de receptores de acetilcolina*
- 4.1 espinosinas (por ejemplo, espinosad)
5. *Antagonistas de canales de cloruro GABA-controlados*
- 15 5.1 organocloros de ciclodieno (por ejemplo, canfecloro, clorodano, endosulfano, gamma-HCH, HCH, heptacloro, lindano, metoxicloro)
- 5.2 fiproles (por ejemplo, acetoprol, etiprol, fipronilo, vaniliprol)
- 20 6. *activadores de canales de cloruro*
- 6.1 mectinas (por ejemplo, abamectina, avermectina, emamectina, emamectin-benzoato, ivermectina, milbemectina, milbemicina)
- 25 7. *Miméticos de hormonas juveniles*
- (por ejemplo, diofenolano, epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, quinopreno, metopreno, piriproxifeno, tripreno)
- 30 8. *Agonistas/disruptores de ecdisona*
- 8.1 diacilhidrazinas (por ejemplo, cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida)
9. *Inhibidores de biosíntesis de la quitina*
- 35 9.1 benzoilureas (por ejemplo, bistriflurona, clofluazurona, diflubenzurona, fluazurona, flucicloxurona, flufenoxurona, hexaflumurona, lufenurona, novalurona, noviflumurona, penflurona, teflubenzurona, triflumurona)
- 9.2 buprofezina
- 40 9.3 ciromazina
10. *Inhibidores de fosforilación oxidativa, disruptores de ATP*
- 45 10.1 diafentiurona
- 10.2 organotinas (por ejemplo, azociclotina, cihexatina, óxido de fenbutatina)
11. *Desacopladores de fosforilación oxidativa que actúan por interrupción del gradiente de protón H*
- 50 11.1 pirroles (por ejemplo, clorofenapir)
- 11.2 dinitrofenoles (por ejemplo, binapacril, dinobutona, dinocap, DNOC)
- 55 12. *Inhibidores del transporte electrónico al sitio I.*
- 12.1 METI (por ejemplo, fenazaquina, fenpiroximato, pirimidifeno, piridabeno, tebufenpirad, tolfenpirad)
- 12.2 hidrametilnona

- 12.3 dicofol
- 5 13. *Inhibidores de transporte electrónico al sitio II*
- 13.1 rotenona
14. *Inhibidores de transporte electrónico al sitio III*
- 10 14.1 acequinocilo, fluacripirim
15. *Disruptores microbianos de la membrana del tracto digestivo del insecto*
- Cepas de *Bacillus thuringiensis*
- 15 16. *Inhibidores de síntesis de grasas*
- 16.1 ácidos tetrónicos (por ejemplo, espiroclorofeno, espiromesifeno)
- 20 16.2 ácidos tetrámicos [por ejemplo, carbonato de 3-(2,5-dimetilfenil)-8-metoxi-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-iletilo (también: éster 3-(2,5-dimetilfenil)-8-metoxi-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-iletílico de ácido carbónico, Reg CAS nº: 382608-10-8) y éster cis-3-(2,5-dimetilfenil)-8-metoxi-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-iletílico de ácido carbónico (Reg CAS nº: 203313-25-1)]
- 25 17. *Carboxamidas*
- (por ejemplo, flonicamid)
18. *Agonistas octopaminérgicos*
- 30 (por ejemplo, amitraz)
19. *Inhibidores de ATPasa estimulada por magnesio* (por ejemplo, propargita)
- 35 20. *Ftalamidas*
- (por ejemplo, N2-[1,1-dimetil-2-(metilsulfonil)etil]-3-yodo-N1-[2-metil-4-[1,2,2,2-tetrafluoro-1-(trifluorometil)etil]fenil]-1,2-benzenodicarboxamida (Reg CAS nº: 272451-65-7), flubendiamida)
- 40 21. *Análogos de nereistoxina* (por ejemplo, hidrógeno-oxalato de tiociclam, tiosultap-sodio)
22. *Productos biológicos, hormonas o feromonas*
- (por ejemplo, azadiractina, *Bacillus spec.*, *Beauveria spec.*, *Codlemona*, *Metarrhizium spec.*, *Paecilomyces spec.*, *Thuringiensis*, *Verticillium spec.*)
- 45 23. *Compuestos activos con mecanismos de acción desconocidos o inespecíficos*
- 23.1 fumigantes (por ejemplo, fosfuro de aluminio, bromuro de metilo, fluoruro de sulfurilo)
- 50 23.2 inhibidores selectivos del apetito (por ejemplo, criolita, flonicamida, pimetozina)
- 23.3 inhibidores de crecimiento de ácaros (por ejemplo, clofentezina, etoxazol, hexitiazox)
- 55 23.4 amidoflumet, benclotiaz, benzoximato, bifenzazato, bromopropilato, buprofezina, quinomecionat, clorodimeform, clorobencilato, cloropirina, clotiazobeno, ciclopreno, ciflumetofeno, diciclanilo, fenoxacrim, fentripanilo, flubencimina, flufenerim, flutenzina, gosiplura, hidrametilnona, japonilura, metoxadiazona, petróleo, butóxido de piperonilo, oleato de potasio, pirafuprol, piridalilo, piriprol, sulfluramida, tetradifon, tetrasul, triarateno, verbutina,

además el compuesto propilcarbamato de 3-metilfenilo (Tsumacida Z), el compuesto 3-(5-cloro-3-piridinil)-8-(2,2,2-trifluoroetil)-8-azabicyclo[3.2.1]octano-3-carbonitrilo (Reg CAS nº 185982-80-3) y el 3-endo-isómero correspondiente (Reg CAS nº 185984-60-5) (véanse los documentos WO-96/37.494, WO-98/25.923), y preparaciones que comprenden extractos vegetales, nematodos, hongos o virus activos como insecticidas.

5

Fungicidas:**[0130]**10 1. *Inhibición de síntesis de ácidos nucleicos*

1.1 benalaxilo, benalaxil-M, bupirimato, quiralaxilo, clozilacon, dimetirimol, etirimol, furalaxilo, himexazol, metalaxil-M, ofurace, oxadixilo, ácido oxolínico

15 2. *Inhibición de mitosis y división celular:*

2.1 benomilo, carbendazim, dietofencarb, fuberidazol, pencicurona, tiofanato-metilo de tiabendazol, zoxamida

3. *Inhibición de la respiración*

20

3.1 CI: diflumentorim

3.2 CII: boscalid, carboxina, fenfuram, flutolanilo, furametpir, mepronilo, oxicarboxina, pentiopirad, tifulzamida

25 3.3 CIII: azoxistrobina, ciazofamida, dimoxistrobina, enestrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, cresoximetilo, metominostrobin, orisastrobina, piraclostrobina, picoxistrobina, trifloxistrobina,

3.4 Desacopladores: dinocap, fluazinam

30 3.5 Inhibición de producción de ATP: acetato de fentina, cloruro de fentina, hidróxido de fentina, siltiofam

4. *Inhibición de AA y biosíntesis de proteínas*

4.1 andoprim, blastidina-S, ciprodinilo, casugamicina, clorhidrato de casugamicina hidratado, mepanipirim,
35 pirimetanilo,

5. *Inhibición de transducción de señal*

5.1 fenpiclonilo, fludioxonilo, quinoxifeno

40

6. *Inhibición de lípidos y síntesis de membranas*

6.1 clozolinato, iprodiona, procimidona, vinclozolina

45 6.2 pirazofos, edifenfos, iprobenfos (IBP), isoprotilano

6.3 tolclofos-metilo, bifenilo

6.4 yodocarb, propamocarb, clorhidrato de propamocarb

50

7. *Inhibición de biosíntesis de ergosterol*

7.1 fenhexamida,

55 7.2 azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol, uniconazol, voriconazol, imazalilo, sulfato de imazalilo, oxpoconazol, fenarimol, flurprimidol, nuarimol, pirifenox, triforina, pefurazoato, procloraz,

triflumizol, viniconazol,

7.3 aldimorf, dodemorf, acetato de dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidina, espiroxamina

