

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 112**

51 Int. Cl.:

C07H 19/01 (2006.01)

A01N 43/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2002 PCT/EP2002/02044**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2002 WO02068442**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2002 E 02724184 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 1363926**

54 Título: **Sales de avermectinas sustituidas en la posición 4"y que tienen propiedades plaguicidas**

30 Prioridad:

27.02.2001 CH 373012001

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

03.07.2017

73 Titular/es:

**MERIAL, INC. (100.0%)
3239 Satellite Boulevard, Bldg. 500
Duluth, GA 30096, US**

72 Inventor/es:

PITTERNA, THOMAS

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

Observaciones:

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

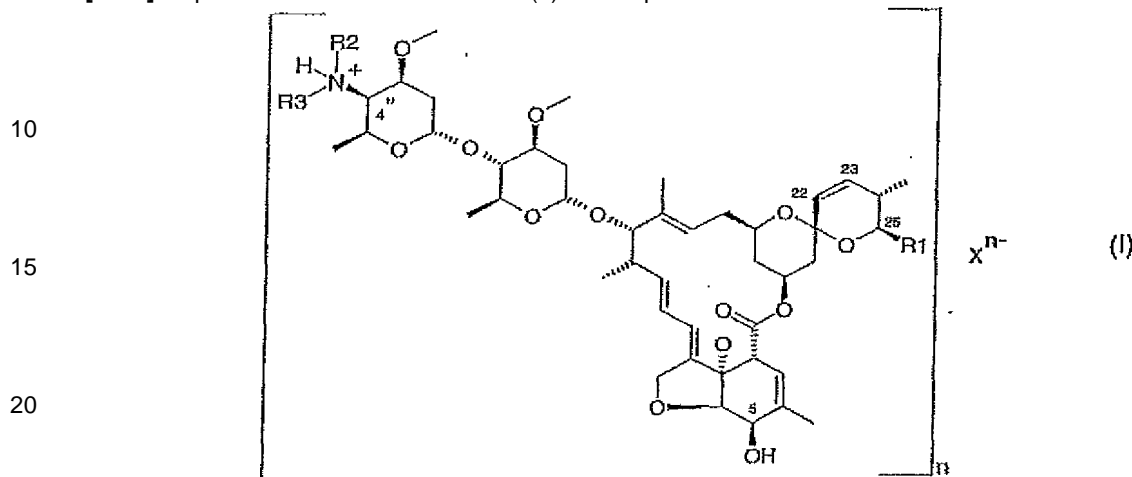
ES 2 621 112 T3

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

Sales de avermectinas sustituidas en la posición 4'' y que tienen propiedades plaguicidas

5 **[0001]** La presente invención se refiere a (1) un compuesto de fórmula



en la que

X es un anión;

n es 1, 2, 3 o 4;

R₁ es isopropilo o sec-butilo;

R₂ es hidrógeno o alquilo C₁₋₈;

30 R₃ es bencilo que contiene, en el grupo aromático, de uno a tres sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en OH, halógeno, CN, NO₂, alquilo C_{1-C2}, dimetilamino-alcoxi C_{1-C4}, cicloalquil C_{3-C6}, haloalquilo C_{1-C2}, alcoxi C_{1-C2}, haloalcoxi C_{1-C2}, fenoxi, fenil-alquilo C_{1-C6}, fenil-alquenilo C_{1-C4}, fenoxi no sustituido o sustituido con cloro o metoxi, benciloxi no sustituido o sustituido con cloro, metoxi o trifluorometilo, metilendioxi, -C(=O)R₅, -O-C(=O)R₆ y NHC(=O)R₆; o

35 R₃ es -CH₂-C(=O)alcoxi C_{1-C12}; o

R₃ es -CH₂-heterociclilo, en el que el grupo heterociclilo se selecciona entre piridilo, furanilo, tetrahidrofuranilo; piranilo, tetrahidropiranilo, pirazolilo, imidazolilo, tiazolilo, benzotienilo, quinolinilo, quinoxalinilo, benzofuranilo, bencimidazolilo, benzopirrolilo, benzotiazolilo, indolilo, cumarinilo e indazolilo, en el que los radicales mencionados están no sustituidos o monosustituidos o disustituidos independientemente entre sí por halógeno, trifluorometilo, trifluorometoxi o nitro;

40 R₅ es H, OH, NH₂, NH(alquilo C_{1-C2}), N(alquilo C_{1-C2})₂, -O-alquilo C_{1-C2}-C(=O)-R₇, -NH- alquilo C_{1-C2}-C(=O)-R₇, alquilo C_{1-C6}, alcoxi C_{1-C2}, alcoxi C_{1-C2}-alcoxi C_{1-C2}, alqueniloxi C_{2-C4}, alquiniloxi C_{2-C4}; fenilo, fenoxi, benciloxi, NH-fenilo, NH-alquilo C_{1-C6}-C(=O)-R₇; o fenilo, fenoxi, benciloxi, NH-fenilo que están sustituidos por halógeno, nitro, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi;

45 R₆ es H, alquilo C_{1-C3}, fenilo o bencilo; y

R₇ es H, OH, NH₂, NH(alquilo C_{1-C12}), N(alquilo C_{1-C12})₂, alquilo C_{1-C12}, alcoxi C_{1-C12}, alcoxi C_{1-C6}-alcoxi C_{1-C6}, alqueniloxi C_{2-C8}, fenilo, fenoxi, benciloxi o NH-fenilo;

y, cuando sea aplicable, un isómero E/Z, mezcla de isómeros E/Z y/o tautómero del mismo,

50 a un procedimiento para la preparación de estos compuestos y sus isómeros y tautómeros y al uso de los mismos; a composiciones plaguicidas en las que el principio activo se ha seleccionado de estos compuestos y sus tautómeros; y a un procedimiento de control de plagas utilizando estas composiciones.

