

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 818**

51 Int. Cl.:

C07D 401/04 (2006.01)

A01N 43/56 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2009 PCT/CN2009/072612**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2010 WO10003350**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2009 E 09793825 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2295425**

54 Título: **Compuesto de piridil-pirazolil amida 1-sustituido y usos del mismo**

30 Prioridad:

07.07.2008 CN 200810116198

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.03.2017

73 Titular/es:

**SHENYANG SCIENCREAT CHEMICALS CO., LTD.
(100.0%)
Xihejiubei Street 17, Shenyang Economic and
Technological, Development Zone
Shenyang, CN**

72 Inventor/es:

**LI, BIN;
YANG, HUIBIN;
WANG, JUNFENG;
YU, HAIBO;
ZHANG, HONG;
LI, ZHINIAN y
SONG, YUQUAN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 605 818 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

Compuesto de piridil-pirazolil amida 1-sustituido y usos del mismo

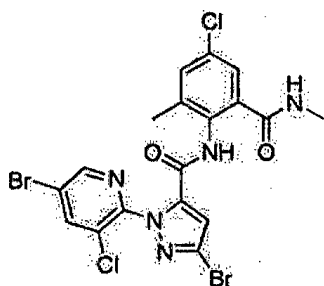
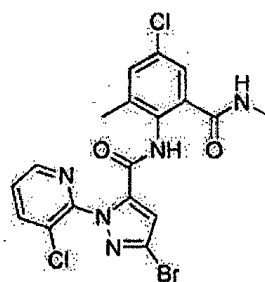
5 **Campo de la invención**

La presente invención pertenece al campo de los insecticidas y fungicidas, y se refiere a un tipo de compuestos de piridil-pirazolil amida 1-sustituido y a los usos de los mismos.

10 **Antecedentes de la invención**

La necesidad de una búsqueda de nuevos y mejorados compuestos o composiciones insecticidas o fungicidas continúa existiendo debido a la aparición y el desarrollo de resistencias de los insectos o los hongos frente a los insecticidas o fungicidas existentes tras un periodo de aplicaciones. Simultáneamente, con las demandas crecientes de productos destinados a la agricultura y los animales, así como la concienciación sobre la protección medioambiental, siempre son necesarios nuevos insecticidas y fungicidas rentables o ecológicos.

La preparación y la actividad insecticida del compuesto 1-(3-cloro-5-bromopiridin-2-il)-pirazol carboxamida (KC₁) se ha divulgado en el documento US 2005/0075372 A1, el cual es altamente eficaz contra el gusano cogollero (*Mythimna seperata*) a 50 ppm. El documento US 2005/0075372 A1 también divulga el compuesto KC₂ que es altamente eficaz contra el cogollero del maíz (*Spodoptera frugiperda*) a 10 ppm. El KC₂ se ha comercializado como insecticida y su nombre común es clorantraniliprol.

KC₁KC₂

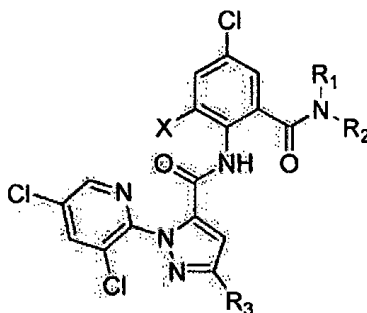
En estos documentos no se describe ni la preparación de compuestos 1-(3,5-dicloropiridin-2-il)-pirazolil carboxamida ni las actividades insecticidas o fungicidas de los mismos de acuerdo con la presente invención. El documento WO2008/010897 describe la síntesis de muchos compuestos relacionados que incluyen algunas 1-(3,5-dicloropiridin-2-il) pirazolil carboxamidas. Ejemplos incluyen compuestos de la fórmula (I) a continuación en la que X es CH₃, R₁ es H, R₂ es tBu, y R₃ es Cl y en la que X es Cl, R₁ es H, R₂ es 1-CH₃-c-Pr, y R₃ es Br.

Sumario de la invención

El fin de la presente invención es proporcionar nuevos compuestos de piridil-pirazolil amida 1-sustituido, y las aplicaciones de los mismos para el control de insectos en agricultura, silvicultura o salud pública.

Las realizaciones técnicas de esta invención son las siguientes:

Un compuesto de piridil-pirazolil amida 1-sustituido específico representado por la fórmula general I:



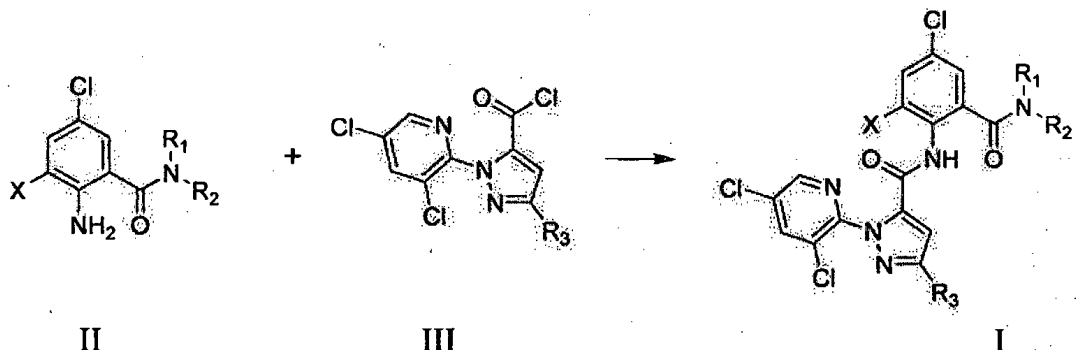
I

En la que:

R₁ es H;
R₂ es CH₃;
R₃ es Br; y

X es Cl.

