(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 595 246**

(51) Int. Cl.:

A01N 43/713 (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01)
C07D 403/06 (2006.01)
A61K 31/4439 (2006.01)
A61P 33/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2011** **PCT/EP2011/051665**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2011** **WO11098408**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2011** **E 11701840 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016** **EP 2533641**

(54) Título: **Derivados de ácido antranílico sustituidos con hidrazina**

(30) Prioridad:

09.02.2010 US 302651 P
09.02.2010 EP 10153013

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.12.2016

(73) Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

FISCHER, RÜDIGER;
WROBLOWSKY, HEINZ-JUERGEN;
GESING, ERNST RUDOLF;
GRONDAL, CHRISTOPH;
HENSE, ACHIM y
VOERSTE, ARND

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 595 246 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 ácido antranílico sustituidos con hidrazina

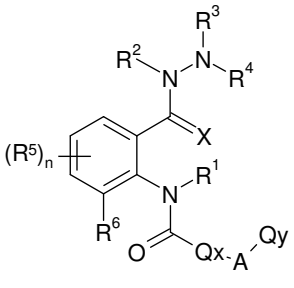
La presente invención se refiere a nuevos derivados de ácido antranílico sustituidos con hidrazina, a su aplicación como insecticidas y acaricidas para combatir plagas animales, también en combinación con otros agentes para reforzar su actividad, y a varios procedimientos para su preparación.

En la literatura ya se han descrito derivados de ácido antranílico con propiedades insecticidas, como, por ejemplo, en los documentos WO01/70671, WO03/015519, WO03/016284, WO03/015518, WO03/024222, WO03/016282, WO03/016283, WO03/062226, WO03/027099, WO04/027042, WO04/033468, WO2004/046129, WO2004/067528, WO2005/118552, WO2005/077934, WO2005/085234, WO2006/023783, WO2006/000336, WO2006/040113, WO2006/111341, WO2007/006670, WO2007/024833, WO2007/020877, WO2007/144100, WO2007/043677, WO2008/126889, WO2008/126890, WO2008/126933.

Sin embargo, en su aplicación, los principios activos ya conocidos según los documentos mencionados anteriormente presentan desventajas en algunos aspectos, puesto que presentan un estrecho espectro de aplicación o no tienen una actividad insecticida o acaricida satisfactoria.

Se han encontrado ahora nuevos derivados de ácido antranílico sustituidos con hidrazina que presentan ventajas sobre los compuestos ya conocidos, pudiendo mencionarse como ejemplos, por ejemplo, mejores propiedades biológicas o ecológicas, procedimientos de aplicación más amplios, una mejor actividad insecticida, acaricida, y también alta compatibilidad con las plantas de cultivo. Los derivados de ácido antranílico sustituidos con hidrazina pueden usarse en combinación con otros agentes para potenciar la actividad, en particular contra insectos que son difíciles de combatir.

Conforme a esto, un objetivo de la presente invención son nuevos derivados de ácido antranílico sustituidos con hidrazina de la fórmula (I)



(I).

Los compuestos según la invención se definen mediante la fórmula (I). Preferentemente, de modo particularmente preferente y muy particularmente son compuestos de la fórmula (I) en la que

R^1 representa hidrógeno

R^2, R^3 de forma independiente entre sí representan hidrógeno, metilo, etilo, iso-propilo, terc-butilo

R^4 representa -C(=O)-R^8, -C(=O)-OR^9,

R^5 representa hidrógeno, metilo, trifluorometilo, ciano, flúor, cloro, bromo, yodo o trifluorometoxi,

R^5 representa preferentemente cloro, flúor o bromo,

R^5 representa también preferentemente yodo o ciano,

dos restos adyacentes R^5 representan $-(CH=CH-)_2-$

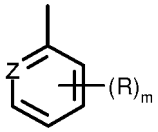
n representa 1 o 2

n representa preferentemente 2

X representa O,

R^6 representa metilo o cloro,

Q_X representa pirazol, tal como se define en la reivindicación 1, que puede estar monosustituido con el grupo

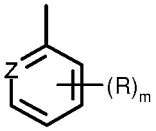


,

pudiendo tener Z, R y m los significados indicados generales o los significados indicados como preferentes y particularmente preferentes.

A representa CH_2, $CH(CH_3)$ o $–CH_2-O-$,

R^7 representa el resto



R representa independientemente uno de otro flúor, cloro o bromo,

R representa preferentemente cloro,

m representa 1,

Z representa N, CCl o CH,

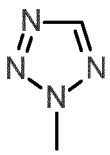
R^8 representa hidrógeno, representa metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo dado el caso sustituidos de forma única o múltiple, igual o distinta, pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de halógeno, ciano, fenilo o piridilo, estando el fenilo o el piridilo dado el caso sustituido una o más veces, de forma igual o distinta, con hidrógeno, trifluorometilo, ciano, flúor, cloro, bromo o trifluorometoxi,

R^8 representa además fenilo, piridilo o representa un heterociclo saturado de 3 a 6 miembros, que contiene 1-2 heteroátomos de la serie N, S y O, estando el anillo de fenilo o de piridilo dado el caso sustituido una o más veces, de forma igual o distinta, y pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de hidrógeno, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6, halógeno o ciano,

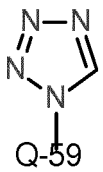
R^9 representa metilo, etilo, isopropilo o terc-butilo dado el caso sustituidos de forma única o múltiple, igual o distinta, pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de halógeno, ciano, fenilo o piridilo, estando el fenilo o el piridilo dado el caso sustituido una o más veces, de forma igual o distinta, con trifluorometilo, ciano, flúor, cloro, o trifluorometoxi,

R^9 representa además fenilo, piridilo o representa un heterociclo saturado de 3 a 6 miembros, que contiene 1-2 heteroátomos de la serie N, S y O, estando el anillo de fenilo o de piridilo o el heteroarilo dado el caso sustituido una o más veces con sustituyentes iguales o distintos, y pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de hidrógeno, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6, halógeno o ciano,

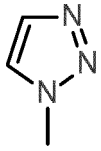
Q_Y representa un anillo heteroaromático sustituido de forma única o múltiple, igual o distinta, de la serie Q-58, Q-59, Q-62, Q-63, pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de metilo, etilo, ciclopropilo, terc-butilo, cloro, flúor, yodo, bromo, ciano, nitro, difluorometilo, pentafluoroetilo, n-heptafluoropropilo o isoheptafluoropropilo o pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de fenilo o un anillo heteroaromático de 5 o 6 miembros, pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de metilo, etilo, ciclopropilo, terc-butilo, cloro, flúor, yodo, bromo, ciano, nitro, difluorometilo, trifluorometilo, pentafluoroetilo, n-heptafluoropropilo e isoheptafluoropropilo,



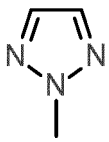
Q-58



Q-59



Q-62



Q-63

Los compuestos de la fórmula general (I) comprenden además N-óxidos y sales.

Los compuestos de la fórmula (I) pueden, dado el caso, estar presentes en diferentes formas polimórficas o en forma de una mezcla de diferentes formas polimórficas. Tanto los polimorfos puros como también las mezclas polimorfas son objeto de la invención y se pueden usar según la invención.

Los compuestos de la fórmula (I) opcionalmente incluyen diastereómeros o enantiómeros.

Las definiciones y explicaciones generales de restos citadas con anterioridad o las citadas en los intervalos de preferencia pueden combinarse de forma discrecional entre sí, es decir, también entre los respectivos intervalos e intervalos de preferencia. Tienen validez para los productos finales y también para los precursores e intermedios correspondientes.

Según la invención son preferentes los compuestos de la fórmula (I) en la que existe una combinación de las definiciones citadas con anterioridad como preferentes (preferentemente).

Según la invención son particularmente preferentes los compuestos de la fórmula (I) en la que existe una combinación de las definiciones citadas con anterioridad como particularmente preferentes.

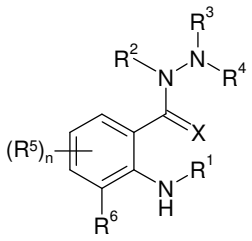
Según la invención son muy particularmente preferentes los compuestos de la fórmula (I) en la que existe una combinación de las definiciones citadas con anterioridad como muy particularmente preferentes.

Los compuestos de la fórmula (I) pueden estar presentes, en particular, en forma de diferentes regioisómeros. Por ejemplo, en forma de mezclas de compuestos con la definición Q-62 o Q-63, o en forma de mezclas de Q-58 y 59. Por tanto, según la invención están comprendidas también mezclas de compuestos de la fórmula (I) en la que Q_Y tiene los significados Q-62 y Q-63, así como Q-58 y Q-59, y los compuestos pueden estar presentes en diferentes relaciones de mezcla. A este respecto son preferentes las relaciones de mezcla de los compuestos de la fórmula (I) en la que el resto Q_Y representa Q-62 o representa Q-58 con respecto a los compuestos de la fórmula (I) en la que el resto Q_Y representa Q-63 o representa Q-59, de 60:40 a 99:1, de modo particularmente preferente de 70:30 a 97:3, de modo muy particularmente preferente de 80:20 a 95:5. Son particularmente preferentes las relaciones de mezcla siguientes para un compuesto de la fórmula (I) en la que Q_Y tiene el significado Q-62 o Q-58 con respecto al compuesto de la fórmula (I) en la que Q_Y tiene el significado Q-63 o Q-59: 80:20; 81:19; 82:18; 83:17; 84:16; 85:15, 86:14; 87:13; 88:12; 89:11; 90:10, 91:9; 92:8; 93:7; 96:6; 95:5.

Procedimientos de preparación

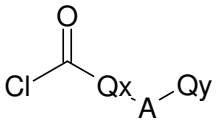
Los compuestos de la fórmula general (I) se pueden obtener mediante procedimientos en los que

(A) anilinas de la fórmula (II)



(II),

en la que R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X y n tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar, por ejemplo, con cloruros de ácido carboxílico de la fórmula (III)



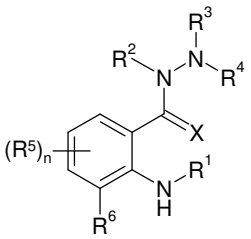
(III),

en la que

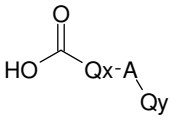
Qx, A y Qy tienen los significados indicados anteriormente,

en presencia de un agente de unión a ácido; o

(B) anilinas de la fórmula (II)



en la que R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X y n tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar, por ejemplo, con un ácido carboxílico de la fórmula (IV)



(IV)

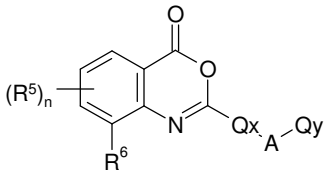
en la que

Qx, A y Qy tienen los significados indicados anteriormente,

en presencia de un agente de condensación o

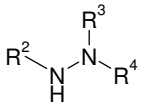
(C)

por ejemplo benzoxacinonas de la fórmula (V)



(V)

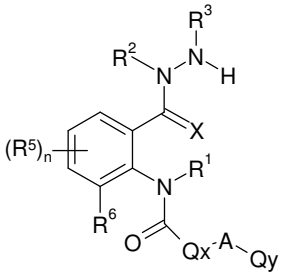
en la que R^5, R^6, Qx, A, Qy y n tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar con una hidrazina de la fórmula (VI)



(VI)

en la que R^2, R^3 y R^4 tienen los significados indicados anteriormente, en presencia de un diluyente; o

(D) hidrazidas de ácido antranílico de la fórmula (VII)

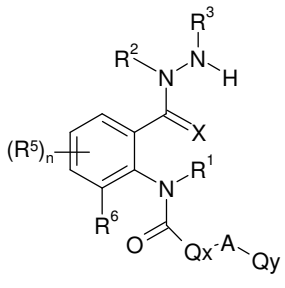


(VII)

en la que R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, X, n, Qx, A y Qy tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar con una unidad Y-R^4, en la que R^4 tiene el significado indicado anteriormente e Y representa un grupo saliente adecuado tal como halógeno o alcoxi;

o

(E) hidrazidas de ácido antranílico de la fórmula (VII)



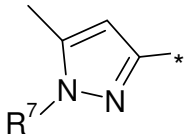
(VII)

en la que R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, X, n, Qx, A y Qy tienen los significados indicados anteriormente, se hacen reaccionar con un anhídrido de ácido de la fórmula general $(C(=O)\text{-}R^8)_2O$ o $(C(=O)\text{-}OR^9)_2O$ o con un isocianato de la fórmula $O=C=NR^{11}R^{12}$,

en las que R^8, R^9, R^{11} y R^{12} tienen los significados indicados anteriormente,

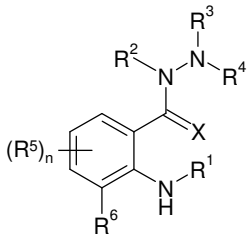
para dar compuestos de la fórmula (I) de la invención.