55 **[0002]** Se proponen ciertos compuestos macrólidos para el control de plagas en la literatura, por ejemplo en USP-4 427 663, US5362863, EP0465121, WO9622300, y Mrozik H. et al., Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 5, 2435-2440 (1995) también describen macrólidos que son útiles como plaguicidas y/o parasiticidas.

60 **[0003]** Las propiedades biológicas de estos compuestos conocidos no son completamente satisfactorias, sin embargo, por cuya razón existe una necesidad de proporcionar otros compuestos que tengan propiedades plaguicidas, especialmente para el control de insectos y miembros del orden Acarina. Ese problema se resuelve según la invención mediante la provisión de los presentes compuestos de fórmula (1).

65 **[0004]** Los compuestos reivindicados según la invención son derivados de avermectina. Las avermectinas son conocidas por la persona experta en la materia. Son un grupo de compuestos plaguicidamente activos estrechamente relacionados estructuralmente que se obtienen por fermentación de una cepa del microorganismo *Streptomyces avermitilis*. Los derivados de avermectinas se pueden obtener a través de síntesis química convencional.

5 **[0005]** Las avermectinas que se pueden obtener a partir de *Streptomyces avermitis* se designan A1a, A1b, A2a, A2b, B1a, B1b, B2a y B2b. Los compuestos con la designación "A" tienen un radical metoxi en la posición 5; aquellos compuestos designados "B" tienen un grupo OH. La serie "a" comprende compuestos en los que el sustituyente R1 (en la posición 25) es un radical sec-butilo; la serie "b" tiene un radical isopropilo en la posición 25. El número 1 en el nombre de un compuesto indica que los átomos 22 y 23 están unidos por un doble enlace; el número 2 indica que están unidos por un enlace simple y el átomo de carbono 23 lleva un grupo OH. Las denominaciones anteriores se mantienen en la presente solicitud. En el caso de los derivados de avermectina no naturales según la invención para indicar el tipo estructural específico, que corresponde a la avermectina natural. Se reivindican según la invención sales de compuestos de la serie B1, más especialmente mezclas de sales de derivados de avermectina B1a y B1b.

15 **[0006]** Algunos de los compuestos de fórmula (I) pueden estar en forma de tautómeros. En consecuencia, cualquier referencia a los compuestos de fórmula (I) anteriormente en esta memoria y en lo sucesivo ha de entenderse, en su caso, que incluye también los correspondientes tautómeros, incluso si estos últimos no se mencionan específicamente en cada caso.

20 **[0007]** Los términos generales utilizados anteriormente y en lo sucesivo tienen los significados dados a continuación, salvo que se defina lo contrario.

[0008] A menos que se defina lo contrario, los grupos y compuestos que contienen carbono contienen cada uno de 1 hasta e incluyendo 6, preferiblemente de 1 hasta e incluyendo 4, especialmente 1 o 2, átomos de carbono.

25 **[0009]** Halógeno - como un grupo *per se* y como elemento estructural de otros grupos y compuestos, tales como haloalquilo, haloalcoxi y haloalquiltio - es flúor, cloro, bromo o yodo, especialmente flúor, cloro o bromo, más especialmente flúor o cloro. En los casos en los que se prefieren funciones de halógeno como un grupo saliente, bromo y yodo.

30 **[0010]** Alquilo - como un grupo *per se* y como elemento estructural de otros grupos y compuestos, tales como haloalquilo, alcoxi y alquiltio - es, en cada caso, dando la debida consideración al número de átomos de carbono contenidos en el grupo o compuesto en cuestión, ya sea de cadena lineal, es decir, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo u octilo, o ramificado, por ejemplo isopropilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, isopentilo, neopentilo o isohexilo.

35 **[0011]** Cicloalquilo - como un grupo *per se* y como elemento estructural de otros grupos y compuestos, tales como halocicloalquilo, cicloalcoxi y cicloalquiltio - es, en cada caso, dando la debida consideración al número de átomos de carbono contenidos en el grupo o compuesto en cuestión, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

40 **[0012]** Alquenilo - como un grupo *per se* y como elemento estructural de otros grupos y compuestos - es, en cada caso, teniendo la debida consideración al número de átomos de carbono y dobles enlaces conjugados o aislados contenidos en el grupo en cuestión, ya sea en cadenas lineales, por ejemplo, alilo, 2-butenilo, 3-pentenilo, 1-hexenilo, 1-heptenilo, 1,3-hexadienilo o 1,3-octadienilo, o ramificadas, por ejemplo isopropenilo, isobutenilo, isoprenilo, terc-pentenilo, isohexenilo, isohexenilo o isoocetenilo. Se prefieren grupos alquenilo que tienen de 3 a 12, especialmente de 3 a 6, más especialmente 3 o 4, átomos de carbono.

50 **[0013]** Alquínilo - como un grupo *per se* y como elemento estructural de otros grupos y compuestos - es, en cada caso, teniendo la debida consideración al número de átomos de carbono y dobles enlaces conjugados o aislados contenidos en el grupo o compuesto en cuestión, ya sea de cadenas lineales, por ejemplo propargilo, 2-butenilo, 3-pentinilo, 1-hexinilo, 1-heptinilo, 3-hexen-1-inilo o 1,5-heptadien-3-inilo, o ramificadas, por ejemplo 3-metilbut-1-inilo, 4-etilpent-1-inilo, 4-metilhex-2-inil o 2-metilhept-3-inilo. Se prefieren grupos alquínilo que tienen de 3 a 12, especialmente de 3 a 6, más especialmente 3 o 4, átomos de carbono.