El compuesto de fórmula general I de la presente invención se puede preparar mediante los dos siguientes métodos, y los sustituyentes en los esquemas de reacción son los mismos de las definiciones anteriores: Método I:



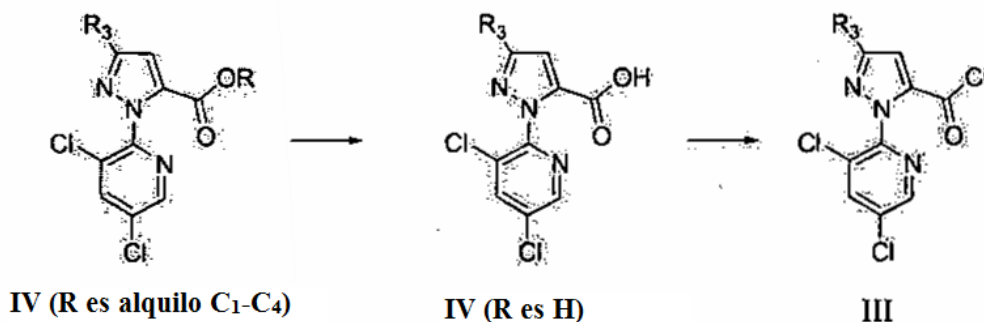
10 Los compuestos de fórmula general II y III se hacen reaccionar en un disolvente apropiado para dar los compuestos de fórmula general I a una determinada temperatura desde -10 °C hasta el punto de ebullición durante un periodo de 30 minutos a 48 horas.

El disolvente apropiado se selecciona entre diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, hexano, benceno, tolueno, acetato de etilo, acetonitrilo, tetrahidrofurano, dioxano, N,N-dimetilformamida o dimetil sulfóxido, etc.

15 La base apropiada es ventajosa para la reacción. La base apropiada se selecciona entre una base orgánica tal como trietilamina, N,N-dimetilanilina o piridina, etc., o una base inorgánica tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico, metóxido de sodio, terc-butoxido de sodio o terc-butoxido de potasio, etc.

20 Los compuestos de fórmula general II se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento US2006/079561A1.

Los compuestos de fórmula general III se pueden preparar mediante los procesos siguientes:

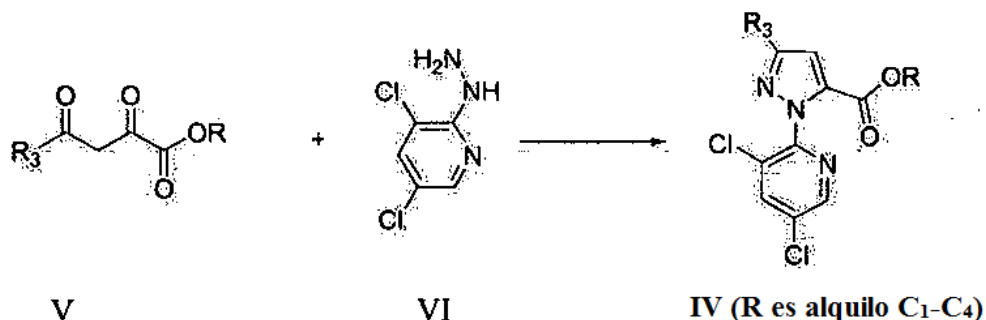


25 Los compuestos éster de ácido carboxílico de la anterior fórmula general IV (en la que R₁ es alquilo C₁-C₄) se pueden hidrolizar para formar los compuestos ácido carboxílico de fórmula general IV (R es H) en condiciones básicas. (Véase T. W. Greene y P. G. M. Wuts, "Protecting groups in organic synthesis", 2ª ed. John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1991, págs. 224-269: revisión de los métodos). Las bases apropiadas se seleccionan entre hidróxidos de metales alcalinos tales como metales alcalinos de litio, sodio o potasio.

35 Se hacen reaccionar los compuestos ácido carboxílico (R es H en los compuestos de fórmula general IV) y los reactivos de haluro de acilo en un disolvente apropiado para dar los compuestos de fórmula general III a una determinada temperatura desde -10 °C hasta el punto de ebullición durante un periodo de 30 minutos a 48 horas. El reactivo de haluro de ácido apropiado se selecciona entre cloruro de oxalilo, cloruro de tionilo, tricloruro de fósforo, tribromuro de fósforo, pentacloruro de fósforo o pentabromuro de fósforo, y la relación molar de ácido carboxílico con respecto a los reactivos de haluro de ácido es de 1:1-20. El disolvente apropiado se selecciona entre diclorometano, hexano, benceno, tolueno, acetonitrilo, dioxano o reactivos de haluro de acilo líquidos.