5 7.4 naftifina, piributicarb, terbinafina,

8. Inhibición de síntesis de la pared celular

8.1 bentiavalicarb, bialafos, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, polioxinas, polioxorim, validamicina A

10

9. Inhibición de biosíntesis de melanina

9.1 carpropamida, diclocimet, fenoxanilo, ftalida, piroquilon, triciclazol,

15 10. Inductor de defensa del hospedador

10.1 acibenzolar-S-metilo, probenazol, tiadinilo

11. Multisitio

20

11.1 captafol, captano, clorotalonilo, preparaciones de cobre como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina-cobre y mezcla de Burdeos, diclofluanida, ditionón, dodina, base libre de dodina, ferbam, fluorofolpet, folpet, guazatina, acetato de guazatiendo, iminocadina, albesilato de iminocadina, triacetato de iminocadina, man-cobre, mancozeb, maneb, metiram, metiram cinc, propineb, azufre

25

y preparaciones de azufre que incluyen polisulfuro de calcio, tiram, tolilfluanida, zineb, ziram,

12. Desconocidos

12.1 amibromdol, bentiazol, betoxazina, capsimicina, carvona, quinomecionat, cloropicrin, cufraneb, ciflufenamida, cimoxanilo, dazomet, debacarb, diclomezina, diclorofeno, diclorano, difenzoquat, difenzoquat metilsulfato, difenilamina, etaboxam, ferimzona, flumetover, flusulfamida, fosetil-aluminio, fosetil-calcio, fosetil-sodio, fluopicolida, fluoroimida, hexaclorobenceno, sulfato de 8-hidroxiquinolina, irumamicina, metasulfocarb, metrafenona, isotiocianato de metilo, mildiomicina, natamicina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, octilina, oxamocarb, oxifentina, pentaclorofenol y sales, 2-fenilfenol y sales, ácido fosforoso y sus sales, piperalina, propanosin-sodio, proquinazid, pirrolnitrina, quintozeno, tecloftalam, tecnazeno, triazoxida, triclamida, zarilamid y 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metil-bencenosulfonamida, 2-amino-4-metil-N-fenil-5-tiazolecarboxamida, 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoaxazolidin-3-il]piridina, cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo, 3,4,5-tricloro-2,6-piridinadicarbonitrilo, 2-[[[ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil]tio]metil]-alfa-(metoxi-metileno)-bencenoacetato de metilo, 4-cloro-alfa-propinilo-N-[2-[3-metoxi-4-(2-propinilo)fenil]etil]-bencenoacetamida, (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]-butanamida, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1.2.4]triazolo[1.5-a]pirimidina, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-N-[(1R)-1,2,2-trimetilpropil][1,2,4]triazolo[1.5-a]pirimidin-7-amina, 5-cloro-N-[(1R)-1,2-dimetilpropil]-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1.2.4]triazolo[1.5-a]pirimidin-7-amina, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, N-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil-2,4-dicloronicotinamida, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-benzopiranon-4-ona, N-[(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]-2-fenil-acetamida, N-(3-etil-3,5,5-trimetil-ciclohexil)-3-formilamino-2-hidroxi-benzamida, 2-[[[[1-[3(1-fluoro-2-feniletil)oxi]fenil]etiliden]amino]oxi]metil]-alfa-(metoxiimino)-N-metil-alfaE-bencenoacetamida, N-[2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil]-2-(trifluorometil)benzamida, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, ácido 1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil-1H-imidazol-1-carboxílico, ácido O-[1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil]-1H-imidazol-1-carboxílico, 2-(2-[[6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluoropirimidin-4-il]oxi]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida

Bactericidas:

55

[0131] bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, casugamicina, octilina, ácido furancarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomycin, tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

[0132] Los componentes mencionados anteriormente para combinaciones son sustancias activas conocidas, muchas de las cuales se han descrito en Ch.R Worthing, S.B. Walker, The Pesticide Manual, 13ª edición, British Culture Protection Council, Farnham 2003.

5 **[0133]** Las dosis de uso eficaces de los compuestos empleados en la invención pueden variar dentro de límites amplios, especialmente dependiendo de la naturaleza de la plaga que se va a eliminar o del grado, por ejemplo, de cultivos con estas plagas. En general, las composiciones según la invención contienen normalmente de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 95% (en peso) de uno o más ingredientes activos según la invención, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 95% de uno o más vehículos sólidos o líquidos y,
10 opcionalmente, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 50% de uno o más componentes compatibles, tales como agentes tensioactivos o similares.

[0134] En la presente descripción, el término "vehículo" denota un ingrediente orgánico o inorgánico, natural o sintético, con el que el ingrediente activo se combina para facilitar su aplicación, por ejemplo, a la planta, a
15 semillas o al suelo. Por tanto este vehículo es generalmente inerte y debe ser aceptable (por ejemplo, aceptable en términos agronómicos, especialmente para la planta tratada).

[0135] El vehículo puede ser un sólido, por ejemplo, arcillas, silicatos naturales o sintéticos, sílice, resinas, ceras, fertilizantes sólidos (por ejemplo, sales de amonio), minerales naturales pulverizados, como caolines, arcillas,
20 talco, tiza, cuarzo, atapulgita, montmorillonita, bentonita o tierras diatomeas, o minerales sintéticos pulverizados, como sílice, alúmina, o silicatos especialmente silicatos de aluminio o magnesio. Como vehículos sólidos para gránulos son adecuados los siguientes: rocas naturales fraccionadas o trituradas como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita y dolomita; gránulos sintéticos de harinas inorgánicas u orgánicas; gránulos de material orgánico como serrín, virutas de coco, mazorcas de maíz, cáscaras de maíz o tallos de tabaco; harina fósil, fosfato de
25 tricalcio, corcho pulverizado o negro de carbono absorbente; polímeros solubles en agua, resinas, ceras; o fertilizantes sólidos. Dichas composiciones sólidas, si se desea, pueden contener uno o más agentes compatibles de humectación, dispersión, emulsionantes o colorantes que, cuando son sólidos, pueden servir también como diluyentes.

30 **[0136]** El vehículo puede ser también líquido, por ejemplo: agua; alcoholes, en particular butanol o glicol, así como sus éteres o ésteres, en particular acetato de metilglicol; cetonas, en particular acetona, ciclohexanona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o isoforona; fracciones de petróleo tales como hidrocarburos parafínicos o aromáticos, en particular xilenos o alquiinaftalenos; aceites minerales o vegetales; hidrocarburos clorados alifáticos, en particular cloruro de tricloroetano o de metileno; hidrocarburos clorados aromáticos, en particular clorobencenos;
35 disolventes solubles en agua o fuertemente polares como dimetilformamida, sulfoxido de dimetilo o N-metilpirrolidona; gases licuados; o similares o una mezcla de los mismos.

[0137] El agente tensioactivo puede ser un agente emulsionante, un agente dispersante o un agente de humectación del tipo iónico o no iónico o una mezcla de dichos agentes tensioactivos. Entre estos se encuentran,
40 por ejemplo, sales de poliácidos acrílicos, sales de ácidos lignosulfónicos, sales de ácidos fenolsulfónicos o naftalenosulfónicos, policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o ácidos grasos o ésteres grasos o aminas grasas, fenoles sustituidos (en particular alquifenoles o arifenoles), sales de ésteres del ácido sulfosuccínico, derivados de taurina (en particular alquiltauratos), ésteres fosfóricos de alcoholes o de policondensados de óxido de etileno con fenoles, ésteres de ácidos grasos con polioles, o derivados funcionales de
45 sulfato, sulfonato o fosfato de los compuestos anteriores. La presencia de al menos un agente tensioactivo es generalmente esencial cuando el ingrediente activo y/o el vehículo inerte son sólo ligeramente solubles en agua o no son solubles en agua y el agente de vehículo de la composición para su aplicación es agua.