55 **[0014]** Alquileno y alquilenilo son elementos puente de cadena lineal o ramificada, especialmente -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂(CH₃)CH₂-CH₂-, -CH₂C(CH₃)₂-CH₂-, -CH₂-CH=CH-CH₂- o -CH₂-CH=CH-CH₂-CH₂-.

60 **[0015]** Los grupos y compuestos que contienen carbono sustituidos con halógeno, tales como haloalquilo, haloalcoxi y haloalquiltio, pueden estar parcialmente halogenados o perhalogenados, siendo los sustituyentes de halógeno en el caso de polihalogenación ser los mismos o diferentes. Ejemplos de haloalquilo - como un grupo *per se* y como elemento estructural de otros grupos y compuestos, tales como haloalcoxi y haloalquiltio - son metilo sustituido de una a tres veces por flúor, cloro y/o bromo, tales como CHF₂ o CF₃; etilo sustituido de una a cinco veces por flúor, cloro y/o bromo, tal como CH₂CF₃, CF₂CF₃, CF₂CCl₃, CF₂CHCl₂, CF₂CHF₂, CF₂CFCl₂, CF₂CHBr₂, CF₂CHClF, CF₂CHBrF o CCIFCHClF; propilo o isopropilo sustituido de una a siete veces por flúor, cloro y/o bromo, tales como CH₂CHBrCH₂Br, CF₂CHFCF₃, CH₂CF₂CF₃ o CH(CF₃)₂; butilo o un isómero del mismo sustituido de una a nueve veces por flúor, cloro y/o bromo, tales como CF(CF₃)CHFCF₃ o CH₂(CF₂)₂CF₃; pentilo o un isómero del mismo

sustituido de una a once veces por flúor, cloro y/o bromo, tales como $\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CHF})_2\text{CF}_3$ o $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$; y hexilo o un isómero del mismo sustituido de una a trece veces por flúor, cloro y/o bromo, tal como $(\text{CH}_2)_4\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2(\text{CHF})_4\text{CF}_3$, $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ o $\text{C}(\text{CF}_3)_2(\text{CHF})_2\text{CF}_3$.

5 **[0016]** Arilo es especialmente fenilo, naftilo, antracenoilo o perilenilo, preferiblemente fenilo.

[0017] Heterociclilo se selecciona entre piridilo, furanilo, tetrahidrofuranilo, piranilo, tetrahidropiranilo, pirazolilo, imidazolilo, tiazolilo, benzotienilo, quinolinilo, quinoxalinilo, benzofuranilo, bencimidazolilo, benzopirrolilo, benzotiazolilo, indolilo, cumarinilo e indazolilo, en el que los radicales mencionados están no sustituidos o monosustituidos o disustituidos independientemente entre sí por halógeno, trifluorometilo, trifluorometoxi o nitro; Xⁿ es el anión de un ácido inorgánico, especialmente un ácido mineral, por ejemplo ácido sulfúrico, un ácido fosfórico o un hidrácido halogenado;

10 el anión de un ácido carboxílico orgánico, tal como un ácido alcano C₁-C₄-carboxílico no sustituido o sustituido, por ejemplo sustituido con halógeno, por ejemplo ácido acético, un ácido dicarboxílico saturado o insaturado, por ejemplo ácido oxálico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido ftálico, un ácido hidroxicarboxílico, por ejemplo ácido ascórbico, ácido láctico, ácido málico, ácido tartárico o ácido cítrico, o ácido benzoico;

15 el anión de un ácido subtónico orgánico, tal como un ácido alcano C₁-C₄-sulfónico o aril sulfónico no sustituido o sustituido, por ejemplo sustituido con halógeno, por ejemplo ácido metano-sulfónico o p-tolueno-sulfónico;

20 el anión de un compuesto H-C activo. Los compuestos H-C activos incluyen compuestos especialmente orgánicos que contienen sustituyentes fuertemente atractores de electrones, tales como grupos nitrilos, carbonilos o nitro. Se da especial preferencia a los aniones de los compuestos de fórmula Y₁-CH₂-Y₂, en la que Y₁ e Y₂ indican un grupo atractor de electrones. Se da especial preferencia a los aniones de malodinitrilo, ácido cianoacético, ésteres de ácido cianoacético, amidas de ácido cianoacético, ácido acetoacético, ésteres de ácido acetoacético, acetilacetona, cianocetona y ácido barbitúrico; o

25 el anión de un fenol ácido, por ejemplo ácido pícrico.