En particular, compuestos de la fórmula general (I) en la que Qx representa



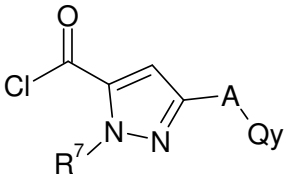
en la que * marca el enlace a A, se pueden obtener haciendo reaccionar

(A-1) anilinas de la fórmula (II)



(II),

en la que R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X y n tienen los significados indicados anteriormente, por ejemplo, con cloruros de ácido carboxílico de la fórmula (III-1)

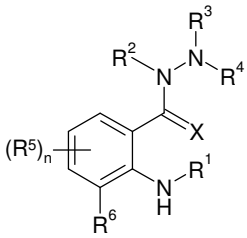


(III-1)

en la que R^7, A y Qy tienen los significados indicados anteriormente,

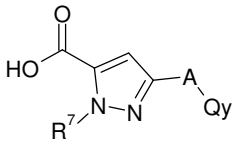
en presencia de un agente de unión a ácido; o

(B-1) anilinas de la fórmula (II)



(II),

en la que R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X y n tienen los significados indicados anteriormente, por ejemplo, con un ácido carboxílico de la fórmula (IV-1)

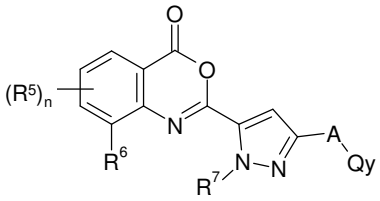


(IV-1)

en la que R^7, A y Qy tienen los significados indicados anteriormente,

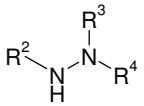
en presencia de un agente de condensación; o

(C-1) para la síntesis de antranilimidas de la fórmula (I) en la que R^1 representa hidrógeno, haciendo reaccionar benzoxazinonas de la fórmula (V-1)



(V-1)

en la que R^5, R^6, R^7, A, Qy y n tienen los significados indicados anteriormente, con una hidrazina de la fórmula (VI)

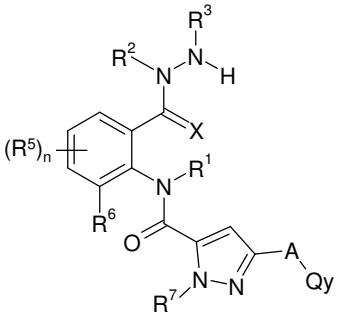


(VI)

en la que R^2, R^3 y R^4 tienen los significados indicados anteriormente,

en presencia de un diluyente; o

(D) haciendo reaccionar hidrazidas de ácido antranílico de la fórmula (VII-1)

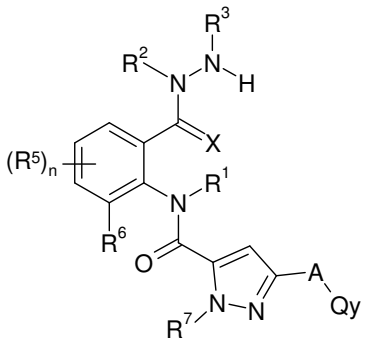


(VII-1)

con una unidad Y-R^4, en la que R^4 tiene el significado indicado anteriormente e Y representa un grupo saliente adecuado tal como halógeno o alcoxi,

o

(E) haciendo reaccionar hidrazidas de ácido antranílico de la fórmula (VII-1)



(VII-1)

en la que R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, X, n, A y Qy tienen los significados indicados anteriormente, con un anhídrido de ácido de la fórmula general $(C(=O)\text{-}R^8)_2O$ o $(C(=O)\text{-}OR^9)_2O$,

o con un isocianato de la fórmula $O=C=NR^{11}R^{12}$,

en las que R^8, R^9, R^{11} y R^{12} tienen los significados indicados anteriormente,

para dar compuestos de la fórmula (I) según la invención.

Los principios activos según la invención, en combinación con una buena tolerancia por las plantas y una toxicidad favorable para animales de sangre caliente y por ser bien tolerados por el medio ambiente, son adecuados para proteger plantas y órganos de plantas, para aumentar el rendimiento de las cosechas, para mejorar la calidad del producto cosechado y para combatir plagas animales, en particular insectos, arácnidos, helmintos, nematodos y moluscos que se encuentran en agricultura, en horticultura, en la cría de animales, en bosques, en jardines e instalaciones de recreo, en la protección de productos almacenados y de materiales y en el sector de la higiene. Estos se pueden usar preferentemente como agentes de protección de plantas. Son activos contra especies normalmente sensibles y resistentes y contra todas o contra todas y algunas fases del desarrollo. Las plagas mencionadas anteriormente incluyen:

Del orden de los anopluros (Phthiraptera), por ejemplo, Damalinia spp., Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Trichodectes spp..

De la clase de los arácnidos, por ejemplo, Acarus spp., Aceria sheldoni, Aculops spp., Aculus spp., Amblyomma spp., Amphitetranychus viennensis, Argas spp., Boophilus spp., Brevipalpus spp., Bryobia praetiosa, Chorioptes spp., Dermanyssus gallinae, Eotetranychus spp., Epitrimerus pyri, Eutetranychus spp., Eriophyes spp., Halotydeus destructor, Hemitarsonemus spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Latrodectus mactans, Metatetranychus spp., Nuphersa spp., Oligonychus spp., Ornithodoros spp., Panonychus spp., Phyllocoptruta oleivora, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes spp., Rhipicephalus spp., Rhizoglyphus spp., Sarcoptes spp., Scorpio maurus, Stenotarsonemus spp., Tarsonemus spp., Tetranychus spp., Vasates lycopersici.

De la clase de los bivalvos, por ejemplo, Dreissena spp.

Del orden de los quilópodos, por ejemplo, Geophilus spp., Scutigera spp.

Del orden de los coleópteros, por ejemplo, Acalymma vittatum, Acanthoscelides obtectus, Adoretus spp., Agelastica alni, Agriotes spp., Amphimallon solstitialis, Anobium punctatum, Anoplophora spp., Anthonomus spp., Anthrenus spp., Apion spp., Apogonia spp., Atomaria spp., Attagenus spp., Bruchidius obtectus, Bruchus spp., Cassida spp., Cerotoma trifurcata, Ceutorrhynchus spp., Chaetocnema spp., Cleonus mendicus, Conoderus spp., Cosmopolites spp., Costelytra zealandica, Ctenicera spp., Curculio spp., Cryptorhynchus lapathi, Cylindrocopturus spp., Dermestes spp., Diabrotica spp., Dichocrocis spp., Diloboderus spp., Epilachna spp., Epitrix spp., Faustinus spp., Gibbium psylloides, Hellula undalis, Heteronychus arator, Heteronyx spp., Hylamorpha elegans, Hylotrupes bajulus, Hypera postica, Hypothenemus spp., Lachnosterna consanguinea, Lema spp., Leptinotarsa decemlineata, Leucoptera spp., Lissorhoptrus oryzophilus, Lixus spp., Luperodes spp., Lyctus spp., Megascelis spp., Melanotus spp., Meligethes aeneus, Melolontha spp., Migdolus spp., Monochamus spp., Naupactus xanthographus, Niptus hololeucus, Oryctes rhinoceros, Oryzaephilus surinamensis, Oryzaphagus oryzae, Otiorrhynchus spp., Oxycetonia jucunda, Phaedon cochleariae, Phyllophaga spp., Phyllotreta spp., Popillia japonica, Premnotrypes spp., Psylliodes spp., Ptinus spp., Rhizobius ventralis, Rhizopertha dominica, Sitophilus spp., Sphenophorus spp., Sternechus spp., Symphyletes spp., Tanymecus spp., Tenebrio molitor, Tribolium spp., Trogoderma spp., Tychius spp., Xylotrechus spp., Zabrus spp.

Del orden de los colémbolos, por ejemplo, Onychiurus armatus.

Del orden de los diplópodos, por ejemplo, Blaniulus guttulatus.

Del orden de los dípteros, por ejemplo, Aedes spp., Agromyza spp., Anastrepha spp., Anopheles spp., Asphondylia spp., Bactrocera spp., Bibio hortulanus, Calliphora erythrocephala, Ceratitis capitata, Chironomus spp., Chrysomyia

spp., Cochliomyia spp., Contarinia spp., Cordylobia anthropophaga, Culex spp., Cuterebra spp., Dacus oleae, Dasyneura spp., Delia spp., Dermatobia hominis, Drosophila spp., Echinocnemus spp., Fannia spp., Gastrophilus spp., Hydrellia spp., Hylemyia spp., Hyppobosca spp., Hypoderma spp., Liriomyza spp, Lucilia spp., Musca spp., Nezara spp., Oestrus spp., Oscinella frit, Pegomyia spp., Phorbia spp., Prodiplosis spp., Psila rosae, Rhagoletis spp., Stomoxys spp., Tabanus spp., Tannia spp., Tetanops spp., Tipula spp.

De la clase de los gasterópodos, por ejemplo, Arion spp., Biomphalaria spp., Bulinus spp., Deroceras spp., Galba spp., Lymnaea spp., Oncomelania spp., Pomacea spp., Succinea spp.

De la clase de los helmintos, por ejemplo, Ancylostoma duodenale, Ancylostoma ceylanicum, Acylostoma braziliensis, Ancylostoma spp., Ascaris lubricoides, Ascaris spp., Brugia malayi, Brugia timori, Bunostomum spp., Chabertia spp., Clonorchis spp., Cooperia spp., Dicrocoelium spp, Dictyocaulus filaria, Diphyllobothrium latum, Dracunculus medinensis, Echinococcus granulosus, Echinococcus multilocularis, Entero¬bius vermicularis, Faciola spp., Haemonchus spp., Heterakis spp., Hymenolepis nana, Hyostrongulus spp., Loa Loa, Nematodirus spp., Oesophagostomum spp., Opisthorchis spp., Onchocerca volvulus, Ostertagia spp., Paragonimus spp., Schistosomen spp., Strongyloides fuelleborni, Strongyloides stercoralis, Stronyloides spp., Taenia saginata, Taenia solium, Trichinella spiralis, Trichinella nativa, Trichinella britovi, Trichinella nelsoni, Trichinella pseudopsiralis, Trichostrongulus spp., Trichuris trichuria, Wuchereria bancrofti.

Además, es posible combatir protozoos, tales como Eimeria.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, Anasa tristis, Antestiopsis spp., Blissus spp., Calocoris spp., Campylomma livida, Cavelerius spp., Cimex spp., Collaria spp., Creontiades dilutus, Dasynus piperis, Dichelops furcatus, Diconocoris hewetti, Dysdercus spp., Euschistus spp., Eurygaster spp., Heliopeltis spp., Horcias nobilellus, Leptocorisa spp., Leptoglossus phyllopus, Lygus spp., Macropes excavatus, Miridae, Monalonion atratum, Nezara spp., Oebalus spp., Pentomidae, Piesma quadrata, Piezodorus spp., Psallus seriatus., Pseudacysta persea, Rhodnius spp., Sahlbergella singularis, Scaptocoris castanea, Scotinophora spp., Stephanitis nashi, Tibraca spp., Triatoma spp.

Del orden de los homópteros, por ejemplo, Acyrthosipon spp., Acrogonia spp., Aeneolamia spp., Agonoscena spp., Aleurodes spp., Aleurolobus barodensis, Aleurothrixus spp., Amrasca spp., Anuraphis cardui, Aonidiella spp., Aphanostigma piri, Aphis spp., Arboridia apicalis, Aspidiella spp., Aspidiotus spp., Atanus spp., Aulacorthum solani, Bemisia spp., Brachycaudus helichrysii, Brachycolus spp., Brevicoryne brassicae, Calligypona marginata, Carneocephala fulgida, Ceratovacuna lanigera, Cercopidae, Ceroplastes spp., Chaetosiphon fragaefolii, Chionaspis tegalensis, Chlorita onukii, Chromaphis juglandicola, Chrysomphalus ficus, Cicadulina mbila, Coccomytilus halli, Coccus spp., Cryptomyzus ribis, Dalbulus spp., Dialeurodes spp., Diaphorina spp., Diaspis spp., Drosicha spp., Dysaphis spp., Dysmicoccus spp., Empoasca spp., Eriosoma spp., Erythroneura spp., Euscelis bilobatus, Ferrisia spp., Geococcus coffeae, Hieroglyphus spp., Homalodisca coagulata, Hyalopterus arundinis, Icerya spp., Idiocerus spp., Idioscopus spp., Laodelphax striatellus, Lecanium spp., Lepidosaphes spp., Lipaphis erysimi, Macrosiphum spp., Mahanarva spp., Melanaphis sacchari, Metcalfiella spp., Metopolophium dirhodum, Monellia costalis, Monelliopsis pecanis, Myzus spp., Nasonovia ribisnigri, Nephotettix spp., Nilaparvata lugens, Oncometopia spp., Orthezia praelonga, Parabemisia myricae, Paratrioza spp., Parlatoria spp., Pemphigus spp., Pergrinus maidis, Phenacoccus spp., Phloeomyzus passerinii, Phorodon humuli, Phylloxera spp., Pinnaspis aspidistrae, Planococcus spp., Protopulvinaria pyriformis, Pseudaulacaspis pentagona, Pseudococcus spp., Psylla spp., Pteromalus spp., Pyrilla spp., Quadraspidiotus spp., Quesada gigas, Rastrococcus spp., Rhopalosiphum spp., Saissetia spp., Scaphoides titanus, Schizaphis graminum, Selenaspidus articulatus, Sogata spp., Sogatella furcifera, Sogatodes spp., Stictocephala festina, Tenalaphara malayensis, Tinocallis caryaefoliae, Tomaspis spp., Toxoptera spp., Trialeurodes spp., Trioza spp., Typhlocyba spp., Unaspis spp., Viteus vitifolii, Zygina spp.

Del orden de los himenópteros, por ejemplo, Athalia spp., Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Del orden de los isópodos, por ejemplo, Armadillidium vulgare, Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Del orden de los isópteros, por ejemplo, Acromyrmex spp., Atta spp., Cornitermes cumulans, Microtermes obesi, Odontotermes spp., Reticulitermes spp.