40 Los compuestos de fórmula general IV se pueden preparar mediante los tres procesos siguientes:

(1) método de los cetoésteres:

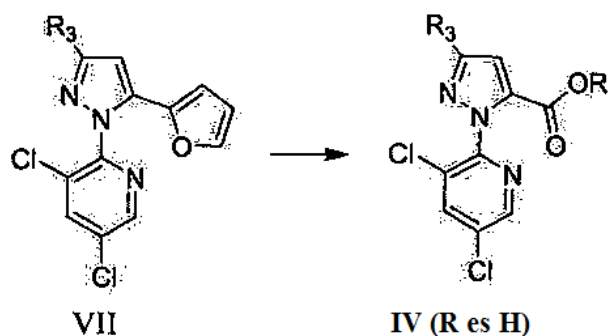


Los compuestos de fórmula general V y los compuestos de fórmula general VI se hacen reaccionar en un disolvente apropiado para dar los compuestos de fórmula general IV a una determinada temperatura desde 0 °C hasta el punto de ebullición durante un periodo de 30 minutos a 48 horas. El disolvente apropiado se selecciona entre metanol, etanol, benceno, tolueno, acetonitrilo, dioxano, tetrahidrofurano o ácido acético.

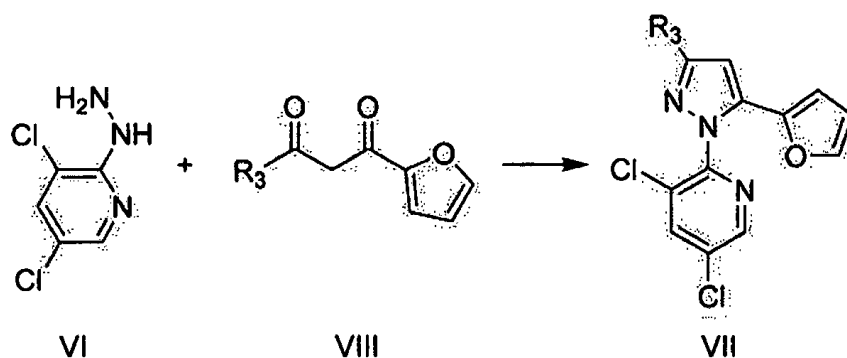
Los compuestos de fórmula general V se pueden preparar haciendo reaccionar una cetona con un éster oxalato en un disolvente apropiado en condiciones básicas a una determinada temperatura desde -10 °C hasta el punto de ebullición durante un periodo de 30 minutos a 48 horas. La base apropiada se selecciona entre alcóxidos de metales alcalinos tales como metóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de sodio, etóxido de potasio, terc-butoxido de sodio, o terc-butoxido de potasio, etc. El disolvente apropiado se selecciona entre metanol, etanol, benceno, tolueno, acetonitrilo, dioxano, o tetrahidrofurano. Las cetonas y los ésteres oxalato correspondientes están disponibles en el mercado.

Los compuestos de fórmula general VI se pueden preparar haciendo reaccionar la correspondiente piridina halogenada con hidrazina en un disolvente apropiado. El disolvente apropiado se selecciona entre metanol, etanol, benceno, tolueno, acetonitrilo, dioxano, o tetrahidrofurano. La correspondiente piridina halogenada está disponible en el mercado.

(2) Método de la dicetona

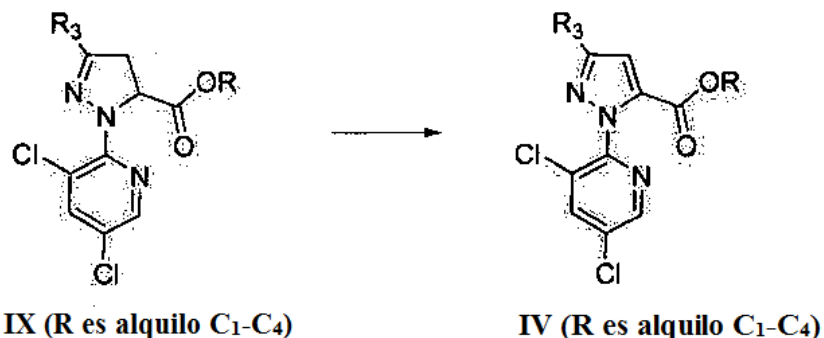


Los compuestos de fórmula general VII en el disolvente se oxidan con el oxidante apropiado para formar compuestos ácido carboxílico de fórmula general IV (R es H). El oxidante apropiado se selecciona entre peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, persulfato potásico, persulfato sódico, persulfato amónico, monopersulfato potásico o permanganato potásico. El disolvente apropiado se selecciona entre agua, acetona, tetrahidrofurano, dioxano, acetato de etilo, N,N-dimetilformamida o acetonitrilo, etc.

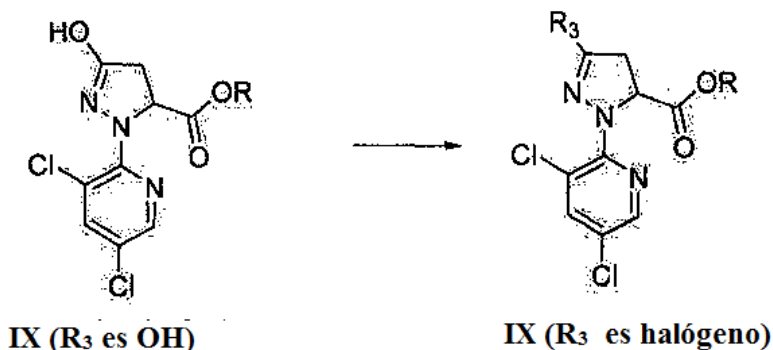


Los compuestos de fórmula general VI y los compuestos de fórmula general VIII se hacen reaccionar en el disolvente para dar los compuestos de fórmula general VII a una determinada temperatura desde 0 °C hasta el punto de ebullición durante un periodo de 30 minutos a 48 horas. El disolvente apropiado se selecciona entre metanol, etanol, benceno, tolueno, acetonitrilo, dioxano, tetrahidrofurano o ácido acético. Los alquil acil furanos correspondientes están disponibles en el mercado.