[0018] Dentro del alcance de la presente invención, se da especial preferencia a

(2) compuestos según (1) de fórmula (I) en la que R₁ es isopropilo o sec-butilo, preferiblemente en el que está presente una mezcla del derivado de isopropilo y sec-butilo;

30 (3) compuestos según uno de los grupos (1) y (2) de fórmula (I) en la que R₂ es H;

(4) compuestos según uno de los grupos (1) y (2) de fórmula (I) en la que R₂ es alquil C₁-C₃, especialmente metilo;

(5) compuestos según uno de los grupos (1), (2) y (4) de fórmula (I) en la que R₂ es etilo;

(6) compuestos según uno de los grupos (1), (2) y (4) de fórmula (I) en la que R₂ es n-propilo;

35 (7) compuestos según uno de los grupos (1) a (6) de fórmula (I) en la que R₃ es bencilo que contiene, en el grupo aromático, de uno a tres sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en OH, halógeno, CN, NO₂, alquilo C₁-C₂, dimetilamino-alcoxi C₁-C₄, cicloalquil C₃-C₆, haloalquilo C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, haloalcoxi C₁-C₂, fenoxi, fenil-alquilo C₁-C₆, fenil-alquenoilo C₁-C₄, fenoxi no sustituido o sustituido con cloro o metoxi, benciloxi no sustituido o sustituido con cloro, metoxi o trifluorometilo, metilendioxi, -C(=O)R₅, -O-C(=O)R₆ y NHC(=O)R₆;

40 R₅ es H, OH, NH₂, NH(alquilo C₁-C₂), N(alquilo C₁-C₂)₂, -O-alquilo C₁-C₂-C(=O)-R₇, -NH- alquilo C₁-C₂-C(=O)-R₇, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂-alcoxi C₁-C₂, alquenoiloxi C₂-C₄, alquinoiloxi C₂-C₄; fenilo, fenoxi, benciloxi, NH-fenilo, NH-alquilo C₁-C₆-C(=O)-R₇; o fenilo, fenoxi, benciloxi, NH-fenilo que están sustituidos por halógeno, nitro, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi;

R₆ es H, alquilo C₁-C₃, fenilo o bencilo; y

45 R₇ es H, OH, NH₂, NH(alquilo C₁-C₁₂), N(alquilo C₁-C₁₂)₂, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₆-alcoxi C₁-C₆, alquenoiloxi C₂-C₈, fenilo, fenoxi, benciloxi o NH-fenilo;

(8) compuestos según uno de los grupos (1) a (6) de fórmula (I) en la que R₃ es -CH₂-C(=O)R₅, en el que R₅ es alcoxi C₁-C₁₂; y

50 (9) compuestos según uno de los grupos (1) a (6) de fórmula (I) en la que R₃ es -CH₂-heterociclilo, y heterociclilo indica piridilo, furanilo, tetrahidrofuranilo, piranilo, tetrahidropiranilo, pirazolilo, imidazolilo, tiazolilo, benzotienilo, quinolinilo, quinoxalinilo, benzofuranilo, bencimidazolilo, benzopirrolilo, benzotiazolilo, indolilo, cumarinilo e indazolilo, en el que los radicales mencionados están no sustituidos o monosustituidos o disustituidos independientemente entre sí por halógeno, trifluorometilo, trifluorometoxi o nitro;

(10) compuestos según uno de los grupos (1) a (9) de fórmula (I) en la que Xⁿ es benzoato;

(11) compuestos según uno de los grupos (1) a (9) de fórmula (I) en la que

55 Xⁿ es un benzoato sustituido, especialmente un benzoato monosustituido o disustituido; especialmente en el que el benzoato está sustituido por uno o dos sustituyentes seleccionados independientemente entre sí entre alquilo C₁-C₄, halo-alquilo C₁-C₄, OH, SH, halógeno y fenilo; más especialmente monosustituido por metilo, terc-butilo, trifluorometilo, OH, SH, flúor o fenilo;

(12) compuestos según uno de los grupos (1) a (9) de fórmula (I) en la que

60 Xⁿ es el anión de un ácido sulfónico; especialmente un ácido alcano C₁-C₄-sulfónico o aril sulfónico sustituido por halógeno; más especialmente ácido trifluorometilsulfónico o ácido bencenosulfónico;

(13) compuestos según uno de los grupos (1) a (9) de fórmula (I) en la que

Xⁿ es el anión de un ácido alcano C₁-C₄-monocarboxílico o ácido alqueno C₁-C₄-monocarboxílico no sustituido o sustituido por OH, alcoxi C₁-C₄ o fenoxi;

65 (14) compuestos según uno de los grupos (1) a (9) de fórmula (I) en la que

Xⁿ es el anión de un ácido dicarboxílico sustituido o sustituido; especialmente ácido tartárico, ácido maleico o ácido

2,2'-oxodiacético;

(15) compuestos según uno de los grupos (1) a (9) de fórmula (I) en la que X^n es el anión de un ácido tricarbónico no sustituido o sustituido, especialmente ácido cítrico;

(16) compuestos según uno de los grupos (1) a (9) de fórmula (I) en la que

5 X^n es el anión de un ácido de la fórmula Het-COOH en la que Het es un anillo heterocíclico; especialmente en el que Het es furilo;

(17) compuestos según uno de los grupos (1) a (9) de fórmula (I) en la que

X^n es el anión de un ácido inorgánico, especialmente sulfato o hidrogenosulfato, más especialmente sulfato;

(18) compuestos según uno de los grupos (1) a (9), (14) o (15) de fórmula (I) en la que

10 n es 1 o 2, especialmente 1.