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, Acronicta major, Adoxophyes spp., Aedia leucomelas, Agrotis spp., Alabama spp., Amyelois transitella, Anarsia spp., Anticarsia spp., Argyroploce spp., Barathra brassicae, Borbo cinnara, Bucculatrix thurberiella, Bupalus piniarius, Busseola spp., Cacoecia spp., Caloptilia theivora, Capua reticulana, Carpocapsa pomonella, Carposina niponensis, Cheimatobia brumata, Chilo spp., Choristoneura spp., Clysia ambiguella, Cnaphalocerus spp., Cnephasia spp., Conopomorpha spp., Conotrachelus spp., Copitarsia spp., Cydia spp., Dalaca noctuides, Diaphania spp., Diatraea saccharalis, Earias spp., Ecdytolopha aurantium, Elasmopalpus lignosellus, Eldana saccharina, Ephestia kuehniella, Epinotia spp., Epiphyas postvittana, Etiella spp., Eulia spp., Eupoecilia ambiguella, Euproctis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Galleria mellonella, Gracillaria spp., Grapholitha spp., Hedylepta spp., Helicoverpa spp., Heliothis spp., Hofmannophila pseudospretella, Homoeosoma spp., Homona spp., Hyponomeuta padella, Kakivoria flavofasciata, Laphygma spp., Laspeyresia molesta,

Leucinodes orbonalis, Leucoptera spp.,Lithocolletis spp., Lithophane antennata, Lobesia spp., Loxagrotis albicosta, Lymantria spp., Lyonetia spp., Malacosoma neustria, Maruca testulalis, Mamestra brassicae, Mocis spp., Mythimna separata, Nymphula spp., Oiketicus spp., Oria spp., Orthaga spp., Ostrinia spp.,Oulema oryzae, Panolis flammea, Parnara spp., Pectinophora spp., Perileucoptera spp., Phthorimaea spp., Phyllocnistis citrella, Phyllonorycter spp., Pieris spp., Platynota stultana, Plusia spp., Plutella xylostella, Prays spp., Prodenia spp., Protoparce spp., Pseudaletia spp., Pseudoplusia includens, Pyrausta nubilalis, Rachiplusia nu, Schoenobius spp., Scirpophaga spp., Scotia segetum, Sesamia spp., Sparganothis spp., Spodoptera spp., Stathmopoda spp., Stomopteryx subsecivella, Synanthedon spp., Tecia solanivora, Thermesia gemmatalis, Tinea pellionella, Tineola bisselliella, Tortrix viridana, Trichoplusia spp., Tuta absoluta, Virachola spp.

Del orden de los ortópteros, por ejemplo, Acheta domesticus, Blatta orientalis, Blattella germanica, Dichroplus spp., Gryllotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Melanoplus spp., Periplaneta americana, Schistocerca gregaria.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, Ceratophyllus spp., Xenopsylla cheopis.

Del orden de los sínfilos, por ejemplo, Scutigerella spp.

Del orden de los tisanópteros, por ejemplo, Anaphothrips obscurus, Baliothrips biformis, Drepanothris reuteri, Enneothrips flavens, Frankliniella spp., Heliothrips spp., Hercinothrips femoralis, Rhipiphorothrips cruentatus, Scirtothrips spp., Taeniothrips cardamoni, Thrips spp.

Del orden de los tisanuros, por ejemplo, Lepisma saccharina.

Los nematodos fitoparasitos incluyen, por ejemplo, Aphelenchoides spp., Bursaphelenchus spp., Ditylenchus spp., Globodera spp., Heterodera spp., Longidorus spp., Meloidogyne spp., Pratylenchus spp., Radopholus similis, Trichodorus spp., Tylenchulus semipenetrans, Xiphinema spp.

Dado el caso, los compuestos según la invención pueden, a determinadas concentraciones o tasas de aplicación, usarse también como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes para mejorar las propiedades de la planta, o como microbicidas, por ejemplo como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (incluidos agentes contra viroides) o como agentes contra MLO (organismos del tipo micoplasma) y RLO (organismos del tipo rickettsia). Dado el caso, pueden usarse también como intermedios o precursores para la síntesis de otros compuestos activos.

Los principios activos pueden convertirse en las formulaciones habituales tales como soluciones, emulsiones, polvos humectables, suspensiones basadas en agua y en aceite, polvos, agentes para espolvoreo, pastas, polvos solubles, gránulos solubles, gránulos dispersables, concentrados de suspensión–emulsión, materiales naturales impregnados con principio activo, materiales sintéticos impregnados con principio activo, fertilizantes y también microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

Estas formulaciones se preparan de forma conocida, por ejemplo mezclando los principios activos con diluyentes, es decir disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, dado el caso con el uso de tensioactivos, es decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes de formación de espuma. La preparación de las formulaciones se realiza o en instalaciones adecuadas, o antes o durante la aplicación.

Como coadyuvantes pueden usarse las sustancias que son adecuadas para conferir a la composición en sí y/o a las preparaciones derivadas de la misma (por ejemplo, licores para pulverizar, recubrimientos de semillas) propiedades particulares tales como unas propiedades técnicas determinadas y/o unas propiedades biológicas particulares. Se consideran coadyuvantes adecuados típicos diluyentes, disolventes y vehículos.

Como diluyentes son adecuados, por ejemplo, agua, líquidos químicos orgánicos polares y no polares, por ejemplo de las clases de los hidrocarburos aromáticos y no aromáticos (tales como parafinas, alquilbencenos, alquilnaftalinas, clorobencenos), de los alcoholes y polioles (que pueden, dado el caso, estar sustituidos, eterificados y/o esterificados), de las cetonas (tales como acetona, ciclohexanona), ésteres (incluidos grasos y oleaginosos) y (poli)éteres; aminas, amidas, lactamas (como la N-alquilpirrolidona) y lactamas, no sustituidas o sustituidas, de las sulfonas y los sulfóxidos (tales como dimetilsulfóxido).

En caso de usar agua como diluyente, también es posible usar, por ejemplo, disolventes orgánicos como codisolventes. Esencialmente, como disolventes líquidos se consideran: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarbonados alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarbonados alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol y también sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido, y también agua.

Como vehículos sólidos se consideran:

por ejemplo sales de amonio y minerales naturales molidos tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y minerales sintéticos molidos, tales como ácido silícico finamente dividido, óxido de aluminio y silicatos; como vehículos sólidos para gránulos se consideran: por ejemplo, rocas naturales quebradas y fraccionadas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita y también gránulos sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas y gránulos de material orgánico como papel, serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y varas de tabaco; como emulsionantes y/o agentes espumantes se consideran: por ejemplo, emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de ácido graso de polioxietileno, éteres de alcohol graso de polioxietileno, por ejemplo alquilarilpoliglicoléteres, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo y también hidrolizados de proteína; son dispersantes adecuados sustancias no iónicas y/o iónicas, por ejemplo de las clases de los éteres de alcoholes POE y/o POP, ésteres de ácidos y/o POP POE, éteres de alquilarilo y/o POP-POE, aductos de grasas y/o POP-POE, derivados de poliol POE y/o POP, aductos de azúcar o sorbitán POE y/o POP, sulfatos de alquilo o arilo, arilsulfonatos de alquilo y fosfatos de alquilo o arilo o los correspondientes aductos de éter PO. Además oligómeros o polímeros adecuados, por ejemplo los derivados de monómeros vinílicos, de ácido acrílico, de EO y/o PO solos o en combinación con, por ejemplo, (poli)alcoholes o (poli)aminas. Es también posible usar lignina y sus derivados de ácido sulfónico, celulosas modificadas o no modificadas, ácidos sulfónicos aromáticos y/o alifáticos y sus aductos con formaldehído.

En las formulaciones pueden usarse agentes de adherencia tales como carboximetilcelulosa y polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, gránulos o dispersiones poliméricas, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico) y poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales tales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos.

Es posible usar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio y azul de Prusia, y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, colorantes azoicos y colorantes de ftalocianina metálica, y oligonutrientes tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Otros aditivos posibles son perfumes, aceites minerales o vegetales, dado el caso modificados, ceras y nutrientes (incluidos oligonutrientes), tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Pueden también estar presentes estabilizantes, tales como estabilizantes de baja temperatura, conservantes, antioxidantes, fotoestabilizantes u otros agentes que mejoran la estabilidad química y/o física.

Las formulaciones generalmente contienen del 0,01 al 98 % en peso de compuesto activo, preferentemente del 0,5 al 90 %.

El principio activo según la invención puede estar presente en sus formulaciones comerciales y en las formas adecuadas preparadas a partir de estas formulaciones, en una mezcla con otros principios activos, tales como insecticidas, atrayentes, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematicidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, herbicidas, protectores, fertilizantes y/o semioquímicos. En particular, los principios activos de la invención se pueden usar en combinación con agentes (coadyuvantes) adicionales para aumentar la actividad.

Cuando se usan como insecticidas, los principios activos según la invención pueden estar presentes también en sus formulaciones disponibles comercialmente y en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, en forma de una mezcla con agentes sinérgicos. Los agentes sinérgicos son compuestos que aumentan la acción de los principios activos, sin que sea necesaria la adición del agente sinérgico para que sea activo.

Cuando se usan como insecticidas, los principios activos según la invención pueden estar presentes también en sus formulaciones disponibles comercialmente y en las formas de aplicación preparadas a partir de dichas formulaciones, en forma de mezclas con inhibidores que reducen la degradación del principio activo después del uso en el entorno de la planta, sobre la superficie de partes de plantas o en tejidos vegetales.

El contenido de principio activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones disponibles comerciales estándar puede variar en intervalos muy amplios. La concentración de principio activo de las formas de aplicación puede variar del 0,00000001 al 95 % en peso de principio activo, preferentemente del 0,00001 al 1 % en peso.

Los compuestos se usan de una forma habitual adaptada a las formas de aplicación.

Todas las plantas y partes de plantas se pueden tratar según la invención. Debe entenderse que con plantas, en el presente contexto, se quiere hacer referencia a todas las plantas y poblaciones de plantas tales como plantas silvestres o plantas de cultivo deseadas y no deseadas (incluyendo plantas de cultivo que se dan en la naturaleza). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante los procedimientos de cultivo y optimización convencionales o por procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o mediante combinaciones de estos procedimientos, que incluyen las plantas transgénicas y que incluyen las variedades de plantas de cultivo protegibles o no por los derechos de los cultivadores de las plantas. Debe entenderse que partes de las plantas significa todas las partes y órganos de plantas por encima y debajo del terreno, tales como brotes, hojas, flores y raíces, pudiendo mencionarse como ejemplos hojas, espinas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutas, semillas, raíces, tubérculos y rizomas. Las partes de las plantas también incluyen el material recolectado y el material de propagación vegetativa y por generación, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas,

brotes y semillas.

El tratamiento según la invención de las plantas y partes de plantas con los principios activos se realiza directamente o dejando actuar los ingredientes sobre sus alrededores, hábitat o espacio de almacenamiento mediante los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo, mediante inmersión, pulverización, evaporación, nebulización, dispersión, aplicación con brocha, inyección y en el caso de material de reproducción, en particular en el caso de semillas, también mediante recubrimiento con una o más capas.

Como se ha mencionado ya anteriormente, es posible tratar todas las plantas y sus partes según la invención. En una realización preferente, se tratan especies de plantas silvestres y variedades de plantas de cultivo, o las que se obtienen mediante procedimientos de reproducción biológicos convencionales, tales como cruzamiento o fusión con protoplastos, y sus partes. En una realización preferida adicional, se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas de cultivo obtenidas mediante procedimientos de ingeniería genética, dado el caso combinados con procedimientos convencionales (organismos genéticamente modificados) y sus partes. Los términos “partes”, “partes de plantas” y “partes de la planta” se han explicado anteriormente.

De modo particularmente preferente, las plantas de variedades de cultivo que estén en cada caso disponibles comercialmente o en uso se tratan según la invención. Se entiende que variedades de cultivo significa plantas que tienen propiedades novedosas (“características”) que se han obtenido mediante cultivo convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Éstas pueden ser variedades, biotipos y genotipos.

Dependiendo de las especies de plantas o de las variedades de plantas de cultivo, su localización y condiciones de crecimiento (tierra, clima, periodo de vegetación, dieta), el tratamiento según la invención puede provocar también efectos superaditivos (“sinérgicos”). Así, por ejemplo, son posibles cantidades de aplicación reducida y/o ampliaciones del espectro de actividad y/o una potenciación de la actividad de las sustancias y las composiciones que pueden usarse según la invención, mejor crecimiento de la planta, mayor tolerancia a temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia a la sequía o al contenido de sales del agua o la tierra, mayor floración, mayor facilidad de recolección, maduración acelerada, mayores rendimientos de la cosecha, calidad más alta y/o un mayor valor nutricional de los productos recolectados, mejor estabilidad y/o capacidad de procesado de los productos recolectados, que excedan los efectos que realmente debían esperarse.