[0138] Las composiciones de la invención pueden contener además otros aditivos como adhesivos o
50 colorantes. En las formulaciones pueden usarse adhesivos tales como carboximetilcelulosa o polímeros naturales o sintéticos en la forma de polvos, gránulos o retículas, como goma arábica, polialcohol vinílico o poliacetato de vinilo, fosfolípidos naturales, como cefalinas o lecitinas, o fosfolípidos sintéticos. Es posible usar colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo: óxidos de hierro, óxidos de titanio o azul de Prusia; colorantes orgánicos como colorantes de alizarina, colorantes azo o colorantes de ftalocianina metálica; o nutrientes traza como sales de hierro,
55 manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno o cinc.

[0139] Para su aplicación agrícola, los compuestos de la invención están por tanto generalmente en la forma de composiciones, que están en diversas formas sólidas o líquidas.

- 5 **[0140]** Las formas sólidas de las composiciones que pueden usarse son polvos de espolvoreo (con un contenido del compuesto de la invención, de hasta el 80%), polvos o gránulos humectables (incluyendo gránulos dispersables en agua), en particular los obtenidos por extrusión, compactación, impregnación de un vehículo granular o granulación a partir de un polvo (estando el contenido del compuesto de la invención, en estos polvos o gránulos humectables entre aproximadamente el 0,5 y aproximadamente el 80%). Pueden usarse composiciones sólidas homogéneas o heterogéneas que contienen uno o más compuestos de la invención, por ejemplo, gránulos, granzas, aglomerados o cápsulas, para tratar agua estancada o corriente durante un periodo de tiempo. Puede conseguirse un efecto similar usando tomas intermitentes de concentrados dispersables en agua tal como se describe en el presente documento.
- 10 **[0141]** Las composiciones líquidas incluyen, por ejemplo, soluciones o suspensiones acuosas o no acuosas (por ejemplo, concentrados emulsionables, emulsiones, materiales fluidos, dispersiones o soluciones) o aerosoles. Las composiciones líquidas incluyen también, en particular, concentrados emulsionables, dispersiones, emulsiones, materiales fluidos, aerosoles, polvos humectables (o polvos para pulverización), materiales fluidos secos o pastas como formas de composiciones que son líquidas o están destinadas a formar composiciones líquidas cuando se aplican, por ejemplo, como pulverizaciones acuosas (incluyendo volumen bajo o ultrabajo) o como nebulizaciones o aerosoles.
- 15 **[0142]** Las composiciones líquidas, por ejemplo, en la forma de concentrados solubles o emulsionables comprenden muy frecuentemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 80% en peso del ingrediente activo, mientras que las emulsiones o soluciones que están listas para su aplicación contienen, en su caso, aproximadamente del 0,01 a aproximadamente el 20% del ingrediente activo. Además el disolvente, los concentrados solubles o emulsionables pueden contener, cuando se requiere, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 50% de aditivos adecuados, como estabilizadores, agentes tensioactivos, agentes de penetración, inhibidores de corrosión, colorantes o adhesivos. A partir de estos concentrados pueden obtenerse emulsiones de cualquier concentración requerida, que son especialmente adecuadas para su aplicación, por ejemplo, a plantas, por dilución con agua. Estas composiciones se incluyen dentro del ámbito de las composiciones que pueden emplearse en la presente invención. Las emulsiones pueden estar en la forma de agua en aceite o aceite en agua y pueden tener una consistencia espesa.
- 20 **[0143]** Las composiciones líquidas de la presente invención pueden usarse, además de en aplicaciones normales de uso agrícola, por ejemplo, para tratar sustratos o sitios infestados o susceptibles de infestación por artrópodos (u otras plagas controladas por los compuestos de la presente invención) incluyendo instalaciones, zonas de almacenamiento o procesamiento interiores o al aire libre, contenedores o equipos o agua estancada o corriente.
- 25 **[0144]** Todas estas dispersiones o emulsiones acuosas o mezclas de pulverización pueden aplicarse, por ejemplo, a cultivos por cualquier medio adecuado, principalmente por pulverización, en tasas que son generalmente del orden de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.200 litros de mezcla de pulverización por hectárea, pero pueden ser superiores o inferiores (por ejemplo, volumen bajo o ultrabajo) dependiendo de la necesidad o de la técnica de aplicación. El compuesto o las composiciones según la invención se aplican convenientemente a la vegetación y en particular a las raíces o las hojas que tiene plagas que deben eliminarse. Otro procedimiento de aplicación de los compuestos o composiciones según la invención es por riego químico, es decir, adición de una formulación que contiene el ingrediente activo en el agua de riego. Este riego puede ser riego por aspersión para pesticidas foliares o puede ser riego en superficie o riego subterráneo para el suelo o para pesticidas sistémicos.
- 30 **[0145]** Las suspensiones concentradas, que pueden aplicarse por pulverización, se preparan de manera que produzcan un producto fluido estable que no se sedimente (pulverización fina) y normalmente contienen de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 75% en peso de ingrediente activo, de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 30% de agentes tensioactivos, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10% de agentes tixotrópicos, de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 30% de aditivos adecuados, como agentes antiespumantes, inhibidores de corrosión, estabilizadores, agentes de penetración, adhesivos y, como vehículo, agua o un líquido orgánico en el que el ingrediente activo es poco soluble o insoluble. Algunos sólidos orgánicos o sales inorgánicas pueden disolverse en el vehículo para ayudar a evitar la sedimentación o como anticongelante para el agua.
- 35 **[0146]** Los polvos humectables (o polvos para pulverización) se preparan normalmente de manera que contienen de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 80% en peso de ingrediente activo, de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 90% de un vehículo sólido, de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 5% de un agente de humectación, de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 10% de un

agente de dispersión y, cuando es necesario, de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 80% de uno o más estabilizadores y/u otros aditivos, como agentes de penetración, adhesivos, agentes antiaglomerantes, colorantes, o similares. Para obtener estos polvos humectables, el ingrediente activo se mezcla detenidamente en una mezcladora adecuada con sustancias adicionales que pueden impregnarse en la carga porosa y se pulveriza usando una muela u otra trituradora adecuada. Se producen así polvos humectables, cuyas capacidades de humectación y de suspensión son ventajosas. Pueden estar suspendidos en agua para producir cualquier concentración deseada y esta suspensión puede emplearse muy ventajosamente en particular para su aplicación a las hojas de las plantas.