[0019] Se da especial preferencia en el contexto de la invención a los compuestos de fórmula (I) enumerados en las Tablas y, cuando sea aplicable, sus isómeros E/Z y mezclas de isómeros E/Z; más especialmente sales de los compuestos

15 4"desoxi-4"-epi-(N-metil-N-etoxicarbonilmetil-amino)-avermectina B1;

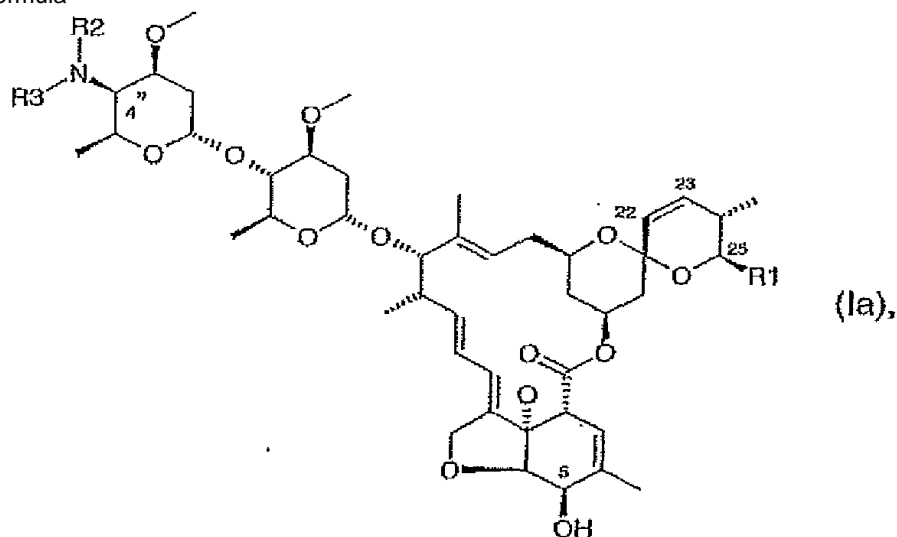
4"desoxi-4"-epi-(N-metil-N-4-difluorometoxifenilmetil-amino)-avermectina B1;

4"desoxi-4"-epi-(N-metil-N-2,5-diclorofenilmetil-amino)-avermectina B1;

4"desoxi-4"-epi-(N-metil-N-2,5-difluorofenilmetil-amino)-avermectina B1;

4"desoxi-4"-epi-(N-metil-N-2,3,4-trifluorofenilmetil-amino)-avermectina B1;

20 **[0020]** La presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de los compuestos de fórmula (I) y, cuando sea aplicable, sus tautómeros, cuyo procedimiento comprende, en primer lugar, preparar un compuesto de fórmula



45 en la que R_1 , R_2 y R_3 son como se definen para la fórmula (I) anterior; por ejemplo, de la siguiente manera:

(A) para la preparación de un compuesto de fórmula (Ia) en la que R_1 y R_2 son como se definen anteriormente en (1) para la fórmula (I), y R_3 es como se define anteriormente en (1) para la fórmula (I),

un compuesto de fórmula (Ia) en la que R_1 y R_2 son como se definen anteriormente en (1) para la fórmula (I) y R_3 es hidrógeno y que se puede preparar según procedimientos conocidos *per se*,

50 se hace reaccionar con un compuesto de fórmula R_3 -Hal en la que R_3 es como se define anteriormente en (1) para la fórmula (I) y Hal es halógeno, especialmente bromo o yodo; o

(B) para la preparación de un compuesto de fórmula (Ia) en la que R_2 y R_3 son como se definen anteriormente en (1) para la fórmula (I) y R_2 es metilo,

un compuesto de fórmula (Ia) en la que R_1 y R_3 son como se define anteriormente en (1) para la fórmula (I) y R_2 es hidrógeno, se hace reaccionar hidrógeno con un compuesto de la fórmula metil-Hal, en la que Hal es un halógeno; o con formaldehído en presencia de un agente reductor; o

(C) un compuesto de fórmula (Ia), preparado, por ejemplo, según una cualquiera de los procesos A) a B) mencionados anteriormente se hace reaccionar con un ácido XH_n en el que X y n son como se definen anteriormente en la fórmula (I).

60 **[0021]** Los comentarios realizados anteriormente en relación con los tautómeros de los compuestos de fórmula (I) se aplican análogamente a los materiales de partida mencionados anteriormente en este documento y en lo sucesivo con respecto a sus tautómeros.

65 **[0022]** Las reacciones descritas anteriormente y en lo sucesivo se llevan a cabo de una manera conocida *per se*, por ejemplo en ausencia o, habitualmente, en presencia de un disolvente o diluyente adecuado o de una mezcla de los

5 mismos, llevándose a cabo las reacciones, según sea requerido, con enfriamiento, a temperatura ambiente o con calentamiento, por ejemplo en un intervalo de temperatura de aproximadamente -80°C a la temperatura de ebullición del medio de reacción, preferiblemente de aproximadamente 0°C a aproximadamente +150°C, y, si es necesario, en un recipiente cerrado, bajo presión, bajo una atmósfera de gas inerte y/o bajo condiciones anhidras. Las condiciones de reacción especialmente ventajosas se pueden encontrar en los Ejemplos.

[0023] El tiempo de reacción no es crítico; un tiempo de reacción de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 24 horas, especialmente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 horas, es preferible.

10 [0024] El producto se aísla por procedimientos habituales, por ejemplo por medio de filtración, cristalización, destilación o cromatografía, o cualquier combinación adecuada de dichos procedimientos.

15 [0025] Los materiales de partida mencionados anteriormente y en lo sucesivo que se utilizan para la preparación de los compuestos de fórmula (I) y, cuando sea aplicable, sus tautómeros son conocidos o se pueden preparar por procedimientos conocidos *per se*, por ejemplo, como se indica a continuación.