A las plantas o variedades de plantas de cultivo transgénicas (obtenidas mediante ingeniería genética) que preferentemente se tratan según la invención pertenecen todas las plantas que, gracias a la modificación genética, reciben material que confiere características (“rasgos”) particularmente ventajosas, útiles a estas plantas. Ejemplos de dichas características son mejor crecimiento de la planta, mayor tolerancia a temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia a la sequía o al contenido de sales del agua o la tierra, mayor floración, mayor facilidad de recolección, maduración acelerada, mayores rendimientos de la cosecha, calidad más alta y/o un mayor valor nutricional de los productos recolectados, mejor estabilidad y/o capacidad de procesado de los productos recolectados. Otros ejemplos particularmente destacados de tales características son una mejor defensa de las plantas contra plagas animales y microbianas, tales como contra insectos, acáridos, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus, y también mayor tolerancia de las plantas a ciertos principios activos como herbicidas. Ejemplos de plantas transgénicas que pueden mencionarse son las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patatas, remolacha azucarera, tomates, guisantes y otras variedades de hortalizas, algodón, tabaco, colza y también plantas frutales (con frutas como manzanas, peras, cítrico y uvas), y se pone particular énfasis en el maíz, semillas de soja, patatas, algodón, tabaco y colza. Como características (“rasgos”) se destacan, en particular, aumento de la capacidad de defensa de las plantas frente a insectos, arácnidos, nematodos y babosas y caracoles, gracias a toxinas generadas en las plantas, en particular las formadas en las plantas mediante el material genético procedente de Bacillus thuringiensis (por ejemplo, por medio de los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF y también de sus combinaciones) (denominadas a continuación como “plantas Bt”). Como características (“rasgos”) se destacan en particular, también, la defensa incrementada de las plantas contra hongos, bacterias y virus por resistencia sistémica adquirida (SAR), genes de sistemina, de fitoalexinas, facilitadores y de resistencia y las proteínas y toxinas expresadas correspondientemente. Como características (“rasgos”) se destacan en particular, también, la mayor tolerancia de las plantas a ciertos compuestos activos como herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo el gen “PAT”). Los genes que confieren las características (“rasgos”) deseados en cuestión también pueden estar presentes en combinación unos con otros en las plantas transgénicas. Los ejemplos de “plantas Bt” que pueden mencionarse son variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata que se comercializan con los nombres comerciales de YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Los ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas que pueden mencionarse son variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan con los nombres comerciales de Roundup Ready® (tolerancia a glifosato, por ejemplo maíz, algodón, semillas de soja), Liberty Link® (tolerancia a fosfinotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia a imidazolinonas) y STS® (tolerancia a sulfonilureas, por ejemplo maíz). Las plantas resistentes a herbicidas (plantas reproducidas de forma convencional para tolerancia a herbicidas) que pueden mencionarse incluyen las variedades que se comercializan con el nombre Clearfield® (por ejemplo maíz). Por supuesto, estas afirmaciones son también de aplicación a variedades de cultivos de plantas que tienen estas características (“rasgos”) genéticas o características (“rasgos”) genéticas todavía por desarrollar, variedades de cultivos de plantas que se desarrollarán y/o

comercializarán en el futuro.

Las plantas enumeradas pueden tratarse según la invención de un modo particularmente ventajoso con los compuestos de la fórmula general I o las mezclas de principios activos según la invención. Los intervalos preferidos mencionados anteriormente para los principios activos o sus mezclas también se pueden aplicación al tratamiento de estas plantas. Se pone énfasis particular en el tratamiento de plantas con los compuestos o las mezclas que se mencionan específicamente en el presente texto.

Los principios activos según la invención no solo son activos contra plagas de plantas, plagas de la higiene y plagas de productos almacenados, sino que, en el sector de la medicina veterinaria, también contra parásitos animales (ecto- y endoparásitos) tales como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, trombídidos, moscas (picadoras y lamedoras), larvas de moscas parásitas, piojos, liendres del cabello, liendres de las plumas y pulgas. Estos parásitos incluyen:

Del orden de los anopluros, por ejemplo, Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp. y Solenopotes spp.

Del orden de los malófagos y los subórdenes Amblycerina e Ischnocerina, por ejemplo, Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp. y Felicola spp.

Del orden de los dípteros y los subórdenes Nematocerina y Brachycerina, por ejemplo, Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp. y Melophagus spp.

Del orden de los sifonaptéridos, por ejemplo Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp. y Ceratophyllus spp.

Del orden de los heteroptéridos, por ejemplo, Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp. y Panstrongylus spp.

Del orden de los blatáridos, por ejemplo, Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattella germanica y Supella spp.

De la subclase de los ácaros (Acarina) y de los órdenes Meta- y Mesostigmata, por ejemplo, Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp.

Del orden de los actinédidos (Prostigmata) y acarididos (Astigmata), por ejemplo, Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.

Los principios activos de la fórmula (I) según la invención son también adecuados para combatir artrópodos que atacan al ganado agrícola tal como, por ejemplo, ganado vacuno, ovino, caprino, equino, porcino, burros, camellos, búfalos, conejos, pollos, pavos, patos, gansos, abejas de miel, otros animales domésticos tales como, por ejemplo, perros, gatos, pájaros de jaula, peces de acuario y los que se conocen como animales experimentales tales como, por ejemplo, hámsters, cobayos, ratas y ratones. Controlando estos artópodos se desea reducir muertes y mejorar el rendimiento (en el caso de carne, leche, lana, pieles, huevos, miel y similares), de tal forma que se hace posible matenimiento animal más económico y simple por el uso de los principios activos según la invención.

En el sector veterinario y en la cría de animales los principios activos según la invención se aplican de modo conocido mediante administración enteral en forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, bebidas, pociones, gránulos, pomadas, bolos, procedimiento a través de la alimentación, supositorios, mediante administración parenteral tal como, por ejemplo, mediante inyección (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal y similares), implantes, mediante aplicación nasal, por medio de aplicación dérmica en forma de, por ejemplo, inmersión o baño (sumersión), pulverización (aerosol), vertido (en el dorso y en la cruz), lavado, empolvado, así como con ayuda de cuerpos moldeados que contienen principios activos, como collares, marcas para las orejas o el rabo, brazaletes para las extremidades, ronzales, dispositivos de marcado y similares.

Cuando se usan para el ganado, aves de corral, animales domésticos y similares, los principios activos de la fórmula (I) se pueden aplicar en forma de formulaciones (por ejemplo polvos, emulsiones, agentes fluidos) que comprenden los principios activos en una cantidad de desde 1 al 80 % en peso, bien directamente bien después de diluirlas de 100 a 10.000 veces, o pueden usarse como baño químico.

Se ha encontrado además que los compuestos según la invención tienen una fuerte acción insecticida contra insectos que destruyen materiales industriales.

Como ejemplos y como preferentes pueden citarse los siguientes insectos, pero sin limitación:

Escarabajos, tales como Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus;

Himenópteros, tales como Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur;

Termitas, tales como Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus;

Tisanuros, tales como Lepisma saccarina.

Se entiende que en el presente contexto materiales industriales significa materiales carentes de vida, tales como, preferentemente, plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartulinas, cuero, madera y productos de madera procesados y composiciones de recubrimiento.

Las composiciones listas para su uso pueden, dado el caso, comprender otros insecticidas y, dado el caso, uno o más fungicidas.

Respecto a otros posibles asociados de mezcla se hace referencia a los insecticidas y fungicidas citados antes.

Los compuestos según la invención se pueden usar también para proteger de la formación de incrustaciones objetos que están en contacto con agua salada o salobre, tales como cascos de barcos, tamices, redes, edificios, instalaciones de atraque y sistemas de señalización.

Además, los compuestos según la invención, solos o en combinaciones con otros principios activos, se pueden usar como agentes antincrustantes.

En la protección doméstica, de la higiene y de productos almacenados, los principios activos son también adecuados para combatir plagas animales, en particular insectos, arácnidos y ácaros que se encuentran en espacios cerrados tales como, por ejemplo, viviendas, pabellones industriales, oficinas, cabinas de vehículos y similares. Se pueden usar solos o en combinación con otros principios activos y coadyuvantes en productos insecticidas domésticos para controlar estas plagas. Son activos contra especies sensibles y resistentes y contra todos los estadios de desarrollo. Estas plagas incluyen:

Del orden de los escorpiones, por ejemplo, Buthus occitanus.

Del orden de los ácaros, por ejemplo, Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia spp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Del orden de las arañas, por ejemplo, Avicularíidae, Araneidae.

Del orden de los opiliones, por ejemplo, Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

Del orden de los isópodos, por ejemplo, Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Del orden de los diplópodos, por ejemplo, Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp.

Del orden de los quilópodos, por ejemplo, Geophilus spp.

Del orden de los zigentomos, por ejemplo, Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Del orden de los blatarios, por ejemplo, Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Del orden de los saltatorios, por ejemplo, Acheta domesticus.

Del orden de los dermápteros, por ejemplo, Forficula auricularia.

Del orden de los isópteros, por ejemplo, Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Del orden de los psocópteros, por ejemplo, Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Del orden de los coleópteros, por ejemplo, Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Del orden de los dípteros, por ejemplo, Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Del orden de los himenópteros, por ejemplo, Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Del orden de los anopluros, por ejemplo, Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Pemphigus spp., Phylloera vastatrix, Phthirus pubis.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

En el campo de los insecticidas domésticos se usan solos o en combinación con otros principios activos adecuados, tales como ésteres de ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, neonicotinoides, reguladores del crecimiento o compuestos activos de otras clases conocidas de insecticidas.

Se usan en aerosoles, productos para pulverización sin presión, por ejemplo pulverizadores con bomba y atomizadores, sistemas automáticos de nebulización, nebulizadores, espumas, geles, productos de evaporación con pastillas para evaporación realizadas en celulosa o polímeros, evaporadores de líquido, evaporadores de gel y membrana, evaporadores con propulsores, sistemas de evaporación carentes de energía o pasivos, papeles antipolillas, bolsitas antipolillas y geles antipolillas, en forma de gránulos o polvos, en cebos para dispersar o en trampas con cebo.

Descripción de los procedimientos de preparación e intermedios

Las anilinas de la fórmula (II) son conocidas (por ejemplo, por los documentos WO2007/043677, WO2008/126858, WO2008/126933) o se pueden preparar por procedimientos conocidos.

Los cloruros de ácido carboxílico de la fórmula (III) en la que Qx es pirazol son conocidos (por ejemplo, por el documento WO2007/144100) o se pueden preparar por procedimientos conocidos.

Los ácidos carboxílicos de la fórmula (IV) en la que Qx es pirazol son conocidos (por ejemplo, por el documento WO2007/144100) o se pueden preparar por procedimientos conocidos.

Las benzoxazinonas de la fórmula (V) en la que Qx es pirazol son conocidas (por ejemplo, por el documento WO2007/144100) o se pueden preparar por procedimientos conocidos.

Las hidrazidas de la fórmula (VI) son conocidas (por ejemplo, los documentos WO2007/043677, WO2008/126858, WO2008/126933) o se pueden preparar por procedimientos conocidos.

Las hidrazidas de ácido antranílico de la fórmula (VII) son novedosas. Se pueden preparar según el procedimiento C.

Ejemplos de preparación (síntesis de ácidos carboxílicos de la fórmula (IV-2))

Ejemplo A: (IX)

Síntesis de 2-(bromometil)-4-(2-clorofenil)pirimidina-5-carboxilato de etilo

Se disolvieron 820 mg (2,96 mmol) de 4-(2-clorofenil)-2-metilpirimidina-5-carboxilato de etilo y 633 mg (3,55 mmol) de N-bromosuccinimida en 18 ml de tretracloruro de carbono y se calentó con agitación hasta la ebullición. En el máximo de la ebullición, se añadieron durante 5 horas en porciones 49 mg (0,29 mmol) de 2,2'-azobis-2-metilpropanonitrilo y se sometió a reflujo durante una hora más. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la solución de reacción se filtró y se liberó el licor madre del disolvente al vacío. El producto deseado se aisló mediante purificación cromatográfica.

(logP: 3,2; MH^+: 357; RMN de ^1H (400 MHz, DMSO, δ, ppm): 1,00 (t, 3H), 4,12 (c, 2H), 4,80 (s, 2H), 7,50 (m, 4 H),

9,30 (s, 1H).

Ejemplo B: (X)

Síntesis de 4-(2-clorofenil)-2-{[5-(trifluorometil)-2H-tetrazol-2-il]metil}pirimidin-5-carboxilato de etilo

Se añadieron 345 mg (0,97 mmol) de 2-(bromometil)-4-(2-clorofenil)pirimidin-5-carboxilato de etilo a una solución de 200 mg (1,45 mmol) de trifluorometiltetrazol en 10 ml de acetonitrilo. Después se añadieron 174 mg (1,26 mmol) de carbonato potásico a la solución de reacción que se agitó a 60 ºC durante 6 horas. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la solución de reacción se filtró y se eliminó del licor madre el disolvente al vacío. El residuo se mezcló con 10 ml de agua y se extrajo con acetato de etilo (3 x 20 ml). Las fases orgánicas reunidas se secaron sobre sulfato sódico. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía. (logP: 3,56; MH^+: 413; RMN de ^1H (400 MHz, DMSO, δ, ppm): 0,99 (t, 3H), 4,13 (c, 2H), 6,62 (s, 2H), 7,50 (m, 4 H), 9,28 (s, 1H).

Ejemplo C: (IV-2)

Síntesis de ácido 4-(2-clorofenil)-2-{[5-(trifluorometil)-2H-tetrazol-2-il]metil}pirimidin-5-carboxílico

Se disolvieron 1,74 g (4,21 mmol) de 4-(2-clorofenil)-2-{[5-(trifluorometil)-2H-tetrazol-2-il]metil}pirimidin-5-carboxilato de etilo en 12 ml de etanol y a la solución se añadió, gota a gota, a 0 ºC con una solución acuosa de hidróxido sódico al 45 % (5,05 mmol). La reacción se agitó durante una hora más y se calentó hasta temperatura ambiente. El etanol se eliminó a presión reducida y el residuo se mezcló con agua helada (10 ml). Se extrajo la fase acuosa con acetato de etilo. Se desechó la fase orgánica. A continuación, se ajustó la fase acuosa a un pH de 3 usando ácido clorhídrico y, de nuevo, se extrajo con acetato de etilo (3 x 20 ml). Las fases orgánicas reunidas se secaron sobre sulfato sódico. (logP: 2,50; MH^+: 385; RMN de ^1H (400 MHz, DMSO, δ, ppm): 6,59 (s, 2H), 7,48 (m, 4 H), 9,27 (s, 1H).