[0147] Los "gránulos dispersables en agua (WG)" (gránulos que se dispersan en agua fácilmente) tienen composiciones que son sustancialmente cercanas a las de los polvos humectables. Pueden prepararse por granulación de formulaciones descritas para los polvos humectables, ya sea por vía húmeda (contacto del ingrediente activo finamente dividido con la carga inerte y un poco de agua, por ejemplo, del 1 al 20% en peso, o con una solución acuosa de un agente dispersante o aglutinante, seguido por secado y tamizado), o por vía seca (compactación seguida de pulverización y tamizado). Las tasas y concentraciones de las composiciones formuladas pueden variar según el procedimiento de aplicación o la naturaleza de las composiciones o el uso de las mismas. En términos generales, las composiciones para aplicación al control de plagas de artrópodos o nematodos de las plantas contienen normalmente de aproximadamente el 0,00001% a aproximadamente el 95%, más en particular de aproximadamente el 0,0005% a aproximadamente el 50% en peso de uno o más compuestos de la invención, o de ingredientes activos totales (es decir, los compuestos de la invención, junto con otras sustancias tóxicas para los artrópodos o nematodos de las plantas, sinergistas, elementos traza o estabilizadores). Las composiciones reales empleadas y su tasa de aplicación se seleccionarán de manera que se consiga el efecto o efectos deseados por el agricultor, ganadero, profesional médico o veterinario, operador de control de plagas u otra persona experta en la materia. Las composiciones sólidas o líquidas para su aplicación tópica a animales, madera, productos almacenados o bienes domésticos contienen normalmente de aproximadamente el 0,00005% a aproximadamente el 90%, más en particular de aproximadamente el 0,001% a aproximadamente el 10%, en peso de uno o más compuestos de la invención. Para la administración a animales por vía oral o parenteral, incluyendo vía percutánea, de composiciones sólidas o líquidas, éstas contienen normalmente de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 90% en peso de uno o más compuestos de la invención. Los alimentos con medicación contienen normalmente de aproximadamente el 0,001% a aproximadamente el 3% en peso de uno o más compuestos de la invención. Los concentrados o suplementos para mezcla con alimentos contienen normalmente de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 90%, preferentemente de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 50%, en peso de uno o más compuestos de la invención. Las piedras de sal minerales contienen normalmente de aproximadamente el 0,1% a aproximadamente el 10% en peso de uno o más compuestos de fórmula (I) o sales de los mismos aceptables desde el punto de vista de pesticida.

[0148] Los polvos o las composiciones líquidas para su aplicación a ganado, bienes, instalaciones o zonas al aire libre pueden contener de aproximadamente el 0,0001% a aproximadamente el 15%, más especialmente de aproximadamente el 0,005% a aproximadamente el 2,0%, en peso, de uno o más compuestos de la invención. Las concentraciones adecuadas en aguas tratadas están entre aproximadamente 0,0001 ppm y aproximadamente 20 ppm, más en particular entre aproximadamente 0,001 ppm y aproximadamente 5,0 ppm de uno o más compuestos de la invención, y pueden usarse terapéuticamente en piscifactorías con tiempos de exposición apropiados. Las ceras comestibles pueden contener de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 5%, preferentemente de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 1,0%, en peso, de uno o más compuestos de la invención.

[0149] Cuando se proceda a la administración a vertebrados por vía parenteral, oral o percutánea u otros medios, la dosificación de los compuestos de la invención dependerá de la especie, la edad o el estado de salud del vertebrado y de la naturaleza y el grado de su infestación real o potencial por plagas de artrópodos o helmintos. En general resulta adecuada una única dosis de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 mg, preferentemente de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 20,0 mg, por kg de peso corporal del animal o dosis de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20,0 mg, preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0 mg, por kg de peso corporal del animal al día, para medicación sostenida, por administración oral o parenteral. Mediante el uso de formulaciones o dispositivos de liberación sostenida, la dosis diaria requerida durante un periodo de varios meses puede combinarse y administrarse a los animales en una única ocasión.

[0150] Los siguientes EJEMPLOS 2A a 2M de composición ilustran composiciones para su uso contra artrópodos, especialmente ácaros o insectos, o nematodos de las plantas, que comprenden como ingrediente activo compuestos de la invención, como los descritos en los ejemplos de preparación. Las composiciones descritas en los EJEMPLOS 2A a 2M pueden diluirse cada una para producir una composición pulverizable en concentraciones adecuadas para su uso sobre el terreno. Las descripciones químicas generales de los ingredientes (para los cuales

ES 2 444 016 T3

todos los porcentajes siguientes se expresan en porcentaje en peso), usadas en los EJEMPLOS 2A a 2M de la composición ilustrados a continuación, son las siguientes:

Nombre comercial	Descripción química
Etylan BCP	Condensado de óxido de nonilfenoletileno
Soprophor BSU	Condensado de óxido de tristirilfenoletileno
Arylan CA	Una solución al 70% p/v de dodecibencenosulfonato de calcio
Solvesso 150	Disolvente aromático C ₁₀ ligero
Arylan S	Dodecibencenosulfonato de sodio
Darvan NO ₂	Lignosulfonato de sodio
Celite PF	Vehículo de silicato de magnesio sintético
Sopropon T36	Sales sódicas de poliácidos carboxílicos
Rhodigel 23	Goma de xantano de polisacáridos
Bentone 38	Derivado orgánico de montmorillonita de magnesio
Aerosil	Dióxido de silicio microfino

5 **EJEMPLO 2A**

[0151]

10	Ingrediente activo	7%
	Etylan BCP	10%
	N-metilpirrolidona	83%

[0152] Se prepara un concentrado soluble en agua con la composición siguiente:

15 A una solución de Etylan BCP disuelta en una parte de N-metilpirrolidona se le añade el ingrediente activo calentando y agitando hasta que se disuelva. La solución resultante se prepara hasta completar el volumen con el resto del disolvente.

EJEMPLO 2B

20

[0153] Se prepara un concentrado emulsionable (CE) con la composición siguiente:

25	Ingrediente activo	25% (máx.)
	Soprophor BSU	10%
	Arylan CA	5%
	N-metilpirrolidona	50%
	Solvesso 150	10%

[0154] Los tres primeros componentes se disuelven en N-metilpirrolidona y a continuación a esto se le añade el Solvesso 150 para producir el volumen final.

EJEMPLO 2C

[0155] Se prepara un polvo humectable (PH) con la composición siguiente:

35	Ingrediente activo	40%
	Arylan S	2%
	Darvan NO ₂	5%
	Celite PF	53%

40

[0156] Se mezclan los ingredientes y se pulverizan en una trituradora de martillos hasta lograr un polvo con un tamaño de partícula de menos de 50 micrómetros.

EJEMPLO 2D

45

[0157] Se prepara una formulación fuente en agua con la composición siguiente:

	Ingrediente activo	40,00%
	Etylan BCP	1,00%
	Sopropon T360	0,20%
	Etilenglicol	5,00%
5	Rhodigel 230	0,15%
	Agua	53,65%

[0158] Se mezclan íntimamente los ingredientes y se pulverizan en una trituradora de bolas hasta que se obtiene un tamaño de partícula medio de menos de 3 micrómetros.

10

EJEMPLO 2E

[0159] Se prepara un concentrado de suspensión emulsionable con la composición siguiente:

15	Ingrediente activo	30,0%
	Etylan BCP	10,0%
	Bentone 38	0,5%
	Solvesso 150	59,5%

20 [0160] Se mezclan íntimamente los ingredientes y se pulverizan en una trituradora de bolas hasta que se obtiene un tamaño de partícula medio de menos de 3 micrómetros.

EJEMPLO 2F

25 [0161] Se prepara un gránulo dispersable en agua con la composición siguiente:

	Ingrediente activo	30%
	Darvan No 2	15%
	Arylan S	8%
30	Celite PF	47%

[0162] Se mezclan los ingredientes, se micronizan en una trituradora de energía fluida y a continuación se granulan en un peletizador giratorio por pulverización con agua (hasta el 10%). Los gránulos resultantes se secan en una secadora de lecho fluido para eliminar el exceso de agua.

35

EJEMPLO 2G

[0163] Se prepara un polvo para espolvoreo con la composición siguiente:

40	Ingrediente activo	1 a 10%
	Polvo de talco superfino	99 a 90%

[0164] Se mezclan íntimamente los ingredientes y se pulverizan adicionalmente en la medida necesaria para conseguir un polvo fino. Este polvo puede aplicarse a un lugar de infestación por artrópodos, por ejemplo, vertederos, productos almacenados o bienes domésticos o animales infestados, o en riesgo de infestación, por artrópodos para controlar los artrópodos por ingestión oral. Entre los medios adecuados para distribuir el polvo de espolvoreo en el lugar de infestación por artrópodos se incluyen aventadoras mecánicas, agitadoras manuales o dispositivos de autotratamiento del ganado.