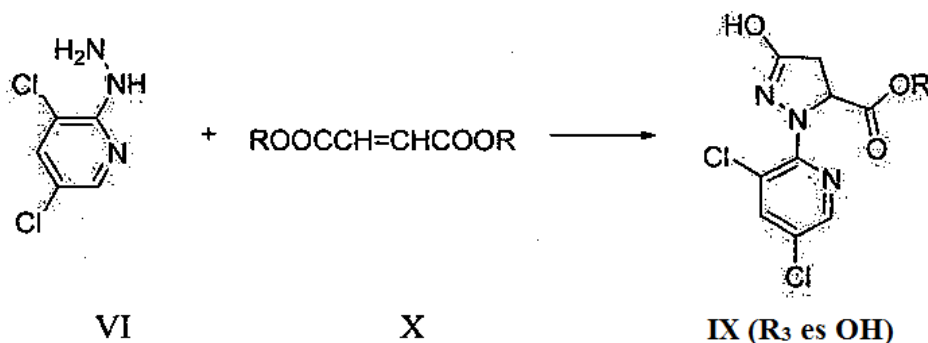
(3) Método del éster alquenilcarboxílico



Los compuestos de fórmula general IX en un disolvente apropiado se oxidan con un oxidante para dar los compuestos de fórmula general IV en condiciones ácidas a una determinada temperatura desde 0 °C hasta el punto de ebullición durante un periodo de 30 minutos a 48 horas. El oxidante apropiado se selecciona entre peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, persulfato potásico, persulfato sódico, persulfato amónico, monopersulfato potásico o permanganato potásico. El disolvente apropiado se selecciona entre tetrahidrofurano, dioxano, acetato de etilo, N,N-dimetilformamida o acetonitrilo, etc. El ácido apropiado usado en la etapa de oxidación se selecciona entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido acético, etc.

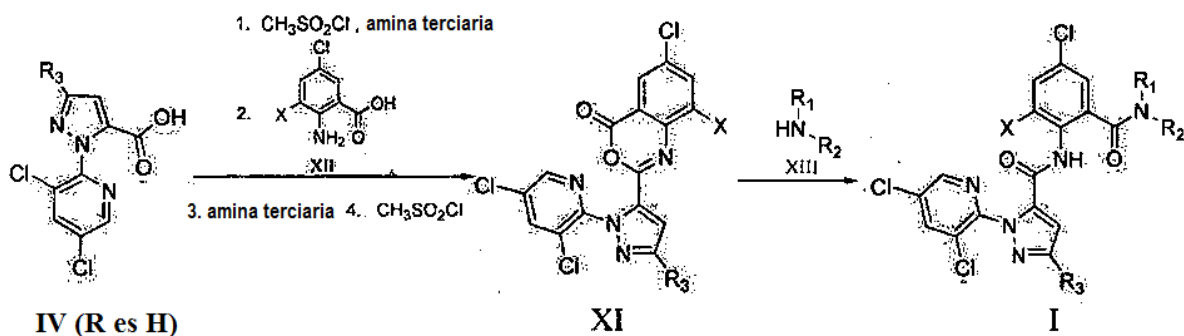


Los compuestos de fórmula general IX (R₃ es OH) en un disolvente apropiado se hacen reaccionar con un agente halogenante a una determinada temperatura desde -10 °C hasta el punto de ebullición durante un periodo de 30 minutos a 48 horas, y la mezcla de reacción se neutraliza con una base para dar los correspondientes compuestos de fórmula general IX (R₃ es halógeno). El agente halogenante apropiado se selecciona entre oxihaluros de fósforo, trihaluros de fósforo, pentahaluros de fósforo, dihalotrialkilfosforanos, o dihalodifenilfosforanos. El disolvente apropiado se selecciona entre diclorometano, cloroformo, clorobutano, benceno, xileno, clorobenceno, tetrahidrofurano, dioxano, dietil éter, acetonitrilo, N,N-dimetilformamida, etc. La base apropiada se selecciona entre una base inorgánica tal como bicarbonato sódico, hidróxido sódico, etc., o una base orgánica tal como acetato de sodio.



Los compuestos de fórmula general VI se hacen reaccionar con los compuestos de fórmula general X (tales como fumarato o maleato, o mezclas de los mismos), después se acidifican con el ácido apropiado para dar los compuestos de fórmula general IX en presencia de un disolvente y una base apropiados a una determinada temperatura desde -10°C hasta el punto de ebullición durante un periodo de 30 minutos a 48 horas. La base apropiada se selecciona entre alcóxidos de metales alcalinos tales como metóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de sodio, etóxido de potasio, terc-butoxido de sodio, o terc-butoxido de potasio, etc. El disolvente apropiado se selecciona entre alcoholes tales como etanol o metanol. El ácido apropiado se selecciona entre ácidos orgánicos tales como ácido acético, etc., o ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, o ácido sulfúrico, etc. Los compuestos de fórmula general X tales como maleato, etc., están disponibles en el mercado.