Ejemplos de preparación

Según los procedimientos de preparación descritos antes se pueden obtener los compuestos de la fórmula (I), por ejemplo los siguientes compuestos de la fórmula (I):

Ejemplo 1:

Síntesis de *N'*-(5-cloro-2-{[2-(3-cloropiridin-2-il)-5-(5-heptafluoropropiltetrazol-2-ilmetil)-2*H*-pirazol-3-carbonil]amino}-3-metilbenzoil)-*N*-metilhidrazinacarboxilato de metilo

Se disolvieron 250 mg (0,40 mmol) de 6-cloro-2-[2-(3-cloropiridin-2-il)-5-(5-heptafluoropropil-tetrazol-2-ilmetil)-2*H*-pirazol-3-il]-8-metil-3,1-benzoxazin-4-ona en 20 ml de tetrahidrofurano y se añadieron 209 mg (2,06 ml) de *N*-metilhidrazinacarboxilato de metilo. La mezcla se agitó primero a temperatura ambiente durante 3 horas y después se calentó a reflujo durante 16 h.

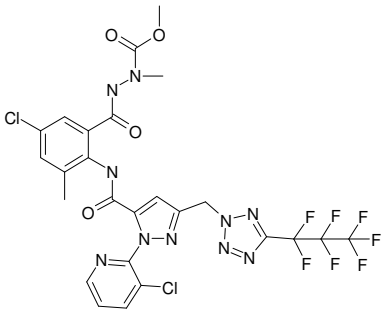
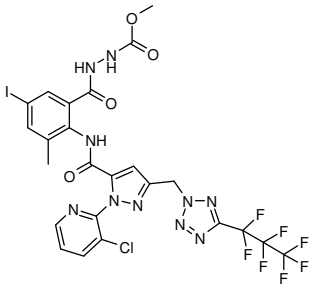
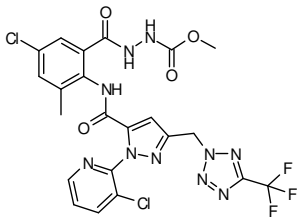
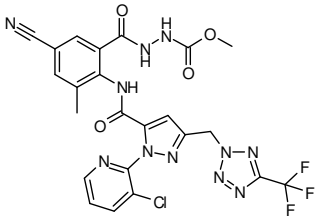
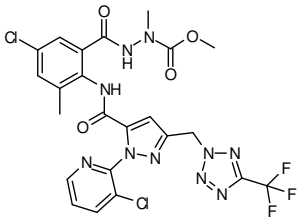
Después de enfriar, se eliminó el disolvente de la mezcla de reacción al vacío. El producto deseado se aisló mediante purificación cromatográfica del residuo (logP: 3,6; MH^+: 727; RMN de ^1H (400 MHz, DMSO, δ, ppm): 2,07 (s, 3H), 2,88 (s, 3H), 3,45 (s ancho, 3H), 6,35 (s, 2H), 7,29 (s ancho, 1H), 7,38 (s, 1H), 7,54 (d, 1H), 7,58 (dd, 1H), 8,13 (dd, 1H), 8,45 (dd, 1H), 10,24 (s, 1H), 10,46 (s, 1H)).

Ejemplo 2:

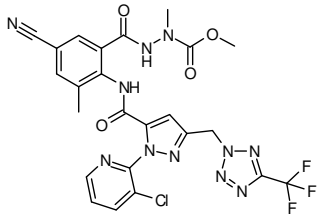
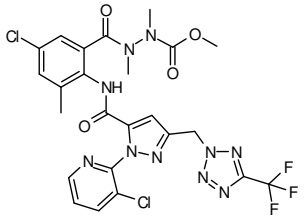
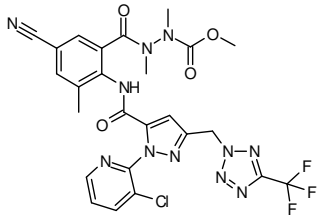
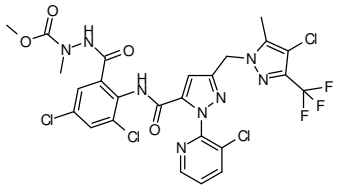
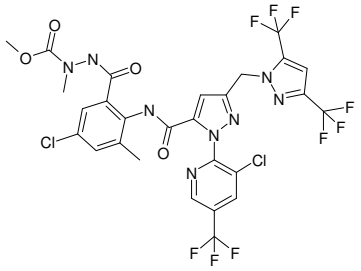
N'*-(2-{[2-(3-Cloropiridin-2-il)-5-(5-heptafluoropropitetrazol-2-ilmetil)-2*H*-pirazol-3-carbonil]amino}-5-yodo-3-metilbenzoil)hidrazinacarboxilato *de metilo

Se disolvieron 583 mg (0,78 mmol) de *N*-(2-hidrazinocarbonil-4-yodo-6-metilfenil)-2-(3-cloropiridin-2-il)-5-(5-heptafluoropropiltetrazol-2-ilmetil)-2*H*-pirazol-3-carboxamida en 25 ml de piridina y a la solución se añadieron gota a gota 84 mg (0,89 mmol) de cloroformiato de metilo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas y se eliminó el disolvente al vacío. El producto deseado se aisló mediante purificación cromatográfica del residuo (logP: 3,58; MH^+: 805; RMN de ^1H (400 MHz, DMSO, δ, ppm): 2,10 (s, 3H), 3,59 (s ancho, 3H), 6,34 (s, 2H), 7,34 (s, 1H), 7,58 (dd, 1H), 7,68 (s ancho, 1H), 7,81 (d, 1H), 8,14 (dd, 1H), 8,47 (dd, 1H), 9,24 (s ancho, 1H), 10,08 (s, 1H), 10,18 (s, 1H)).

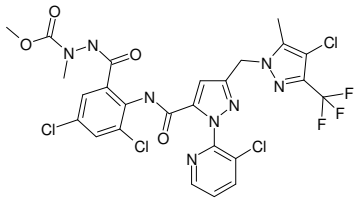
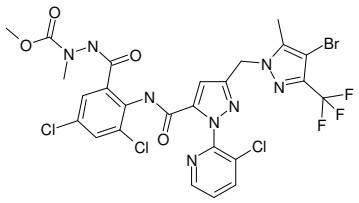
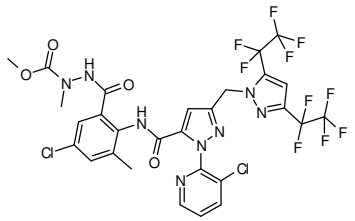
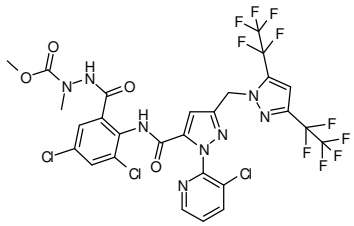
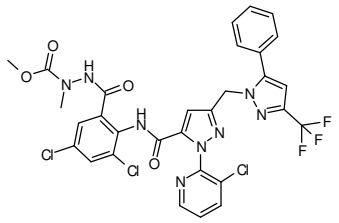
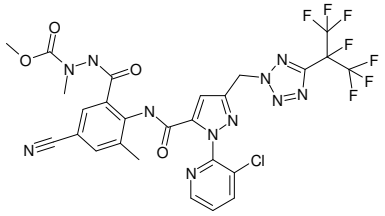
Los siguientes ejemplos se pueden obtener de forma análoga: La tabla proporciona, a este respecto, para el Ejemplo 1, las señales de RMN completas y para el resto de ejemplos una combinación del logP, masa (MH^+) y las señales de RMN que se refieren a la parte de la molécula que se introdujo la última en el procedimiento.

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
1		3,66	727	2,07 (s, 3H), 2,88 (s, 3H), 3,45 (s ancho, 3H), 6,35 (s, 2H), 7,29 (s ancho, 1H), 7,38 (s, 1H), 7,54 (d, 1H), 7,58 (dd, 1H), 8,13 (dd, 1H), 8,45 (dd, 1H), 10,24 (s, 1H), 10,46 (s, 1H)
2		3,58	805	2,10 (s, 3H), 3,59 (s ancho, 3H), 6,34 (s, 2H), 7,34 (s, 1H), 7,58 (dd, 1H), 7,68 (s ancho, 1H), 7,81 (d, 1H), 8,14 (dd, 1H), 8,47 (dd, 1H), 9,24 (s ancho, 1H), 10,08 (s, 1H), 10,18 (s, 1H)
3		2,73 (ácido)	613	3,11 (s ancho, 3H, OMe), 8,95 (s, NH), 9,95 (s, NH), 10,02 (s, NH)
4		2,41 (ácido)	604	3,57 (s ancho, 3H, OMe), 8,99 (s, NH), 10,08 (s, NH), 10,29 (s, NH)
5		2,96 (ácido)	627	2,93 (s, 3H, NMe), 3,52 (s ancho, 3H, OMe), 10,05 (s, NH). 10,29 (s, NH)

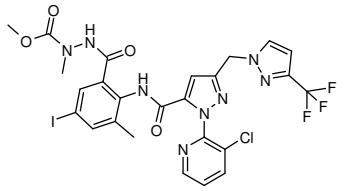
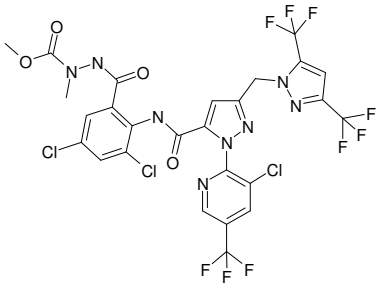
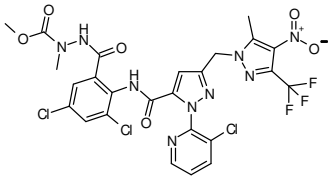
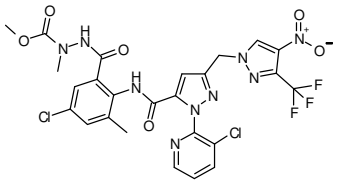
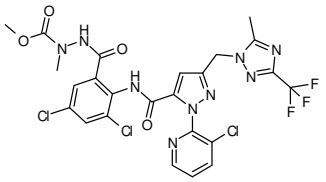
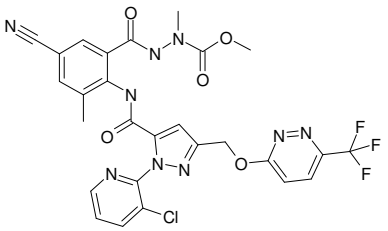
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
6		2,63 (ácido)	618	2,93 (s, 3H, NMe), 3,59 (s ancho, 3H, OMe), 10,29 (s, NH), 10,40 (s, NH)
7		3,39 (ácido)	641	2,73; 2,82; 2,92 (s, 3H, NMe), 3,42; 3,62 (s ancho, 3H, OMe)
8		2,97 (ácido)	632	2,76; 2,82; 2,91 (s, 3H, NMe), 3,42; 3,61 (s ancho, 3H, OMe)
9		4,54	853	2,85 (s, 3H), 3,43; 3,60 (s ancho, 3H), 10,31 (s, NH), 10,43 (s, NH),
10		4,35	761	2,86 (s, 3H), 3,44; 3,66 (s ancho, 3H), 10,35 (s, NH), 10,47 (s, NH)

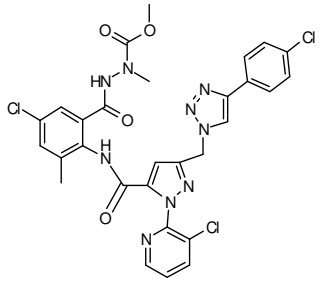
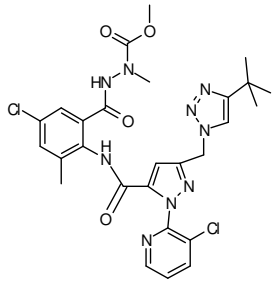
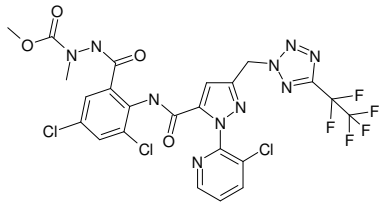
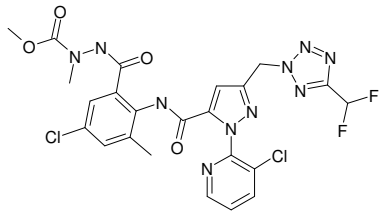
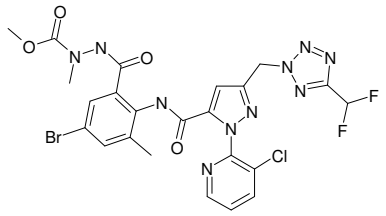
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
11		3,55	693	2,86 (s, 3H), 3,44; 3,71 (s ancho, 3H), 10,48 (s, NH), 10,58 (s, NH)
12		3,57	737	2,87 (s, 3H), 3,45; 3,71 (s ancho, 3H), 10,49 (s, NH), 10,58 (s, NH)
13		4,32	793	2,86 (s, 3H), 3,45; 3,71 (s ancho, 3H), 10,24 (s, NH), 10,46 (s, NH)
14		4,30	815	2,86 (s, 3H), 3,45; 3,62 (s ancho, 3H), 10,51 (s, NH), 10,58 (s, NH)
15		3,82	721	2,86 (s, 3H), 3,45; 3,62 (s ancho, 3H), 10,51 (s, NH), 10,58 (s, NH)
16		3,26	718	2,87 (s, 3H), 3,46; 3,65 (s ancho, 3H), 10,49 (s, NH), 10,55 (s, NH)