50 **EJEMPLO 2H**

[0165] Se prepara un cebo comestible con la composición siguiente:

55	Ingrediente activo	0,1 a 1,0%
	Harina de trigo	80%
	Melaza	19,9 a 19%

[0166] Se mezclan íntimamente los ingredientes y se conforman según lo requerido en forma de cebo. Este cebo comestible puede distribuirse en un lugar, por ejemplo, instalaciones industriales o domésticas como, por

ejemplo, cocinas, hospitales o almacenes, o zonas al aire libre, infestadas por artrópodos, por ejemplo, hormigas, saltamontes, cucarachas o moscas, para controlar los artrópodos por ingestión oral.

EJEMPLO 2I

5

[0167] Se prepara una formulación de solución con una composición del modo siguiente:

Ingrediente activo	15%
Sulfóxido de dimetilo	85%

10

[0168] Se disuelve el ingrediente activo en sulfóxido de dimetilo mezclando y calentando según se requiera. Esta solución puede aplicarse por vía percutánea mediante aplicación por unción en animales domésticos infestados por artrópodos o, después de esterilización por filtración a través de una membrana de politetrafluoroetileno (tamaño de poro de 0,22 micrómetros), por inyección parenteral, a una tasa de aplicación de 1,2 a 12 ml de solución por 100 kg de peso corporal del animal.

15

EJEMPLO 2J

20

[0169] Se prepara un polvo humectable con la composición siguiente:

Ingrediente activo	50%
Etylan BCP	5%
Aerosil	5%
Celite PF	40%

25

[0170] El Etylan BCP es absorbido en el Aerosil que a continuación se mezcla con los otros ingredientes y se pulverizan en una trituradora de martillos para producir un polvo humectable, que puede diluirse con agua hasta una concentración comprendida entre el 0,001% y el 2% en peso del compuesto activo y se aplica en un lugar de infestación por artrópodos, por ejemplo, larvas de dípteros o nematodos de las plantas, por pulverización, o a animales domésticos infestados, o en riesgo de infección, por artrópodos, por pulverización o goteo, o por administración oral en agua potable, para controlar los artrópodos.

30

EJEMPLO 2K

35

[0171] Se forma una composición de bolo de liberación lenta a partir de gránulos que contienen los siguientes componentes en porcentajes variables (similares a los descritos para las composiciones anteriores) dependiendo de la necesidad:

40

Ingrediente activo	
Agente de densidad	
Agente de liberación lenta	
Aglutinante	

45

[0172] Los ingredientes mezclados íntimamente se forman en gránulos que se comprimen en un bolo con una densidad relativa de 2 o más. Este bolo puede administrarse oralmente a animales domésticos rumiantes para retención dentro del retículo-rumen para producir una liberación lenta continua del compuesto activo durante un periodo de tiempo extendido para controlar la infestación de los animales domésticos rumiantes por artrópodos.

EJEMPLO 2L

50

[0173] Puede prepararse una composición de liberación lenta en la forma de gránulos, granzas, aglomerados o similares con composiciones del modo siguiente:

55

Ingrediente activo	0,5 a 25%
Policloruro de vinilo	75 a 99,5%
Ftalato de dioctilo (plastificante)	

[0174] Se mezclan los componentes y a continuación se conforman en formas adecuadas por extrusión por fusión o moldeado. Estas composiciones son útiles, por ejemplo, para su añadido a aguas estancadas o para la

fabricación en collares o marcas de oreja para su fijación en animales domésticos con el fin de controlar las plagas por liberación lenta.

EJEMPLO 2M

5

[0175] Se prepara un gránulo dispersable en agua con la composición siguiente:

	Ingrediente activo	85%(máx.)
	Polivinilpirrolidona	5%
10	Arcilla de attapulgita	6%
	Laurilsulfato de sodio	2%
	Glicerina	2%

[0176] Los ingredientes se mezclan como una suspensión espesa al 45% con agua y se trituran en húmedo hasta un tamaño de partícula de 4 micrómetros, y a continuación se secan por pulverización para eliminar el agua.

PROCEDIMIENTOS DE USO PESTICIDA

[0177] Se realizaron los siguientes procedimientos de prueba representativos, usando compuestos de la invención, para determinar las actividades insecticidas y parasiticidas del compuesto de la invención.

[0178] PROCEDIMIENTO A: Procedimiento de cribado para probar el carácter sistémico de los compuestos contra *Ctenocephalides felis* (pulga del gato)

25 **[0179]** Se llenó un contenedor de prueba con 10 formas adultas de *Ctenocephalides felis*. Se cerró un cilindro de vidrio en un extremo con parafilm y se colocó en la parte superior del contenedor de prueba. A continuación se pipeteó la solución del compuesto de prueba en sangre bovina y se añadió al cilindro de vidrio. Se mantuvieron las formas adultas de *Ctenocephalides felis* en esta prueba de perro artificial (sangre a 37°C, 40-60% de humedad relativa; *Ctenocephalides felis* a 20-22°C, 40-60% de humedad relativa) y se realizó una valoración 24 y 48 horas después de la aplicación.

[0180] Los números de compuesto 1-1 produjeron un control de al menos el 50% de *Ctenocephalides felis* en una concentración de prueba de 1 ppm.

35 **[0181]** El Ejemplo de producto intermedio 2 de fórmula III produjo un control de al menos el 70% de *Ctenocephalides felis* en una concentración de prueba de 1 ppm.

PROCEDIMIENTO B: Cribado de *Diabrotica undecimpunctata* (crisomela del maíz meridional)

40 **[0182]** Dos días antes de la aplicación, se humedecieron semillas de maíz en agua en condiciones cálidas para producir una rápida germinación. Un día antes de la aplicación, los huevos de *Diabrotica undecimpunctata* se transfirieron a la mitad de un papel de filtro japonés colocado en una placa de Petri de plástico. Posteriormente, se colocó una semilla de maíz germinada en una almohadilla humedecida junto al papel de filtro. Se pipetearon cuidadosamente tres gotas de 200 microlitros de solución del compuesto de prueba en el huevo. El resto de la solución se colocó en el maíz y a continuación se cerró la placa de Petri. Los huevos tratados en la placa de Petri se mantuvieron en una cámara climatizada durante 6 días. Se valoró la eficacia del compuesto (porcentaje de huevos y/o larvas muertos en comparación con un control sin tratar) 6 días después de la aplicación usando un microscopio binocular. El número de compuesto 1-1 produjo un control de al menos el 60% con la concentración a 10 ppm.

50 PROCEDIMIENTO C: Cribado del saltamontes del arroz

[0183] Se mojan las hojas de plantas de arroz durante 5 segundos en una solución acuosa de la preparación formulada que se examinará. Después de que se haya desalojado la solución, se colocan las plantas de arroz en una placa de Petri y se repueblan con aproximadamente 20 larvas (fase L3) de la especie del saltamontes del arroz *Nilaparvata lugens*. La placa de Petri se cierra y a continuación se almacena en una cámara climatizada (16 horas de luz/día, 25°C, 40-60% de humedad atmosférica relativa). Después de 6 días almacenamiento, se determina la mortalidad entre las larvas de saltamontes. El número de compuesto 1-1 produjo un control de al menos el 60% de *Nilaparvata lugens* con la concentración de 10 ppm.