Método II:

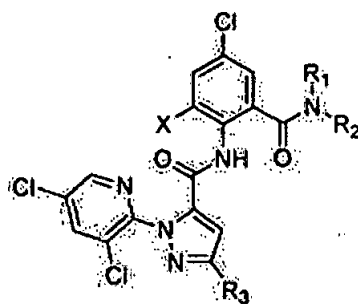


La benzoxazinona XI se puede preparar mediante los procesos siguientes:

Se añade una solución de cloruro de metanosulfonilo a un disolvente apropiado y después se añade secuencialmente la mezcla de los compuestos de fórmula general IV (R es H) y una amina terciaria, y ácido antranílico XII. Después se añaden una amina terciaria y cloruro de metanosulfonilo a la mezcla para dar los compuestos de fórmula general XI. El disolvente apropiado se selecciona entre clorobenceno, tolueno, acetato de etilo, acetato de butilo, acetona, 2-butanona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, diclorometano, o cloroformo. Los ácidos antranílicos de fórmula general XII se pueden preparar de acuerdo con el método divulgado en el documento US2005075372. La amina terciaria se selecciona entre trietilamina o tributilamina, etc.

Las aminas XIII se hacen reaccionar con la benzoxazinona XI en un disolvente apropiado para dar los compuestos del título de fórmula general I a una determinada temperatura desde 0°C hasta el punto de ebullición durante un periodo de 30 minutos a 48 horas. El disolvente apropiado se selecciona entre tetrahidrofurano, dietil éter, piridina, diclorometano, o cloroformo, etc. Las reacciones de la benzoxazinona XI con las aminas XIII para obtener las antranilamidas están completamente divulgadas en la literatura química. (Véanse *Biorganic and Medicinal Chemistry* 2000, 8, 2095-2103; y *J. Heterocyclic Chemistry*, 1999, 36, 563-588.) Las aminas correspondientes están disponibles en el mercado.

La tabla 1 muestra la estructura y las propiedades físicas del compuesto de fórmula general I:



I

Tabla 1

Compuesto	R ₁	R ₂	R ₃	X	Aspecto (p.f. (°C))
1	H	CH ₃	Br	Cl	sólido blanco (175-178)

Los datos de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) son los siguientes: Compuesto 1: 10,000 (s a, 1H), 8,395 (d, 1H), 7,856 (d, 1H), 7,311 (s, 1H), 7,223-7,142 (m, 2H), 6,434 (s a, 1H), 2,885 (d, 3H).

Si bien los átomos del mismo Grupo de la Tabla periódica poseen propiedades químicas similares, existen, sin embargo, diferencias significativas en cuanto a su electronegatividad y volumen, lo que hace que moléculas diferentes muestren diferentes liposolubilidades o movilidades en los organismos biológicos tales como insectos o plantas. Las propiedades de transporte adecuadas de las moléculas bioactivas desempeñan un importante papel en la eficacia biológica. La idoneidad de transporte de las moléculas es impredecible, de modo que solo se pueden descubrir mediante una investigación considerablemente creativa.

En comparación con los compuestos conocidos tales como 1-(3-cloro-5-bromopiridin-2-il)-pirazol carboxamida o 1-(3-cloro-2-il)-pirazol carboxamida el compuesto piridil-pirazolil amida 1-sustituido de la presente invención, posee de modo sorprendente una elevada actividad insecticida frente a los siguientes insectos: el orden Lepidoptera tales como barrenador rayado del tallo (*Chilo suppressalis* Walker), barrenador del tallo amarillo (*Scirpophaga incertulas* (Walker)), enrollador de la hoja de arroz (*Cnialphalocrosis medinalis* Guenee), barrenador del maíz (*Pyrausta nubilalis* (Hubern)), gusano de la yema del tabaco (*Heliothis virescens* Fabricius), polilla oriental de la fruta (*Grapholitha molesta* (Busck)), polilla dorso de diamante (*Plutella xylostella* Linnaeus), gardama (*Spodoptera exigua* Huibner), gusano gris del tabaco (*Spodoptera litura* Fabricius), gusano de la mazorca del maíz (*Helicoverpa zea* Boddie), gusano cogollero (*Mythimna separata* Walker *Spodoptera frugiperda* J. E. Smith), gusano gris de la col (*Trichoplusia* Huibner), etc.; el orden Homoptera tales como pulgón verde del guisante (*Acyrtosiphon pisum* Harris), áfido negro (*Aphis craccivora* Koch), pulgón negro de las legumbres (*Aphis fabae* Scopoli), pulgón del algodón (*Aphis gossypii* Glover), pulgón del manzano (*Aphis pomi* De Geer), pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae* Sulzer), pulgón de la hoja de maíz (*Rhopalosiphum maidis* Fitch), mosca blanca, chicharra, *Lugens*, sogata del arroz (*Sogatodes orizicola* Mui), escama de polvo, etc. el orden Hemiptera tales como chinche de los cereales (*Blissus leucopterus leucopterus* Say), chinche de encaje del algodón (*Corythucha gossypii* Fabricius), chinche del tomate (*Cyropeltis modesta* Distant), chinche verde apestosa (*Nezara viridula* Linnacus), chinche del arroz (*Oebalus pugnax* Fabricius), etc.; el orden Thysanoptera tales como de trips de la cebolla (*Thrips tabaci* Lindeman), trips de las flores occidentales (*Frankliniella occidentalis* Pergande), trips de la soja (*Scirtothrips variabilis* Beach), etc.; el orden Coleoptera tales como escarabajo de la patata (*Leptinotarsa decemlineata* Say), *Athous*, etc.; el orden Diptera tales como mosca, mosquito, etc.; el orden Hymenoptera tales como abeja, hormiga, etc. Así pues, la presente invención proporciona también la aplicación de los compuestos de fórmula general I para el control de insectos.