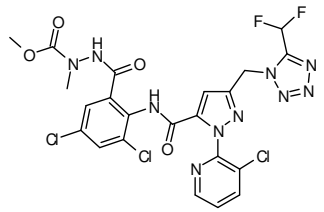
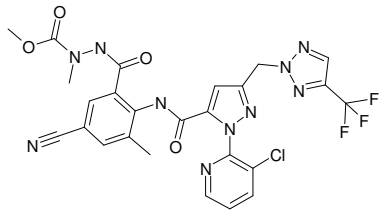
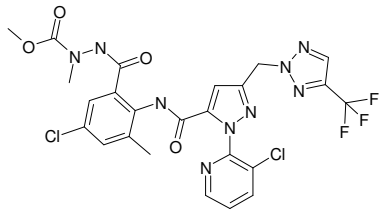
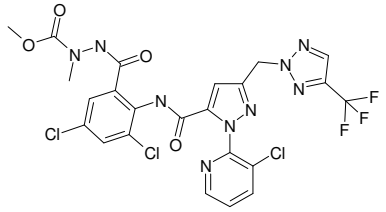
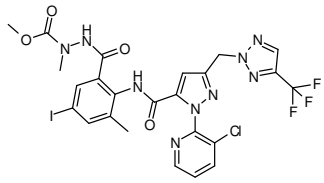
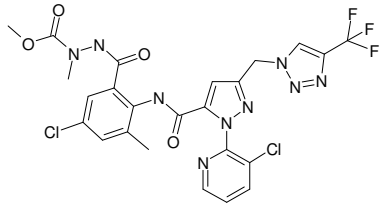
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
17		3,01	717	2,87 (s, 3H), 3,44; 3,64 (s ancho, 3H), 10,16 (s, NH), 10,39 (s, NH)
18		4,32	781	CD_3CN: 2,99 (s, 3H), 3,46; 3,66 (s ancho, 3H), 9,02 (s, NH)
19		3,11	706	2,86 (s, 3H), 3,47; 3,62 (s ancho, 3H), 10,47 (s, NH), 10,57 (s, NH)
20		3,07	670	CD_3CN: 3,04 (s, 3H), 3,48; 3,66 (s ancho, 3H), 8,76 (s, NH), 9,06 (s, NH)
21		2,51	662	2,87 (s, 3H), 3,45; 3,64 (s ancho, 3H), 10,47 (s, NH), 10,56 (s, NH)
22		2,53 (ácido)	644	2,88 (s, 3H, NMe), 3,50 (s ancho, 3H, OMe), 10,45 (s, NH), 10,55 (s, NH)

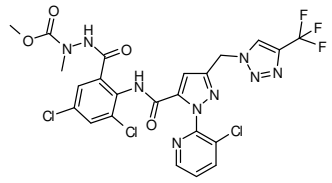
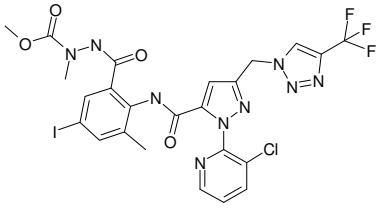
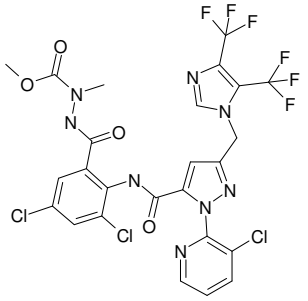
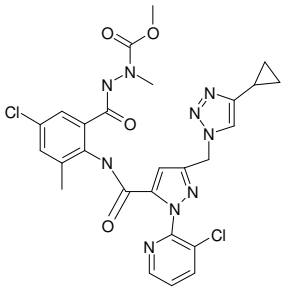
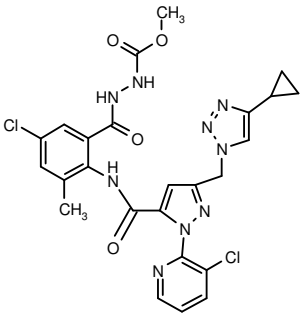
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
23		3,14	668	2,87 (s, 3H), 3,58 (s, 3H)
24		2,53	614	2,87 (s, 3H), 3,58 (s, 3H)
25		3,32	697	2,87 (s, 3H), 3,45; 3,63 (s ancho, 3H), 10,54 (s, NH), 10,57 (s, NH)
26		2,49	609	2,88 (s, 3H), 3,47; 3,63 (s ancho, 3H), 10,22 (s, NH), 10,45 (s, NH)
27		2,58	653	2,88 (s, 3H), 3,48; 3,62 (s ancho, 3H), 10,21 (s, NH), 10,45 (s, NH)

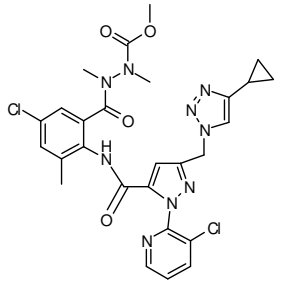
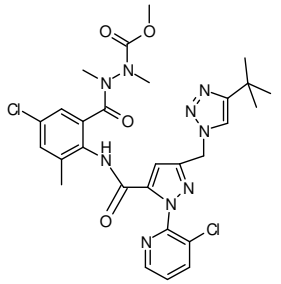
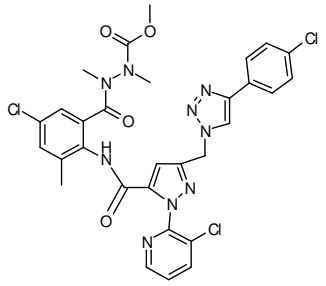
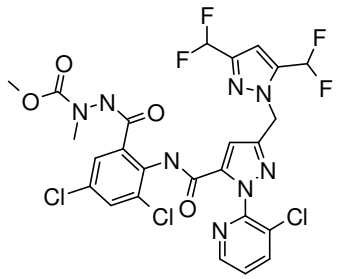
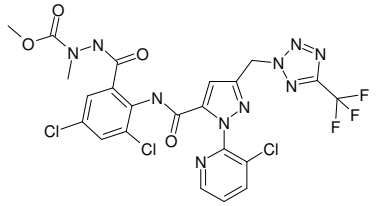
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
28		2,27	629	2,87 (s, 3H), 3,47; 3,64 (s ancho, 3H), 10,52 (s, NH), 10,57 (s, NH)
29		2,62	617	2,87 (s, 3H), 3,46; 3,65 (s ancho, 3H), 10,43 (s, NH), 10,54 (s, NH)
30		2,94	626	2,88 (s, 3H), 3,44; 3,65 (s ancho, 3H), 10,19 (s, NH), 10,44 (s, NH)
31		2,94	648	2,87 (s, 3H), 3,44; 3,64 (s ancho, 3H), 10,50 (s, NH), 10,56 (s, NH)
32		2,81	718	2,87 (s, 3H), 3,45; 3,65 (s ancho, 3H), 10,16 (s, NH), 10,42 (s, NH)
33		2,61	626	CD_3CN: 3,04 (s, 3H), 3,47; 3,65 (s ancho, 3H), 8,74 (s, NH), 9,03 (s, NH)

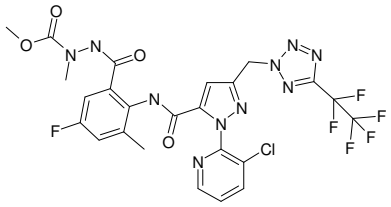
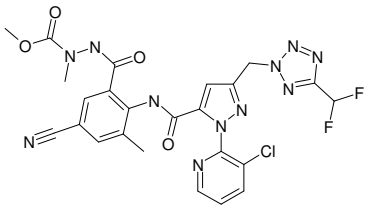
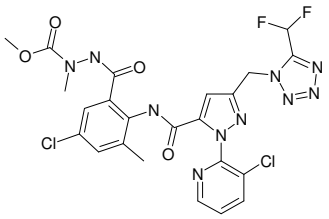
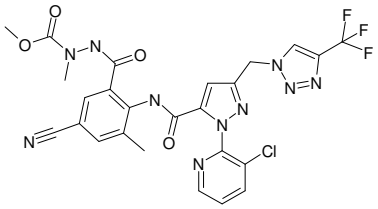
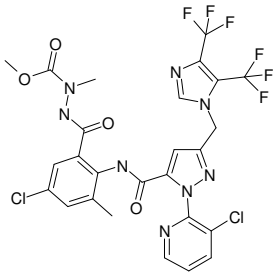
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
34		2,61	646	CD_3CN: 2,97 (s, 3H), 3,49; 3,65 (s ancho, 3H), 8,82 (s, NH), 9,03 (s, NH)
35		3,14	718	2,87 (s, 3H), 3,44; 3,64 (s ancho, 3H), 10,16 (s, NH), 10,40 (s, NH)
36		3,10	713	2,86 (s, 3H), 3,47; 3,64 (s ancho, 3H), 10,47 (s, NH), 10,40 (s, NH)
37		2,18	598	2,88 (s, 3H), 3,61 (s, 3H)
38		2,02	584	3,61 (s, 3H)

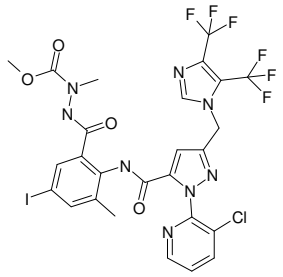
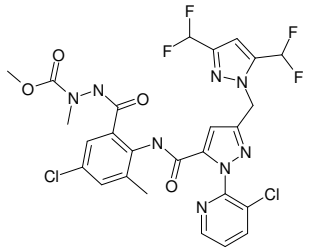
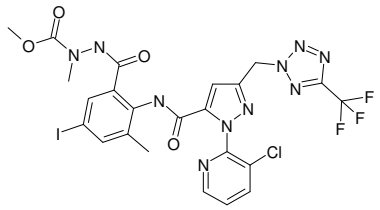
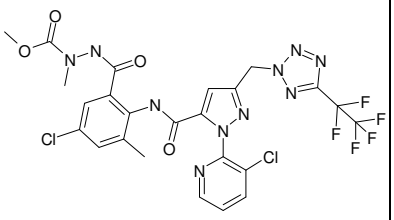
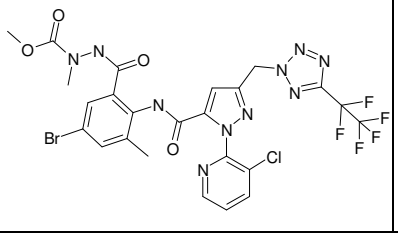
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
39		2,71	612	3,60 (s, 3H)
40		2,98	628	3,59 (s, 3H)
41		3,49	682	3,60 (s, 3H)
42		2,90	677	2,86 (s, 3H), 3,43; 3,62 (s ancho, 3H), 10,49 (s, NH), 10,54 (s, NH)
43		2,92	647	2,87 (s, 3H), 3,46; 3,64 (s ancho, 3H), 10,53 (s, NH), 10,57 (s, NH)

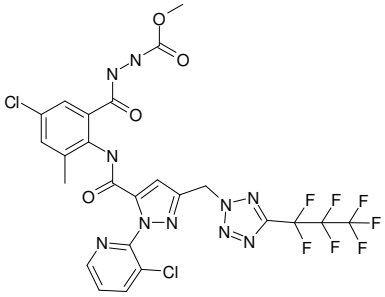
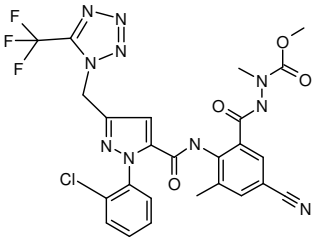
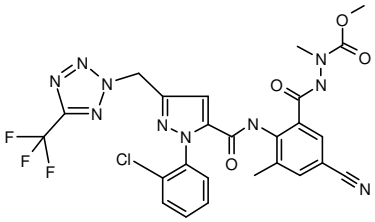
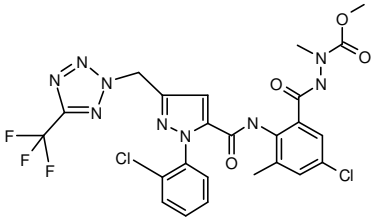
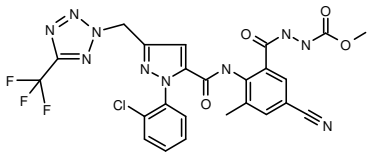
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
44		3,05	661	2,91 (s, 3H), 3,44; 3,65 (s ancho, 3H), 10,17 (s, NH), 10,43 (s, NH)
45		2,15	600	2,87 (s, 3H), 3,47; 3,64 (s ancho, 3H), 10,46 (s, NH), 10,55 (s, NH)
46		2,25	609	2,88 (s, 3H), 3,40; 3,64 (s ancho, 3H), 10,21 (s, NH), 10,45 (s, NH)
47		2,30	617	CD_3CN: 3,03 (s, 3H), 3,50; 3,65 (s ancho, 3H), 8,88 (s, NH), 9,35 (s, NH)
48		3,08	693	2,86 (s, 3H), 3,47; 3,65 (s ancho, 3H), 10,18 (s, NH), 10,45 (s, NH)