PROCEDIMIENTO D: Procedimiento de cribado para probar la actividad de contacto contra *Rhipicephalus sanguineus* (garrapata marrón del perro)

- 5 **[0184]** Se vertieron en gotas soluciones de los compuestos de prueba en papel de filtro, se secó y se colocó el papel de filtro en tubos de ensayo y se infestó con 20-30 larvas (L1) de *Rhipicephalus sanguineus* y se cerraron los tubos con una pinza. Se mantuvieron los ejemplares de *Rhipicephalus sanguineus* tratados en una cámara climatizada (25°C, 90% HR) y se valoró la eficacia porcentual 24 horas después de la aplicación en comparación con el control sin tratar.
- 10 **[0185]** El compuesto 1-1 proporcionó un control de al menos el 50% con la concentración de prueba a 10 ppm.

PROCEDIMIENTO E: Cribado de *Heliothis virescens*

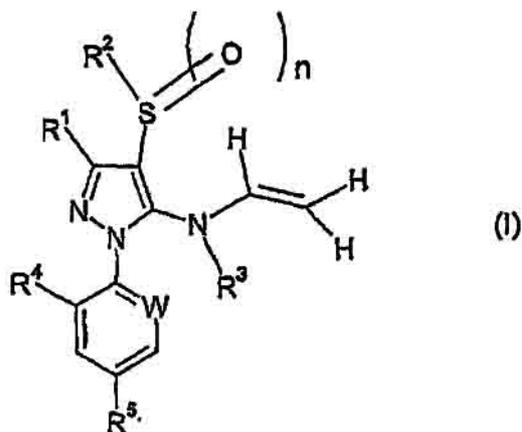
- 15 **[0186]** Se prepara una placa de Petri cuya base está cubierta con papel de filtro y que contiene aproximadamente 5 ml de medio de cultivo. Se humedecen pedazos del papel de filtro con aproximadamente 30 huevos de 24 horas de vida del gusano del tabaco (*Heliothis virescens*) en una solución acuosa de la preparación formulada que va examinarse durante aproximadamente 5 segundos y posteriormente se colocan en la placa de Petri. Se vierten en gotas 200 ml de la solución acuosa sobre el medio de cultivo. Se cierra la placa de Petri y a
- 20 continuación se guarda a aproximadamente 25°C en una cámara climatizada. Después de 6 días de almacenamiento, se determina el efecto de la preparación en los huevos y las larvas que pudieran haber eclosionado a partir de éstos. El número de compuesto 1-1 produjo un control de al menos el 50% del gusano del tabaco con la concentración a 100 ppm.
- 25 PROCEDIMIENTO F: Cribado de trips (*Frankliniella occidentalis*)

- [0187]** Se cortan por la base del tallo plantas de judías verdes y se transfieren a frascos rellenos de agua del grifo. A continuación se mojan las hojas durante 5 segundos en una solución acuosa de la preparación formulada que se va a examinar. Después de que se haya desalojado la solución, se infestan las hojas con 20-30 ejemplares
- 30 de una población mixta de trips de las flores (*Frankliniella occidentalis*) y a continuación se almacena en un armario de ambiente controlado a aproximadamente 25°C. Después de 7 días de almacenamiento, se determina el efecto de la preparación en los trips. El número de compuesto 1-1 produjo un control de al menos el 70% de *Frankliniella occidentalis* a la concentración de 100 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto que es un derivado de 5-(vinilamino)pirazol de fórmula I o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida

5



en el que

10 W es =N-, =CH-, =CR⁶- o =C(NR⁷R⁸)-;

R⁶ es halógeno o haloalquilo,

15 R⁷ y R⁸ son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo, o uno de R⁷ o R⁸ es -CO-R^{7a}, -CO-O-R^{8a}, -SO-R^{7a} o -SO₂R^{7a}, o R⁷ y R⁸ junto con el átomo N fijado forman un anillo heterocíclico de cinco a siete eslabones que contiene opcionalmente un átomo adicional de oxígeno, azufre o nitrógeno en el anillo o R⁷ y R⁸ junto con el átomo N fijado forman un grupo imina -N=CR^{7b}R^{8b} o un grupo iminoéter -N=CR^{7b}(OR^{8b}),

20 R^{7a} y R^{8a} son alquilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo,

R^{7b} es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo, R^{8b} es alquilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo,

25 en los que los grupos R⁷, R⁸, R^{7a}, R^{8a}, R^{7b} y R^{8b} independientemente entre sí están sustituidos opcionalmente por uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxilo, oxo, ciano, nitro, alquilo, alcoxi, alquiltio, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo o por amino, que está sustituido opcionalmente por grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o heteroarilo;

30 R¹ es ciano;

R² es alquilo o cicloalquilo, en el que el grupo R² está sustituido opcionalmente por uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxilo, oxo, alquilo, alcoxi, alquiltio, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo;

35 R³ es alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo, heterociclilalquilo, -CO-O-R⁹, -CO-R¹⁰, -SOR¹¹, -SO₂-R¹²;

R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son alquilo, haloalquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo, en los que los grupos R³, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² están sustituidos opcionalmente por uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxilo, oxo, alquilo, alcoxi, alquiltio, cicloalquilo, arilo, heterociclilo o aralquilo,

40

R⁴ es halógeno o -NR¹³R¹⁴,

R¹³ y R¹⁴ son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo,

aralquilo o heterociclilalquilo o R^{13} y

R^{14} junto con el átomo N fijado forman un anillo heterocíclico de cinco a siete eslabones que contiene opcionalmente un átomo adicional de oxígeno, azufre o nitrógeno en el anillo, en los que los grupos R^{18} y R^{14} están sustituidos 5 opcionalmente por uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxilo, oxo, alquilo, alcoxi, alquilio, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo; R^5 es haloalquilo, haloalcoxi o halógeno; y

n es un número entero seleccionado entre 0, 1 ó 2.

10 2. Un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida, en el que W es =N-, =CR⁶- o =C(NH₂)-, de forma muy preferida =N-, y =CCl-.

3. Un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida, en el que R^6 es cloro o flúor.

15

4. Un compuesto de fórmula 1 según la reivindicación 1 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida, en el que R^2 es alquilo o haloalquilo.

5. Un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida, en el que R^3 es -COO-(C₁-C₆)-alquilo, -CO-O-(C₁-C₆)-haloalquilo, -CO-O-(C₃-C₆)-alquenoilo, -CO-O-(C₂-C₆)-alquinilo, -CO-O-(CH₂)_m-R²¹, -(CH₂)_q-R²¹, -CO-R²², -(CH₂)_q-R²³ o -SO₂R²⁴; o (C₁-C₆)-alquilo, (C₂-C₆)-alquenoilo, (C₂-C₆)-alquinilo o -CO-(C₁-C₆)-alquilo, en el que los 4 grupos mencionados en último lugar son no sustituidos o están sustituidos por uno o más radicales R²⁵; o (C₃-C₆)-cicloalquilo no sustituido o sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, (C₁-C₆)-alquilo y (C₁-C₆)-haloalquilo,

25

R²¹ es fenilo no sustituido o sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-haloalquilo, (C₁-C₆)-alcoxi, (C₁-C₆)-haloalcoxi, -CN, -NO₂, -OH, -S(O)_pR²⁶ y -NR²⁷R²⁸,

30 R²² es hidrógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₃-C₆)-cicloalquilo, (C₃-C₆)-cicloalquil-(C₁-C₄)-alquilo, -(CH₂)_q-R²¹ o -(CH₂)_q-R²³, en los que los grupos (C₁-C₆)-alquilo, (C₃-C₆)-cicloalquilo o (C₃-C₆)-cicloalquil-(C₁-C₄)-alquilo están sustituidos opcionalmente por uno o más radicales R²⁵,

35 R²³ es heterociclilo no sustituido o sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, (C₁-C₄)-alquilo, (C₁-C₄)-haloalquilo, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-haloalcoxi, -NO₂, -CN, -CO-O-(C₁-C₆)-alquilo, -S(O)_p-R²⁵, -OH y oxo,