Variante del proceso (A):

20 [0026] Entre los ejemplos de disolventes y diluyentes se incluyen: hidrocarburos aromáticos, alifáticos y alicíclicos e hidrocarburos halogenados, tales como benceno, tolueno, xileno, mesitileno, tetralina, clorobenceno, diclorobenceno, bromobenceno, éter de petróleo, hexano, ciclohexano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, dicloroetano, tricloroetileno o tetracloroetileno; éteres, tales como dietil éter, dipropil éter, diisopropil éter, dibutil éter, terc-butil metil éter, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol dimetil éter, dimetoxidietil éter, tetrahidrofurano o dioxano; alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, etilenglicol o glicerol; ácido carboxílico, tal como ácido acético o ácido fórmico; amidas, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona o triamida del ácido hexametilfosfórico; nitrilos, tales como acetonitrilo o propionitrilo; y sulfóxidos, tales como dimetilsulfóxido; y también agua; o mezclas de los disolventes mencionados; especialmente adecuados son éteres, alcoholes, agua y ácidos carboxílicos, más especialmente tetrahidrofurano, ácido acético o agua.

30 [0027] Las reacciones se llevan a cabo ventajosamente en un intervalo de temperatura de aproximadamente temperatura ambiente hasta el punto de ebullición del disolvente utilizado; dando preferencia a la reacción entre 10 y 30°C.

35 [0028] En una realización preferida de la variante (A), la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente, en tetrahidrofurano, en presencia de ácido acético. Las condiciones especialmente preferidas para la reacción se describen en el Ejemplo P1.1.

40 Variante del proceso (B):

45 [0029] Entre los ejemplos de disolventes y diluyentes se incluyen: hidrocarburos aromáticos, alifáticos y alicíclicos e hidrocarburos halogenados y éteres, tal como se indica anteriormente en la variante del proceso (A); cetonas, tales como acetona, metil etil cetona o metil isobutil cetona; alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, etilenglicol o glicerol; ésteres de ácidos carboxílicos, tales como acetato de metilo, acetato de etilo o ésteres del ácido benzoico; amidas que se indican anteriormente en la variante del proceso (A); nitrilos, tales como acetonitrilo o propionitrilo; y sulfóxidos, tales como dimetil sulfóxido; y también el agua; o mezclas de los disolventes mencionados; especialmente adecuados son agua, ésteres de ácidos orgánicos, hidrocarburos halogenados e hidrocarburos aromáticos; más especialmente mezclas de dos fases de dicho disolvente orgánico con agua.

50 [0030] Las reacciones se llevan a cabo ventajosamente en un intervalo de temperatura de aproximadamente temperatura ambiente hasta el punto de ebullición del disolvente utilizado, preferiblemente de temperatura ambiente hasta 90°C, especialmente hasta 60°C, y en presencia de una base, preferiblemente una base inorgánica, por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio o hidrógeno carbonato de sodio.

55 [0031] Las condiciones especialmente preferidas para la reacción se describen, por ejemplo, en los Ejemplos P1.2, P1.3, P2.1 y P2.7.

60 Variante del proceso (C):

65 [0032] Entre los ejemplos de disolventes y diluyentes se incluyen: hidrocarburos aromáticos, alifáticos y alicíclicos e hidrocarburos halogenados y éteres, amidas y nitrilos tal como se indica anteriormente en la variante del proceso (A); y sulfóxidos, tales como dimetil sulfóxido; o mezclas de los disolventes mencionados; siendo especialmente adecuados éteres e hidrocarburos.

[0033] Las reacciones se llevan a cabo ventajosamente en un intervalo de temperatura de 0°C hasta el punto de ebullición del disolvente utilizado, preferiblemente de 0°C a la temperatura ambiente. Las condiciones especialmente preferidas para la reacción se describen, por ejemplo, en el Ejemplo P2.2.

5 Variante del proceso (D):

[0034] Entre los disolventes adecuados se incluyen los mencionados en la variante (A); además, también cetonas, tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; y ácidos carboxílicos, tales como ácido acético o ácido fórmico; ésteres de ácidos carboxílicos, tales como acetato de metilo, acetato de etilo o ésteres del ácido benzoico.

10 **[0035]** Las reacciones se llevan a cabo ventajosamente en un intervalo de temperatura de aproximadamente temperatura ambiente hasta el punto de ebullición del disolvente utilizado, preferiblemente en presencia de una base inorgánica, por ejemplo hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio o hidrógeno carbonato de sodio.

15 **[0036]** Las condiciones especialmente preferidas para esta variante del proceso se describe, por ejemplo, en el Ejemplo P2.6.

20 **[0037]** Como alternativa, es posible seleccionar una variante reacción en la que se utiliza un agente reductor, especialmente hidrógeno molecular, y más especialmente en una mezcla de tetrahidrofurano y agua como disolvente y en presencia de un catalizador de metal pesado, especialmente un catalizador de Pd.

25 **[0038]** Las condiciones especialmente preferidas para esta variante del proceso se describen, por ejemplo, en el Ejemplo P2.5.

Variante del proceso (E):

30 **[0039]** Entre los disolventes adecuados se incluyen los mencionados en la variante (B), siendo disolventes especialmente adecuados son ésteres de ácidos orgánicos, hidrocarburos halogenados e hidrocarburos aromáticos; especialmente mezclas de dos fases de un éster con agua.

35 **[0040]** Las reacciones se llevan a cabo ventajosamente en un intervalo de temperatura de 0°C hasta el punto de ebullición del disolvente utilizado, preferiblemente de temperatura ambiente a 60°C, y en presencia de una base, preferiblemente una base inorgánica, por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio o hidrogenocarbonato de sodio.

40 **[0041]** Las condiciones especialmente preferidas para esta variante del procedimiento se describen, por ejemplo, en el Ejemplo P2.3.