El compuesto piridil-pirazolil amida 1-sustituido de la presente invención, posee sorprendentemente una elevada actividad fungicida, que puede controlar enfermedades tales como tizón del arroz, *Phytophthora infestans*, moho, oídio de la vid, mildiú algodonoso, antracnosis, etc. Así pues, la presente invención proporciona también la aplicación del compuesto de fórmula general I para combatir enfermedades.

La preparación del compuesto piridil-pirazolil amida 1-sustituido de la presente invención es más conveniente, más ecológica. El coste de preparación es menor. Por tanto, se puede llevar a cabo para controlar las enfermedades o insectos significativos en agricultura, silvicultura o salud pública con menores costes.

Otra realización de la presente invención incluye las composiciones insecticidas o fungicidas, en las que el compuesto de fórmula general I es un principio activo. El porcentaje en peso del principio o principios activos en las composiciones es del 1 % al 99 %. También hay vehículos aceptables para la agricultura, silvicultura o salud pública en estas composiciones.

Las composiciones de la presente invención se pueden usar en forma de diversas formulaciones. Normalmente, el compuesto de fórmula general I como principio activo se puede disolver o dispersar en vehículos

para preparar una formulación. Por tanto, se puede dispersar fácilmente en forma de insecticida, o de fungicida tal como un polvo mojable o un concentrado emulsionante, etc. Por consiguiente, en estas composiciones, se añade al menos un vehículo sólido o líquido y, normalmente, se puede añadir un tensioactivo o tensioactivos adecuados cuando sea necesario.

La presente invención proporciona también métodos de aplicación para el control de insectos, que es aplicar las composiciones de la presente invención al lugar de desarrollo de los insectos, tal como se ha mencionado anteriormente. La dosificación adecuadamente eficaz del compuesto de la presente invención está normalmente dentro del intervalo de 10 g/ha a 1000 g/ha, preferentemente de 20 g/ha a 500 g/ha.

La presente invención proporciona también métodos de aplicación para el control de enfermedades, que es aplicar las composiciones de la presente invención al lugar de desarrollo de las enfermedades, tal como se ha mencionado anteriormente. La dosificación adecuadamente eficaz del compuesto de la presente invención está normalmente dentro del intervalo de 10 g/ha a 1000 g/ha, preferentemente de 20 g/ha a 500 g/ha.

Para algunas aplicaciones, se pueden añadir uno o más de otros fungicidas, insecticidas, herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas o fertilizantes a las composiciones insecticidas o fungicidas de la presente invención para conseguir efectos y ventajas adicionales.

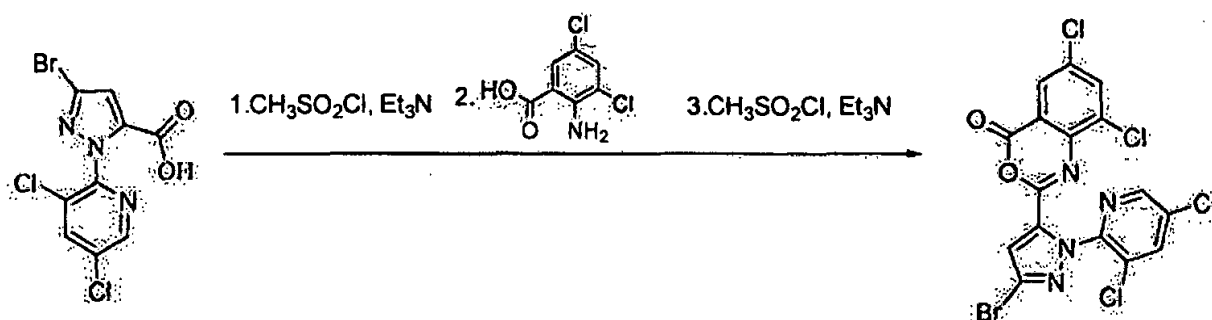
Cabe señalar que se permiten cambios y variaciones dentro de los ámbitos reivindicados en la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Los siguientes ejemplos de síntesis y resultados de los ensayos biológicos se usan para ilustrar adicionalmente la presente invención, pero no para limitarla.