40 R²⁴ es (C₃-C₆)-cicloalquilo, (C₂-C₆)-alquenoilo, (C₂-C₆)-haloalquenoilo, (C₂-C₆)-alquinilo, (C₂-C₆)-haloalquinilo, -(CH₂)_q-R²¹ o -(CH₂)_q-R²³, o R²⁴ es (C₁-C₆)-alquilo no sustituido o sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en R²⁹,

45 R²⁵ y R²⁹ independientemente entre sí son halógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-alcoxi, (C₁-C₆)-haloalcoxi, (C₃-C₆)-alquenoilo, (C₃-C₆)-haloalquenoilo, (C₃-C₆)-alquinilo, (C₃-C₆)-haloalquinilo, (C₃-C₇)-cicloalquilo, -S(O)_p-R³⁰, -CN, -NO₂, -OH, -CO-R²⁵, -NR²²R²⁷, -NR²²-COR²², -NR²²-SO₂-R³⁰, -CO-NR²²R²⁷, -SO₂-NR²²R²⁷, -O-(CH₂)_q-R²¹, -O-(CH₂)_q-R²³, -O-NR²²R³¹ o -CO-O-R²⁶

R²⁶ es (C₁-C₆)-alquilo o (C₁-C₆)-haloalquilo,

50 R²⁷ y R²⁸ son independientemente entre sí hidrógeno, (C₁-C₅)-haloalquilo, (C₃-C₆)-alquenoilo, (C₃-C₆)-haloalquenoilo, (C₃-C₆)-alquinilo, (C₃-C₆)-cicloalquilo, (C₃-C₆)-cicloalquilo -(C₁-C₆)-alquilo o (C₁-C₆)-alquilo sustituido opcionalmente por uno o más de R²⁹, o

55 R²⁷ y R²⁸ junto con el átomo N fijado forman un anillo insaturado o saturado de cinco o seis eslabones que contiene opcionalmente un heteroátomo adicional en el anillo que se selecciona entre O, S y N, siendo el anillo no sustituido o estando sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-haloalquilo, (C₁-C₆)-alcoxi, (C₁-C₆)-alquilio y oxo,

R³⁰ es (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-haloalquilo, (C₃-C₆)-alquenoilo, (C₃-C₆)-haloalquenoilo, (C₃-C₆)-alquinilo, (C₃-C₆)-cicloalquilo o -(CH₂)_q-R²¹,

R^{31} es (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-haloalquilo, (C₃-C₆)-cloalquilo, (C₃-C₆)-cicloalquil-(C₁-C₄)-alquilo, -(CH₂)_q-R²¹ o -(CH₂)_q-R²³;

5 m y q independientemente entre sí son 0 ó 1,

n y p independientemente entre sí son 0, 1 ó 2, y

10 cada heterociclilo en los radicales mencionados anteriormente es independientemente un radical heterocíclico que tiene de 3 a 7 átomos de anillo y 1, 2 ó 3 heteroátomos en el anillo seleccionados entre el grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre.

6. Un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida, en el que R⁴ es -NR¹³R¹⁴, flúor o bromo y muy preferentemente cloro.

15

7. Un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida, en el que R⁵ es -CF₃ o -OCF₃, preferentemente -CF₃.

8. Un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida, en el que R⁷ es hidrógeno, (C₁-C₃)-alquilo o (C₁-C₃)-haloalquilo y R⁶ es (C₁-C₃)-haloalquilo o (C₁-C₃)-alquilo sustituido opcionalmente por uno o más de R²⁵ según se define en la reivindicación 5.

9. Un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida, en el que

25

R¹ es CN;

R² es (C₁-C₃)-alquilo o (C₁-C₃)-haloalquilo,

30 W es =N-, =C(halógeno)-, =CH-, o =C(NR⁷R⁶)-,

35 R³ es -CO-O-(C₁-C₆)-alquilo, -CO-O-(C₁-C₆)-haloalquilo, -CO-O-(C₃-C₆)-alquenoilo, -CO-O-(C₂-C₆)-alquinoilo, -COO-(CH₂)_m-R²¹, -(CH₂)_q-R²¹, -CO-R²², -(CH₂)_q-R²³ o -SO₂-R²⁴. en el que R²¹, R²², R²³ y R²⁴ son según se define en la reivindicación 6 o R³ es (C₁-C₆)-alquilo, (C₂-C₆)-alquenoilo, (C₂-C₆)-alquinoilo o -CO-(C₁-C₆)-alquilo, en el que los 4 grupos mencionados en último lugar son no sustituidos o están sustituidos por uno o más radicales R²⁵ según se define en la reivindicación 6, o R³ es (C₃-C₆)-cicloalquilo no sustituido o sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, (C₁-C₈)-alquilo y (C₁-C₆)-haloalquilo,

40 R⁴ es halógeno,

R⁵ es -CF₃ o -O-CF₃;

R⁷ es hidrógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-haloalquilo, (C₂-C₆)-alquenoilo, (C₂-C₆)-alquinoilo o -(CH₂)_q-R²¹,

45 R⁸ es (C₁-C₄)-haloalquilo o (C₁-C₄)-alquilo que está sustituido opcionalmente por uno o más de R²⁵ según se define en la reivindicación 6, o R⁷ y R⁸ junto con el átomo N fijado forman un anillo insaturado o saturado de cinco a siete eslabones que contiene opcionalmente un heteroátomo adicional en el anillo que se selecciona entre O, S y N, siendo el anillo no sustituido o estando sustituido por uno o más radicales seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-haloalquilo, (C₁-C₆)-alcoxi y oxo.

50

10. Un compuesto de fórmula I según la reivindicación 5 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida, en el que

R¹ es -CN,

55

R² es (C₁-C₃)-haloalquilo,

W es =C(halógeno)-,

R³ es (C₁-C₆)-alquilo sustituido opcionalmente por uno o más radicales R²⁵,

R⁴ es halógeno o -NR¹³R¹⁴,

5 R⁵ es -CF₃,

R¹³ es hidrógeno o (C₁-C₃)-alquilo, y

R¹⁴ es (C₁-C₃)-haloalquilo o (C₁-C₃)-alquilo sustituido opcionalmente por uno o más de R²⁵.

10

11. Un compuesto de fórmula I según la reivindicación 10 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida, en el que

R¹ es -CN,

15

R² es -CF₃,

W es =C(Cl)-,

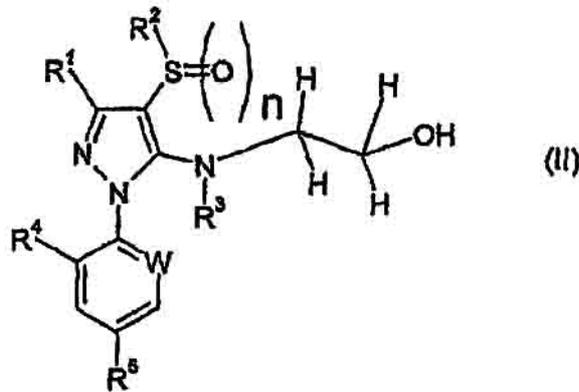
20 R³ es metilo,

R⁴ es -Cl, y

R⁵ es -CF₃.

25

12. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 que comprende la reacción de un compuesto de fórmula II:



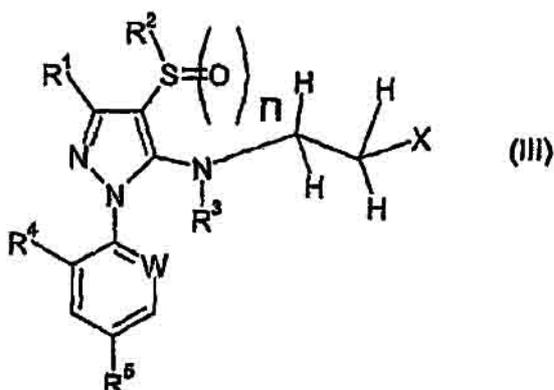
30

en el que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, W y el índice n son según se define en la reivindicación 1 con óxido de cromo/piridina en un disolvente halogenado.

13. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 que

35

comprende la reacción de un compuesto de fórmula III con una base orgánica o inorgánica en un disolvente orgánico aprótico



en el que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , W y el índice n son según se define en la reivindicación 1 y en el que X es un grupo saliente, preferentemente halógeno, mesilato o tosilato.

5

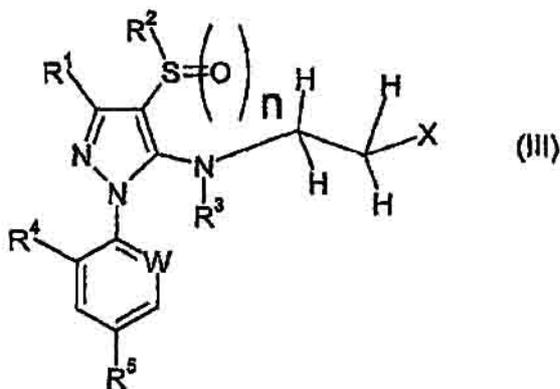
14. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1, en el que R^1 es $-CS-NH_2$ y R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , W y el índice n son según se define en la reivindicación 1 que comprende la reacción de un compuesto de fórmula I en el que R^1 es $-CN$ con un bis-(trialquilsilil)-sulfuro, preferentemente bis-(trimetilsilil)-sulfuro, en presencia de una base.

10

15. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1, en el que R^1 es $-CN$, R^2 , R^3 , R^4 , R^6 y W son según se define en la reivindicación 1 y el índice n es 1 ó 2 que comprende la reacción de un compuesto de fórmula I en el que R^1 es $-CN$, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y W son según se define en la reivindicación 1 y el índice n es 0 ó 1 con un agente de oxidación

15

16. Un compuesto de fórmula III



20 en el que

W es $=N-$, $=CH-$, $=CR^6-$ o $=C(NR^7R^8)-$;

R^6 es halógeno,

25

R^7 y R^8 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterociclilalquilo, o uno de R^7 o R^8 es $-CO-R^{7a}$, $-CO-O-R^{8a}$, $-SO-R^{7a}$ o $-SO_2R^{7a}$, o R^7 y R^8 junto con el átomo N fijado forman un anillo heterocíclico de cinco a siete eslabones que contiene opcionalmente un átomo adicional de oxígeno, azufre o nitrógeno en el anillo

30

o R^7 y R^8 junto con el átomo N fijado forman un grupo imina $-N=CR^{7b}R^{8b}$ o un grupo iminoéter $-N=CR^{7b}(OR^{6b})$,

R^{7a} y R^{8a} son alquilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterocicilalquilo,

R^{7b} es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterocicilalquilo, R^{8b} es alquilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterocicilalquilo;

5 en los que los grupos R^7 , R^8 , R^{7a} , R^{8a} , R^{7b} y R^{8b} independientemente entre sí están sustituidos opcionalmente por uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxilo, oxo, ciano, nitro, alquilo, alcoxi, alquiltio, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterocicilalquilo o por amino, que está sustituido opcionalmente por grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o heteroarilo;

10 R^1 es ciano;

R^2 es alquilo o cicloalquilo, en el que el grupo R^2 está sustituido opcionalmente por uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxilo, oxo, alquilo, alcoxi, alquiltio, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterocicilalquilo;

15 R^3 es alquilo, alquenilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo, heterocicilalquilo,

en el que el grupo R^3 está sustituido opcionalmente por uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxilo, oxo, alquilo, alcoxi, alquiltio, cicloalquilo, arilo, heterociclilo o aralquilo,

20 R^4 es halógeno o $-NR^{13}R^{14}$,

R^{13} y R^{14} son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterocicilalquilo o R^{13} y

25 R^{14} junto con el átomo N fijado forman un anillo heterocíclico de cinco a siete eslabones que contiene opcionalmente un átomo adicional de oxígeno, azufre o nitrógeno en el anillo, en los que los grupos R^{13} y R^{14} están sustituidos opcionalmente por uno o más átomos de halógeno, grupos hidroxilo, oxo, alquilo, alcoxi, alquiltio, cicloalquilo, arilo, heterociclilo, aralquilo o heterocicilalquilo;

30 R^5 es haloalquilo, haloalcoxi o halógeno;

X es un átomo de halógeno, y

35 n es un número entero seleccionado entre 0, 1 ó 2,

o una sal de los mismos aceptable desde el punto de vista de pesticida.

40 17. Un compuesto de fórmula III o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida según la reivindicación 16, en el que

R^1 es -CN,

45 R^2 y R^5 son cada uno $-CF_3$,

R^4 es -Cl, y

X es bromo o yodo.

50 18. Un compuesto de fórmula III o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida según la reivindicación 16, en el que X es yodo.

55 19. Una composición pesticida que comprende como ingrediente activo al menos un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida.

20. Una composición pesticida según la reivindicación 19 que comprende diluyentes y/o vehículos y/o agentes tensioactivos que son compatibles con dicho ingrediente activo.

21. Una composición pesticida según la reivindicación 19 que es un medicamento veterinario y que está

adaptada para administración oral.

22. Una composición pesticida que comprende como ingrediente activo al menos un compuesto de fórmula III según la reivindicación 16 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida.
- 5 23. Una composición pesticida según la reivindicación 22 que comprende diluyentes y/o vehículos y/o agentes tensioactivos que son compatibles con dicho ingrediente activo.
24. Una composición pesticida según la reivindicación 23 que es un medicamento veterinario y que está adaptada para administración oral.
- 10 25. Uso de un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida en la preparación de un medicamento para el control de numerosos artrópodos, especialmente insectos o ácaros, o de nematodos de las plantas.
- 15 26. Uso de un compuesto de fórmula III según la reivindicación 16 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida en la preparación de un medicamento para el control de numerosos artrópodos, especialmente insectos o ácaros, o de nematodos de las plantas.
- 20 27. Uso de un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida para la preparación de un agente de control de plagas, preferentemente de un insecticida y/o miticida.
28. Uso de un compuesto de fórmula III según la reivindicación 16 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida para la preparación de un agente de control de plagas, preferentemente de un insecticida y/o miticida.
- 25 29. Uso de un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o de una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida para la protección de plantas transgénicas contra plagas.
- 30 30. Uso de un compuesto de fórmula III según la reivindicación 16 o de una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida para la protección de plantas transgénicas contra plagas.
31. Uso de un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1 o de una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida en la preparación de un medicamento para el control de artrópodos y/o helmintos en vertebrados, preferentemente animales domésticos.
- 35 32. Uso de un compuesto de fórmula III según la reivindicación 16 o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida en la preparación de un medicamento para el control de artrópodos y/o helmintos en vertebrados, preferentemente animales domésticos.
- 40 33. Un procedimiento para controlar plagas en un lugar que comprende la aplicación en éste de una cantidad eficaz de un compuesto de fórmula I y/o de fórmula III o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y 16 a 18, en el que el lugar se selecciona entre la plaga en sí, el suelo, un cultivo, lugares de crecimiento de cultivos, una semilla, un producto almacenado, bienes domésticos, una propiedad o un área del entorno general.
- 45 34. Un compuesto de fórmula I según la reivindicación 1, o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida, para su uso en el control de artrópodos y/o helmintos en vertebrados.
- 50 35. Un compuesto de fórmula III según la reivindicación 16, o una sal del mismo aceptable desde el punto de vista de pesticida, para su uso en el control de artrópodos y/o helmintos en vertebrados.