[0042] En una realización alternativa, entre los disolventes adecuados se incluyen los mencionados anteriormente, preferiblemente éteres, alcoholes, agua y ácidos carboxílicos, en combinación con un hidruro, tal como un borohidruro, especialmente NaCNBH_3 .

45 **[0043]** Las condiciones especialmente preferidas para esta variante del proceso se describen, por ejemplo, en el Ejemplo P2.4.

Variante del proceso (F):

50 **[0044]** Entre los ejemplos de disolventes y diluyentes se incluyen: hidrocarburos aromáticos, alifáticos y alicíclicos e hidrocarburos halogenados; éteres, amidas y nitrilos como se indica anteriormente en la variante del proceso (A); cetonas, tales como acetona, metil etil cetona o metil isobutil cetona; ésteres de ácidos carboxílicos, tales como acetato de metilo, acetato de etilo o ésteres del ácido benzoico; y sulfóxidos, tales como dimetil sulfóxido; o mezclas de los disolventes mencionados; son especialmente adecuados ésteres de ácidos orgánicos, tales como acetato de etilo.

55 **[0045]** Como agente de extracción de agua se usan los reactivos de acoplamiento de péptidos habituales, especialmente carbodiimidas y hidroxibenzotriazoles.

60 **[0046]** Las reacciones se llevan a cabo ventajosamente en un intervalo de temperatura de 0°C hasta el punto de ebullición del disolvente utilizado, preferiblemente a temperatura ambiente.

[0047] Las condiciones especialmente preferidas para la reacción se describen, por ejemplo, en el Ejemplo P2.8.

Variante del proceso (G):

65 **[0048]** Entre los ejemplos de disolventes y diluyentes se incluyen: hidrocarburos aromáticos, alifáticos y alicíclicos y

éteres, como se indica anteriormente en la variante del proceso (A); y sulfóxidos, tales como dimetil sulfóxido; o mezclas de los disolventes mencionados; éteres, más especialmente tetrahidrofurano, siendo especialmente adecuado.

5 **[0049]** Las reacciones se llevan a cabo ventajosamente en un intervalo de temperatura de 0°C hasta el punto de ebullición del disolvente utilizado, preferiblemente de 0°C a la temperatura ambiente.

[0050] Las condiciones especialmente preferidas para la reacción se describen, por ejemplo, en el Ejemplo P2.10.

10 Variante del proceso (H):

[0051] Entre los disolventes adecuados se incluyen los mencionados en la variante (B), siendo los disolventes especialmente adecuados agua, ésteres de ácidos orgánicos, hidrocarburos halogenados e hidrocarburos aromáticos; especialmente mezclas de dos fases de dicho disolvente orgánico con agua.

15 **[0052]** Las reacciones se llevan a cabo ventajosamente en un intervalo de temperatura de 0°C hasta el punto de ebullición del disolvente utilizado, preferiblemente de 90°C hasta el punto de ebullición del disolvente, y en presencia de una base, preferiblemente una base inorgánica, por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio o hidrogenocarbonato de sodio.

20 **[0053]** Las condiciones especialmente preferidas para la reacción se describen, por ejemplo, en el Ejemplo P3.2.

Variante del proceso (I):

25 **[0054]** Entre los disolventes adecuados se incluyen los mencionados en la variante (B), siendo los disolventes especialmente adecuados agua, ésteres de ácidos orgánicos, hidrocarburos halogenados e hidrocarburos aromáticos; especialmente mezclas de dos fases de dicho disolvente orgánico con agua.

30 **[0055]** Las reacciones se llevan a cabo ventajosamente en un intervalo de temperatura de 0°C hasta el punto de ebullición del disolvente utilizado, preferiblemente de 90°C hasta el punto de ebullición, y en presencia de una base, preferiblemente una base inorgánica, por ejemplo hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio o hidrogenocarbonato de sodio.

35 **[0056]** Las condiciones especialmente preferidas para la reacción se describen, por ejemplo, en el Ejemplo P3.1.

Variante del proceso (J):

40 **[0057]** Entre los disolventes adecuados se incluyen los mencionados en la variante (B), siendo los disolventes especialmente adecuados agua, éteres de ácidos orgánicos, alcoholes y agua; especialmente mezclas de dos fases de un éter con agua.

[0058] Las reacciones se llevan a cabo ventajosamente en un intervalo de temperatura de 0°C hasta el punto de ebullición del disolvente utilizado, preferiblemente a temperatura ambiente.

45 **[0059]** Las condiciones especialmente preferidas para la reacción se describen, por ejemplo, en el Ejemplo P3.3.

Variante del proceso (K):

50 **[0060]** Los disolventes especialmente adecuados se indican en la variante del proceso (B); siendo especialmente adecuados diclorometano, acetonitrilo, acetato de etilo, tolueno y dioxano.

[0061] La operación se lleva a cabo preferiblemente en un intervalo de temperatura de 0°C hasta el punto de ebullición del disolvente, preferiblemente de 0°C a temperatura ambiente.

55 **[0062]** Las condiciones especialmente preferidas para la reacción se describen en los Ejemplos P4.1 a P5.5.

60 **[0063]** Los compuestos de fórmula (I) pueden estar en la forma de uno de los posibles isómeros o en forma de una mezcla de los mismos, en forma de isómeros puros o en forma de una mezcla isomérica, es decir, en forma de una mezcla racémica; la invención se refiere tanto a isómeros puros como a las mezclas racémicas y debe interpretarse en consecuencia anteriormente y sucesivamente, incluso si los detalles estereoquímicos no se mencionan específicamente en cada caso.