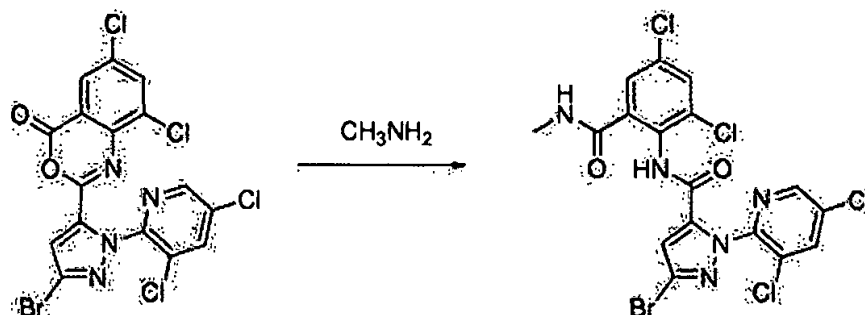
EJEMPLO 1: SÍNTESIS DEL COMPUESTO 1

(1) Síntesis de 2-(3-bromo-1-(3,5-dicloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il)-6,8-dicloro-4H-benzo[d][1,3]oxazin-4-ona.



A un matraz de 150 ml, se añadió cloruro de metanosulfonilo (1,1 g, 9,8 mmol), y acetonitrilo (20 ml). A continuación la mezcla de ácido 3-bromo-1-(3,5-dicloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-carboxílico (3,0 g, 8,9 mmol, el producto de la etapa (3), ejemplo 4) y trietilamina (0,89 g, 8,9 mmol) en acetonitrilo (30 ml) se añadió gota a gota en 10 minutos a temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante 1 hora. Se añadió ácido 2-amino-3,5-diclorobenzoico (1,6 g, 17 mmol), y la mezcla de reacción se volvió de color marrón rojizo. Tras haber agitado durante 30 minutos, la solución de trietilamina (1,8 g, 17 mmol) en acetonitrilo (10 ml) se añadió gota a gota y precipitó un sólido amarillo. La mezcla se agitó durante 1 hora, y se añadió otra solución de cloruro de metanosulfonilo (1,1 g, 9,8 mmol) en acetonitrilo (10 ml). La mezcla de reacción se volvió de color amarillo y precipitó un sólido. Tras haber agitado durante 1 hora, se añadió otra solución de trietilamina (0,89 g, 8,9 mmol) en acetonitrilo (4 ml). A continuación, la mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió en agua (100 ml), se extrajo con acetato de etilo (2 x 100 ml), se lavó con solución saturada de carbonato de sodio y salmuera saturada, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (Eluyente: acetato de etilo/éter de petróleo = 1/2) para dar el producto (2,0 g) en forma de un sólido amarillo con un rendimiento del 45 %.

(2) Síntesis del compuesto 1:



- 5 A un matraz de 100 ml se añadieron 2-(3-bromo-1-(3,5-dicloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-il)-6,8-dicloro-4H-benzo[d][1,3]oxazin-4-ona (0,3 g, 0,6 mmol) y tetrahidrofurano (4 ml). Cuando todos los materiales de partida se hubieron disuelto, se añadió gota a gota metilamina (0,09 g, 0,9 mmol, 30 %) a temperatura ambiente. La mezcla reaccionó por completo al cabo de 30 minutos. Se añadió agua y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con salmuera saturada, secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró para dar el
- 10 compuesto 19 (0,14 g) en forma de un sólido blanco con un rendimiento del 43 %.

EJEMPLOS DE ENSAYOS BIOLÓGICOS

EJEMPLO 2, ENSAYOS DE ACTIVIDAD INSECTICIDA:

- 15 De acuerdo con la solubilidad de los compuestos de ensayo, se disuelven los compuestos en acetona o dimetil sulfóxido, y después se diluye con un 0,1 % de solución acuosa de Tween 80 para formar 50 ml de líquido de ensayo, siendo el contenido de acetona o dimetil sulfóxido en la solución total de no más del 10 %.

20 Exp. 3.1. Ensayo frente a la gardama (*Laphygma exigua* Hubner)

- Se perforaron hojas de col para conseguir discos de hoja de 1 cm de diámetro empleando una perforadora. Se pulverizaron determinadas concentraciones de los compuestos de ensayo sobre ambas caras de los discos con un volumen de pulverización de 0,5 ml empleando un pulverizador Airbrush. Se introdujeron ocho insectos de ensayo
- 25 (tercer estadio larvario) en cada tratamiento tras el secado. Cada tratamiento se repitió 3 veces. Los discos tratados se colocaron en una cámara de 24 °C, 60 % - 70 % de humedad relativa, y sin luz. Al cabo de 96 h, se investigó el número de insectos supervivientes y se calculó la mortalidad.

El compuesto 1 exhibía una mortalidad del 90 % o más frente a la gardama a 10 ppm.

30 El compuesto 1 exhibía una mortalidad del 90 % o más frente a la gardama a 1 ppm.

De acuerdo con el método anterior, el compuesto 1 y el KC₁ (compuesto 833 en la patente US2005/0075372A1) se seleccionaron para el ensayo de actividad en paralelo frente a la gardama. Los resultados del ensayo se enumeran

35 en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultado del ensayo en paralelo del compuesto 1 y el KC₁ frente a la gardama (mortalidad, %)

ppm	
Compuestos	Mortalidad (%)
1	0,3
1	50
1	87,5
KC ₁	0

40 Exp. 3.2. Ensayo de actividad frente al gusano cogollero (*Mythimna separata*)

Se seleccionaron las partes medias de hojas frescas de maíz y se cortaron en secciones de 3 cm. Las secciones se sumergieron en la solución de determinada concentración de los compuestos de ensayo durante 10 segundos, se secaron y se colocaron en placas de Petri de 9 cm de diámetro. Se introdujeron ocho insectos de salud normal

(tercer estadio larvario) en cada tratamiento. Cada tratamiento se repitió 4 veces. Se estableció el agua pura como CK (control). Los discos tratados se colocaron en una cámara de 24 °C, 60 % - 70 % de humedad relativa, y luz del día. Al cabo de 72 h, se investigó el número de insectos supervivientes y se calcularon las tasas de mortalidad.