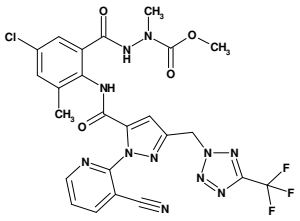
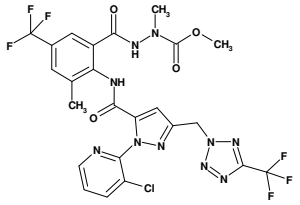
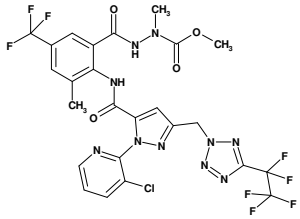
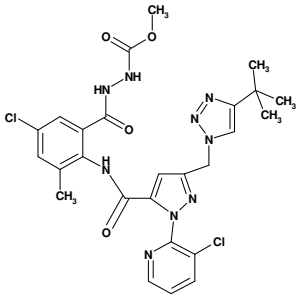
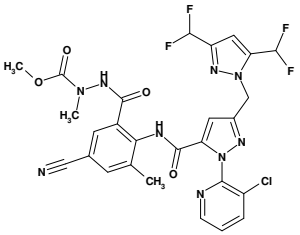
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
49		3,26	785	2,86 (s, 3H), 3,47; 3,65 (s ancho, 3H), 10,15 (s, NH), 10,42 (s, NH)
50		2,91	659	2,88 (s, 3H), 3,44; 3,64 (s ancho, 3H), 10,19 (s, NH), 10,43 (s, NH)
51		3,15	719	2,87 (s, 3H), 3,45; 3,64 (s ancho, 3H), 10,20 (s, NH), 10,43 (s, NH)
52		3,32	677	2,88 (s, 3H), 3,45; 3,65 (s ancho, 3H), 10,24 (s, NH), 10,46 (s, NH)
53		3,40	721	2,88 (s, 3H), 3,45; 3,64 (s ancho, 3H), 10,23 (s, NH), 10,46 (s, NH)

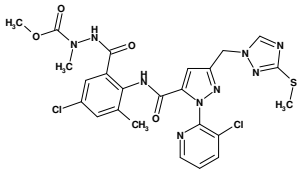
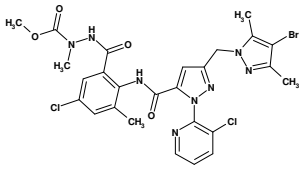
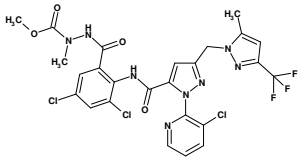
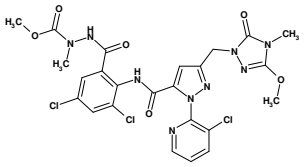
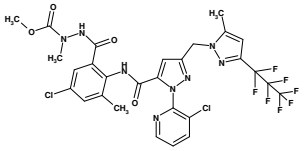
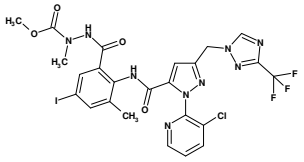
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
54		3,41	713	3,61 (s ancho, 3H)
55		2,69	617	3,49 (ancho, 3H OCH_3); 2,76 (s, 3H CH_3); 7,95 (s, NH); 7,77 (s, NH)
56		2,97	617	3,57 (ancho, 3H OCH_3); 2,84 (s, 3H CH_3); 7,67 – 7,77 (d, NH); 7,79 – 7,95 (d, NH)
57		3,34	627	3,34 (ancho, 3H OCH_3); 2,9 (s, 3H CH_3); 7,49 – 7,5 (d, NH); 7,54 – 7,57 (d, NH)
58		2,79	604	3,52 (ancho, 3H OCH_3); 7,54 – 7,56 (d, NH); 7,75 (s, NH); 7,94 (s, NH)

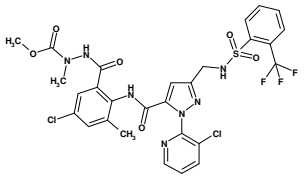
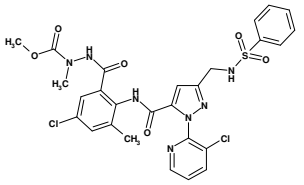
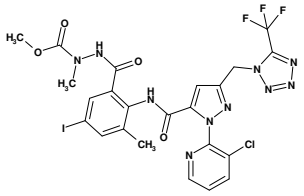
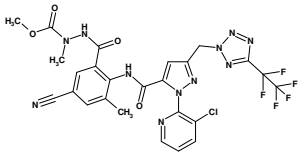
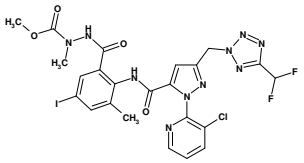
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
59		2,73	618	10,57 (s, NH), 10,42 (s, NH), 3,64 y 3,46 (s ancho, 3H), 2,90 (s, 3H)
60		3,17	661	
61		3,55	711	10,57 (s, NH), 10,44 (s, NH), 3,64 y 3,46 (s ancho, 3H), 2,90 (s, 3H)
62		2,38 (ácido)	602	1,3 (s, 9H, tBu), 3,6 (ancho, s, 3H, OMe), 9,3 (ancho, s, 1H, NH), 11,1 (s ancho, 1H, NH)
63		2,59	648	10,52 (s, NH) 10,42 (s, NH) 3,64 y 3,46 (ancho, s, 3H) 2,87 (s, 3H)

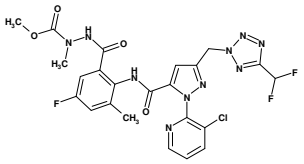
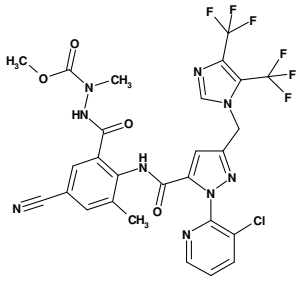
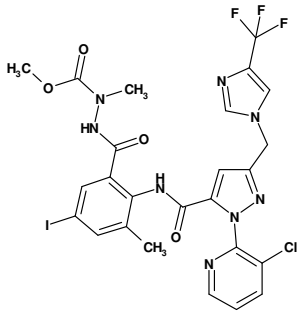
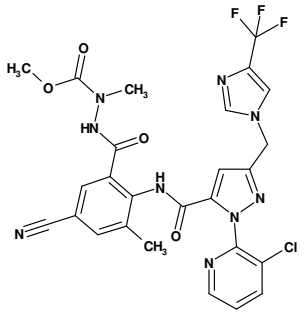
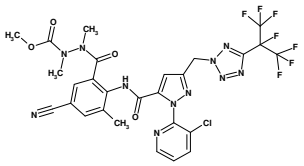
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
64		2,09	604/606	RMN en CH_3CN: 9,07 (ancho, NH), 8,83 (s, NH), 3,70 y 3,46 (ancho, 3H), 3,03 (s, 3H)
65		2,97	665	10,43 (s, NH) 10,12 (s, NH) 3,65 y 3,45 (ancho, s, 3H) 2,88 (s, 3H)
66		3,10	659	10,54 (s, NH) 10,46 (s, NH) 3,63 y 3,44 (ancho, s, 3H) 2,86 (s, 3H)
67		1,90	638	10,56 (s, NH) 10,43 (s, NH) 3,62 y 3,47 (ancho, s, 3H) 2,87 (s, 3H)
68		3,82	739	RMN en CH_3CN: 8,90 (ancho, NH), 8,70 (s, NH), 3,70 y 3,45 (ancho, 3H), 3,03 (s, 3H)
69		2,71	718	RMN en CH_3CN: 9,04 (ancho, NH), 8,73 (s, NH), 3,69 y 3,50 (ancho, 3H), 3,04 (s, 3H)

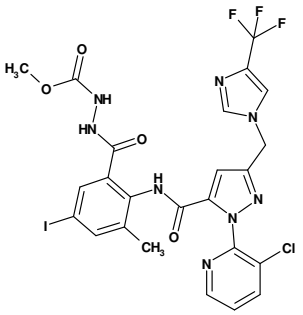
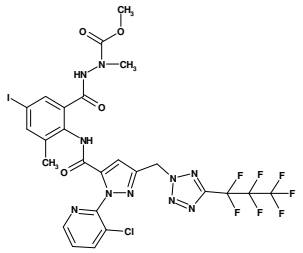
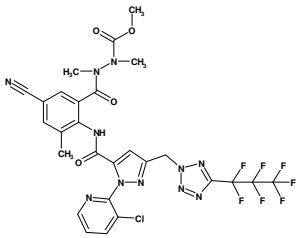
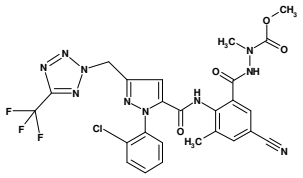
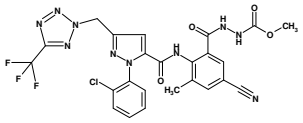
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
70		2,81	714	RMN en CH_3CN: 9,01 (ancho, NH), 8,78 (s, NH), 3,65 y 3,52 (ancho, 3H), 3,06 (s, 3H)
71		2,42	646	10,45 (s, NH) 10,15 (s, NH) 3,60 y 3,51 (ancho, s, 3H) 2,90 (s, 3H)
72		2,78	719	10,43 (s, NH) 10,19 (s, NH) 3,60 y 3,50 (ancho, s, 3H) 2,87 (s, 3H)
73		2,97	668	10,55 (s, NH) 10,48 (s, NH) 3,60 y 3,47 (ancho, s, 3H) 2,87 (s, 3H)
74		2,64	701	10,41 (s, NH) 10,19 (s, NH) 3,64 y 3,45 (ancho, s, 3H) 2,87 (s, 3H)

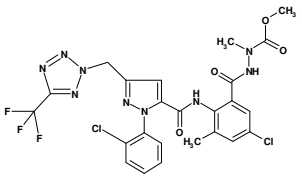
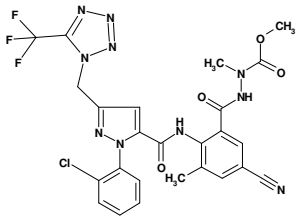
(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
75		2,19	593	10,41 (s, NH) 10,15 (s, NH) 3,66 y 3,48 (ancho, s, 3H) 2,90 (s, 3H)
76		2,77	684	10,55 (s, NH) 10,42 (s, NH) 3,60 y 3,47 (ancho, s, 3H) 2,87 (s, 3H)
77		2,56	717	10,45 (s, NH) 10,20 (s, NH) 3,64 y 3,45 (ancho, s, 3H) 2,86 (s, 3H)
78		2,10	616	RMN en CH_3CN: 9,40 (ancho, NH), 8,95 (s, NH), 3,65 y 3,50 (ancho, 3H), 3,01 (s, 3H)
79		3,66	732	10,62 (s, NH) 10,35 (s, NH) 3,68 y 3,58 (ancho, s, 3H) 3,06 (s, 3H)

(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
80		2,38	703	RMN en DMF-d_9: 10,34 (s, NH), 10,25 (s, NH), 9,33 (s, NH), 3,51 (s, 3H), 2,95 (s, 3H)
81		3,85		
82		3,67		
83		2,97	620	10,37 (s ancho, NH), 7,95 (s ancho, NH), 3,30 (s ancho, 3H), 2,84 (s, 3H)
84		2,79	603	10,22 (s ancho, NH), 7,94 (ancho, NH), 3,60 (ancho, 3H)

(continuación)

Nº	Estructura	logP	MH+	RMN de ^{1}H (400 MHz, DMSO, δ, ppm), señales seleccionadas
85		3,34	627	10,13 (ancho, NH), 7,5 (ancho, NH), 3,39 (ancho, 3H), 2,79 (s, 3H)
86		2,69	620	10,37 (ancho, NH), 7,94 (ancho, NH), 3,30 (ancho, 3H), 2,67 (ancho, 3H),

Ejemplos de aplicación y ejemplos comparativos

Ejemplo 1

Ensayo de Myzus (tratamiento de pulverización MYZUPE)

Disolvente: 8,0 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Se prepara una preparación adecuada del principio activo mezclando 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y el concentrado se diluye hasta la concentración deseada con agua que contiene emulsionante. Se rocían discos de hojas de col china (*Brassica pekinensis*) infestadas con todos los estadios del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*) con una preparación del principio activo a la concentración deseada.

Después de 6 días se determina la actividad en %. Aquí, el 100 % significa que todos los pulgones han sido exterminados; 0 % significa que ninguno de los pulgones ha sido exterminado.

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación presentan actividad del 80 % a una tasa de aplicación de 100 g/ha: Ej. 39, 65, 77, 81

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación presentan actividad del 90 % a una tasa de aplicación de 100 g/ha: Ej. 11, 20, 21, 32, 47, 54, 61, 78

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación presentan actividad del 100 % a una tasa de aplicación de 100 g/ha: Ej. 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 16, 17, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 41, 42, 45, 46, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 60, 63, 66, 68, 69, 72, 73, 74, 75, 79, 82, 83, 84, 85, 86

Ejemplo 2

Ensayo de Phaedon (tratamiento de pulverización PHAECO)

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Se prepara una preparación adecuada del principio activo mezclando 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y el concentrado se diluye hasta la concentración deseada con agua que contiene emulsionante. Se rocían discos de hojas de col china (*Brassica pekinensis*) con una preparación del principio activo a la concentración deseada y, después de secar, se añaden larvas del escarabajo de la mostaza *(Phaedon cochleariae)*.

Después de 7 días se determina la actividad en %. Aquí, 100 % quiere decir que todas las larvas de escarabajo han sido exterminadas; 0 % quiere decir que ninguna de las larvas de escarabajo ha sido exterminada.

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación presentan actividad del 100 % a una tasa de aplicación de 100 g/ha:

Ej. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 19, 20, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 41, 42, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 59, 60, 61, 63, 66, 68, 69, 72, 73, 74, 75, 79, 81, 82, 83, 84, 85, 86

Ejemplo 3

Ensayo de Spodoptera frugiperda (tratamiento de pulverización SPODFR)

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Se prepara una preparación adecuada del principio activo mezclando 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y el concentrado se diluye hasta la concentración deseada con agua que contiene emulsionante. Se rocían discos de hojas de maíz (*Zea mays*) con una preparación del principio activo a la concentración deseada y, después de secar, se añaden orugas del gusano cogollero (*Spodoptera frugiperda).*

Después de 7 días se determina la actividad en %. Aquí, 100 % quiere decir que todas las orugas han sido exterminadas; 0 % quiere decir que ninguna de las orugas ha sido exterminada.

En este ensayo, por ejemplo, el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación presenta actividad del 83 % a una tasa de aplicación de 100 g/ha: Ej. 77

En este ensayo, por ejemplo, el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación presenta actividad del 100 % a una tasa de aplicación de 100 g/ha:

Ej. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 41, 42, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 59, 60, 61, 62, 63, 65, 66, 68, 69, 72, 73, 74, 75, 79, 81, 82, 83, 84, 85, 86

Ejemplo 4

Ensayo Tetranychus, resistente a OP (tratamiento por pulverización TETRUR)

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 parte en peso de alquilarilpoliglicoléter

Se prepara una preparación adecuada del principio activo mezclando 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante y el concentrado se diluye hasta la concentración deseada con agua que contiene emulsionante. Se rocían discos de hojas de judía (*Phaseolus vulgaris*) infestadas con todos los estadios de la araña roja del invernadero (*Tetranychus urticae*) con una preparación del principio activo a la concentración deseada. Después de 6 días se determina la actividad en %. Aquí, el 100 % significa que todas las arañas han sido exterminadas; 0 % significa que ninguna de las arañas ha sido exterminada.

En este ensayo, por ejemplo, el siguiente compuesto de los Ejemplos de Preparación presenta actividad del 90 % a una tasa de aplicación de 100 g/ha: 83

En este ensayo, por ejemplo, el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación presenta actividad del 100 % a una tasa de aplicación de 100 g/ha: 59

En este ensayo, por ejemplo, el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación presenta actividad del 100 % a una tasa de aplicación de 500 g/ha: 67.

Procedimientos analíticos

Los valores de logP indicados en la tabla anterior y en los ejemplos de preparación se determinaron según la directiva de la CE 79/831 Anexo V.A8 mediante HPLC (Cromatografía en columna de alta resolución) en columnas de fase inversa (C 18), con los procedimientos siguientes:

[a] La determinación se realiza en el intervalo ácido a pH 2,3 con ácido fosfórico al 0,1 % y acetonitrilo como eluyentes, gradiente lineal de 10 % de acetonitrilo a 95 % de acetonitrilo.

[b] La determinación se realiza por CLEM en el intervalo ácido a pH 2,7 con ácido fórmico al 0,1 % y acetonitrilo (que contiene ácido fórmico al 0,1 %) como eluyentes, gradiente lineal de 10 % de acetonitrilo a 95 % de acetonitrilo.

La calibración tuvo lugar con alcan-2-onas no ramificadas (de 3 a 16 átomos de carbono) de valores logP conocidos (valores logP determinados a partir de los tiempos de retención, mediante interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

Los valores de lambda-maX se determinaron basándose en el espectro UV de 200 nm a 400 nm en los máximos de las señales cromatográficas.

Las señales MH^+ se determinaron usando un sistema Agilent MSD con IEP e ionización positiva o negativa.

Los espectro RMN se

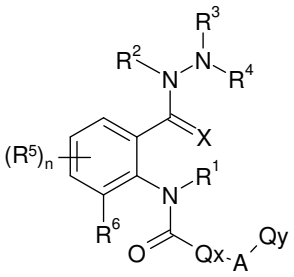
a) determinaron con un Bruker Avance 400 equipado con una cabeza de muestra de flujo (60 µl de volumen). Los disolventes usados fueron CD_3CN o d_6-DMSO, y como referencia se usó tetrametilsilano (0,00 ppm).

b) determinaron con un Bruker Avance II 600. Los disolventes usados fueron CD_3CN o d_6-DMSO, y como referencia se usó tetrametilsilano (0,00 ppm).

La división de las señales se describió del siguiente modo: s (singlete), d (doblete), t (triplete), c (cuadruplete), quin (quintuplete), m (multiplete).

REIVINDICACIONES

1. Derivados de ácido antranílico de la fórmula general (I)



(I),

en la que

R^1 representa hidrógeno

R^2, R^3 de forma independiente entre sí representan hidrógeno, metilo, etilo, iso-propilo, terc-butilo

R^4 representa -C(=O)-R^8, -C(=O)-OR^9,

R^5 representa hidrógeno, metilo, trifluorometilo, ciano, flúor, cloro, bromo, yodo o trifluorometoxi,

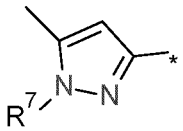
dos restos adyacentes R^5 representan igualmente $-(CH=CH-)_2-$

n representa 2

X representa O,

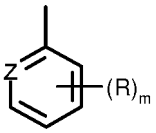
R^6 representa metilo o cloro,

Q_X representa



,

que puede estar monosustituido de manera simple con el grupo R^7



,

y en donde * marca el enlace a A

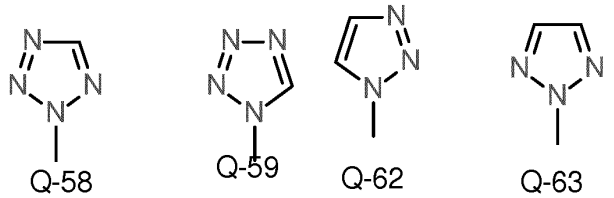
A representa CH_2, $CH(CH_3)$ o $–CH_2-O-$,

R representa independientemente uno de otro flúor, cloro o bromo,

m representa 1,

Z representa N, CCl o CH,

Q_Y representa un anillo heteroaromático sustituido de forma única o múltiple, igual o distinta, de la serie Q-58, Q-59, Q-62, Q-63



pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de metilo, etilo, ciclopropilo, terc-butilo, cloro, flúor, yodo, bromo, ciano, nitro, difluorometilo, trifluorometilo, pentafluoroetilo, n-heptafluoropropilo o isoheptafluoropropilo o pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de fenilo o de un anillo heteroaromático de 5 o 6 miembros, pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de metilo, etilo, ciclopropilo, terc-butilo, cloro, flúor, yodo, bromo, ciano, nitro, difluorometilo, trifluorometilo, pentafluoroetilo, n-heptafluoropropilo e isoheptafluoropropilo,

R^8 representa hidrógeno, representa metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo dado el caso sustituidos de forma única o múltiple, igual o distinta, pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de halógeno, ciano, fenilo o piridilo, estando el fenilo o el piridilo opcionalmente sustituidos una o más veces, de forma igual o distinta, con hidrógeno, trifluorometilo, ciano, flúor, cloro, bromo o trifluorometoxi,

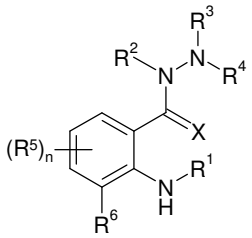
R^8 representa además fenilo, piridilo o representa un heterociclo saturado de 3 a 6 miembros, que contiene 1-2 heteroátomos de la serie de N, S y O, estando el anillo de fenilo o de piridilo dado el caso sustituidos una o más veces, de forma igual o distinta, y pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de hidrógeno, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6, halógeno o ciano,

R^9 representa metilo, etilo, isopropilo o terc-butilo dado el caso sustituidos de forma única o múltiple, igual o distinta, pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de halógeno, ciano, fenilo o piridilo, estando el fenilo o el piridilo dado el caso sustituido una o más veces, de forma igual o distinta, con trifluorometilo, ciano, flúor, cloro, o trifluorometoxi,

R^9 representa además fenilo, piridilo o representa un heterociclo saturado de 3 a 6 miembros, que contiene 1-2 heteroátomos de la serie de N, S y O, estando el anillo de fenilo o de piridilo o el heteroarilo dado el caso sustituidos una o más veces, de manera igual o distinta, y pudiéndose seleccionar los sustituyentes de forma independiente entre sí de hidrógeno, alquilo C_1-C_6, haloalquilo C_1-C_6, halógeno o ciano,

2. Procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula general (I) según la reivindicación 1, **caracterizado porque**

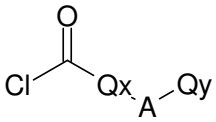
(A) anilinas de la fórmula (II)



(II),

en la que R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X y n presentan los significados según la reivindicación 1,

se hacen reaccionar con cloruros de ácido carboxílico de la fórmula (III)



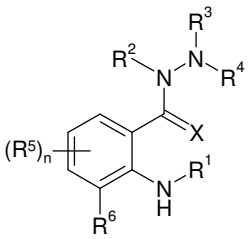
(III),

en la que

Qx, A y Qy presentan los significados según la reivindicación 1,

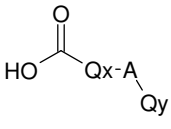
en presencia de un agente de unión a ácido; o

(B) anilinas de la fórmula (II)



en la que R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, X y n presentan los significados según la reivindicación 1,

se hacen reaccionar con un ácido carboxílico de la fórmula (IV)



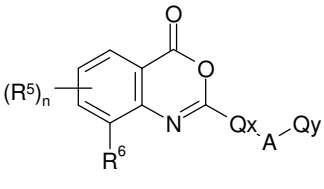
(IV)

en la que

Qx, A y Qy presentan los significados según la reivindicación 1,

en presencia de un agente de condensación; o

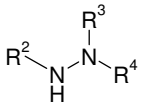
(C) benzoxacinonas de la fórmula (V)



(V)

en la que R^5, R^6, Qx, A, Qy y n presentan los significados según la reivindicación 1,

se hacen reaccionar con una hidrazina de la fórmula (VI)

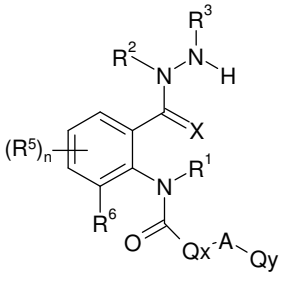


(VI)

en la que R^2, R^3 y R^4 presentan los significados según la reivindicación 1,

en presencia de un diluyente; o

(D) hidrazidas de ácido antranílico de la fórmula (VII)

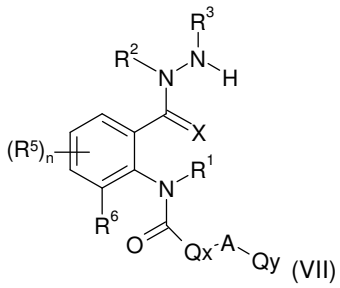


(VII)

en la que R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, X, n, Qx, A y Qy presentan los significados según la reivindicación 1,

se hacen reaccionar con una unidad Y-R^4, en la que R^4 presenta el significado según la reivindicación 1 e Y representa un grupo saliente adecuado tal como halógeno o alcoxi; o

(E) hidrazidas de ácido antranílico de la fórmula (VII)



(VII)

en la que R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, X, n, Qx, A y Qy presentan los significados según la reivindicación 1,

se hacen reaccionar con un anhídrido de ácido de la fórmula general $(C(=O)\text{-}R^8)_2O$ o $(C(=O)\text{-}OR^9)_2O$,

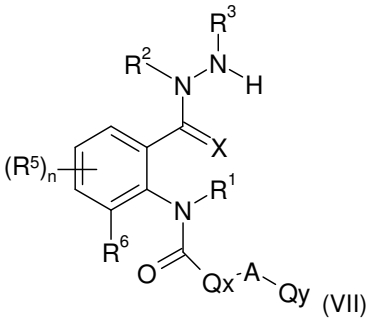
en las que R^8, R^9 presentan los significados según la reivindicación 1,

para dar compuestos de la fórmula (I) de la invención.

3. Mezclas de compuestos de la fórmula general (I) según la reivindicación 1, en las que Qy representa Q62 y Q63, siendo la relación de un compuesto de la fórmula (I), en la que Qy representa Q62, con respecto a un compuesto de la fórmula (I), en la que Qy representa Q63, de 60:40 a 99:1.

4. Mezclas de compuestos de la fórmula general (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que Qy representa Q58 y Q59, siendo la relación entre un compuesto de la fórmula (I), en la que Qy representa Q58, con respecto a un compuesto de la fórmula (I), en la que Qy representa Q59, de 60:40 a 99:1.

5. Compuestos de la fórmula general **(**VII**)**,



(VII)

en la que R^1, R^2, R^3, R^5, R^6, X, n, Qx, A y Qy presentan los significados según la reivindicación 1.

6. Composiciones agroquímicas que comprenden al menos un compuesto de la fórmula (I) o una mezcla de compuestos de la fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1, 3 o 4, así como diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

7. Procedimiento de preparación de composiciones agroquímicas caracterizado porque al menos un compuesto de la fórmula general (I) o una mezcla de compuestos de la fórmula general (I) según una de las reivindicaciones 1, 3 o 4 se mezcla con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

8. Uso de un compuesto de la fórmula general (I) según la reivindicación 1, una mezcla de compuestos según las reivindicaciones 3 o 4 o una composición según la reivindicación 6 para combatir plagas animales, excepto para el tratamiento terapéutico del cuerpo de animales o de seres humanos.

9. Procedimiento para combatir plagas animales, excepto para el tratamiento terapéutico del cuerpo de animales o de seres humanos, caracterizado porque un compuesto de la fórmula general (I) según la reivindicación 1, una mezcla de compuestos de la fórmula general (I) según las reivindicaciones 3 o 4 o una composición según la reivindicación 6 se dejan actuar sobre plagas animales y/o hongos fitopatógenos y/o su hábitat y/o semillas.