- 5 El compuesto 1 exhibe una mortalidad del 90 % o más frente al gusano cogollero a 0,4 ppm.

Exp. 3.3. Ensayo frente a la polilla dorso de diamante (*Plutella xylostella*)

- 10 Se seleccionaron hojas de col cultivadas en invernadero, se eliminó de su superficie la capa de cera y se perforaron para obtener discos de hoja de 2 cm de diámetro empleando una perforadora. Los discos se sumergieron en la solución de determinada concentración de los compuestos de ensayo durante 10 segundos, se secaron y se colocaron en placas de Petri de 9 cm de diámetro. Se introdujeron ocho insectos de salud normal (tercer estadio larvario) en cada tratamiento. Cada tratamiento se repitió 4 veces. Se estableció el agua pura como CK. Los discos tratados se colocaron en una cámara de 24 °C, 60 % - 70 % de humedad relativa, y luz del día. Al cabo de 72 h, se investigó el número de insectos supervivientes y se calculó la mortalidad.

El compuesto 1 exhibía una mortalidad del 90 % o más frente a la polilla dorso de diamante a 0,8 ppm.

Exp. 3.4. Ensayo frente al barrenador rayado del tallo (*Chilo suppressalis* (Walker))

- 20 Se seleccionaron placas de 6 pocillos, se añadieron 5 ml de alimento artificial en cada pocillo. Una vez que se solidificó el alimento, se añadieron 0,2 ml de solución de determinadas concentraciones de los compuestos de ensayo en cada pocillo empleando un muestreador continuo y se obtuvo la película uniforme en la superficie del alimento. Se introdujeron ocho insectos de salud normal (segundo estadio larvario) en cada tratamiento tras el secado. Cada tratamiento se repitió 4 veces. Se estableció el agua pura como CK. Los discos tratados se colocaron en una cámara de 24 °C, 60 % - 70 % de humedad relativa, y luz del día. Al cabo de 72 h, se investigó el número de insectos supervivientes y se calculó la mortalidad.

El compuesto 1 exhibe una mortalidad del 90 % o más frente al barrenador rayado del tallo a 10 ppm.

- 30 De acuerdo con el método anterior, el compuesto 1 y el KC₂ (compuesto 531 en la patente US2005/0075372A1) se seleccionaron para el ensayo de actividad en paralelo frente al barrenador rayado del tallo. Los resultados del ensayo se enumeran en la Tabla 5.

- 35 Tabla 5: Resultado del ensayo en paralelo del compuesto 1 y el KC₂ frente al barrenador rayado del tallo (mortalidad, %)

Compuestos	Concentración ppm	
	10	5
1	100	90
KC ₂	90	60

Exp. 3.5. Ensayo frente al enrollador de la hoja de arroz (*Cnaphalocrosis medinalis* Guenee)

- 40 Se pulverizaron los compuestos de ensayo a determinadas concentraciones sobre las hojas en el momento de máxima eclosión del enrollador de la hoja de arroz. El volumen de pulverización fue de 450 l/ha. El área de la sección de arroz era de 32 m². Cada tratamiento se repitió 3 veces. Al cabo de 7 d, se investigó el número de insectos supervivientes y se calculó la mortalidad. Los resultados se enumeran en la Tabla 6.

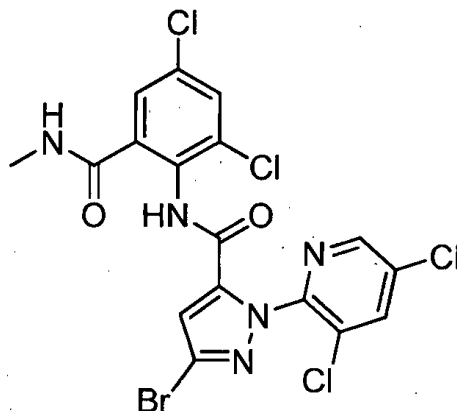
45

Tabla 6: Resultado del ensayo en paralelo del compuesto 1 y el KC₂ frente al enrollador de la hoja de arroz (mortalidad, %)

Compuestos	Dosis (g/ha)	
	60	30
1	63	56
KC ₂	52	34

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de piridil-pirazolil amida 1-sustituido representado por la siguiente fórmula:



5

2. Uso de un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 como insecticida.

10 3. Una composición insecticida que comprende un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 y un vehículo aceptable en agricultura, silvicultura o salud pública, en la que el porcentaje en peso del principio activo o de los principios activos está en el intervalo del 1 % al 99 %.

4. Un método para el control de insectos, caracterizado por aplicar la composición de la reivindicación 3 a una plaga o a un medio de crecimiento de la misma con una dosificación eficaz en un intervalo de 10 g/ha a 1000 g/ha.