65 **[0064]** Los racematos se pueden separar en las antípodas ópticas por procedimientos conocidos, por ejemplo mediante recristalización en un disolvente ópticamente activo, mediante cromatografía sobre adsorbentes quirales, por ejemplo cromatografía líquida de alta presión (HPLC) sobre acetilcelulosa, con la ayuda de microorganismos adecuados, mediante escisión con enzimas inmovilizadas específicas o mediante la formación de compuestos de

inclusión, por ejemplo usando éteres corona quirales, estando complejado solo un isómero.

[0065] Aparte de por separación de mezclas de isómeros correspondientes, los isómeros ópticos puros se pueden obtener según la invención también mediante procedimientos generalmente conocidos de síntesis enantioselectiva, por ejemplo llevando a cabo el proceso según la invención usando materiales de partida que tienen la estereoquímica correspondientemente adecuada.

[0066] En cada caso es ventajoso aislar o sintetizar el isómero biológicamente más activo, en el que los componentes individuales tienen diferente actividad biológica.

[0067] Los compuestos de fórmula (I) también se pueden obtener en forma de sus hidratos y/o pueden incluir otros disolventes, por ejemplo disolventes que pueden haber sido utilizados para la cristalización de compuestos en forma sólida.

[0068] La invención se refiere a todas aquellas realizaciones del proceso según las cuales se utiliza un compuesto obtenible como material de partida o intermedio en cualquier etapa del proceso como material de partida y se llevan a cabo todas o algunas de las etapas restantes o se utiliza un material de partida en forma de un derivado o sal y/o sus racematos o antipodas o, especialmente, se forma bajo las condiciones de reacción.

[0069] En los procesos de la presente invención es preferible utilizar aquellos materiales de partida e intermedios que dan lugar a los compuestos de fórmula (I) que son especialmente preferidos.

[0070] La invención se refiere especialmente a los procesos de preparación descritos en los Ejemplos P1.1 a P5.5.

[0071] En el área de control de plagas, los compuestos de fórmula (I) según la invención son principios activos que exhiben una actividad preventiva y/o curativa valiosa con un espectro biocida muy ventajoso y un espectro muy amplio, incluso a bajas tasas de concentración, a la vez que son bien tolerados por animales de sangre caliente, peces y plantas. Son, sorprendentemente, igualmente adecuados para el control de plagas de plantas y los ectoparásitos y endoparásitos en humanos y más especialmente en ganado productivo, animales domésticos y mascotas. Son eficaces contra todas las etapas de desarrollo o cada una de ellas de plagas de animales normalmente sensibles, pero también de plagas animales resistentes, tales como insectos y representantes del orden Acarina, nematodos, cestodos y trematodos, al mismo tiempo que se protegen los organismos útiles. La actividad insecticida o acaricida de los principios activos según la invención puede manifestarse directamente, es decir en la mortalidad de las plagas, que tiene lugar inmediatamente o sólo después de algún tiempo, por ejemplo durante la muda, o indirectamente, por ejemplo en la reducción de la oviposición y/o tasa de eclosión, correspondiendo una buena actividad a una mortalidad de al menos 50 a 60%.

[0072] La acción de los compuestos según la invención y las composiciones que los comprenden contra plagas de animales puede ampliarse significativamente y adaptarse a las circunstancias dadas por la adición de otros insecticidas, acaricidas o nematocidas. Los aditivos adecuados incluyen, por ejemplo, representantes de las siguientes clases de principios activos: compuestos organofosforados, nitrofenoles y derivados, formamidinas, ureas, carbamatos, piretroides, hidrocarburos clorados y preparados de *Bacillus thuringiensis*.

[0073] Los ejemplos de componentes de mezcla especialmente adecuados incluyen: azametifos; clorfenvin-fos; bupirinato; cipermetrina, cipermetrina cis elevado; ciromazina; diafenturión; diazinón; diclorvos; dicrotofos; diciclanil; fenoxicarb; fluzurón; furatiocarb; isazofos; iodfenfos; kinopreno; lufenurón; methacrifos; metidation; monocrotofos; fosfamidón; profenofos; diofenolan; una sustancia obtenible de la cepa GC91 de *Bacillus thuringiensis* o de NCTC11821; pimetozina; bromopropilato; metopreno; disulfotonsulfona; quinalfos; taufluvalinato; tiociclam; tiometón; aldicarb; azinfos-metilo; benfuracarb; bifentrina; buprofezina; carbofurano; dibutilaminotio; cartap; clorfluazuron; clorpirifos; ciflutrina; alfa-cipermetrina; zeta-cipermetrina; deltametrina; diflubenzurón; endosulfán; etiofencarb; fenitrotión; fenazaquina; fenobucarb; fenvalerato; formotión; metiocarb; heptenofos; imidacloprid; isoprocarb; metamidofos; metomilo; mevinfos; paratión; paratión-metilo; fosalona; pirimicarb; propoxur; teflubenzurón; terbufos; triazamato; abamectina; fenobucarb; tebufenozida; fipronil; beta-ciflutrina; silafluofeno; fenpiroximato; piridaben; primicarb; piriproxifeno; pirimidifen; nematorin; nitenpiram; NI-25, acetamiprid; avermectina B₁ (abamectina); un extracto activo contra insectos de una planta; una preparación que comprende nematodos activos contra insectos; una preparación obtenible a partir de *Bacillus subtilis*; una preparación que comprende hongos activos contra insectos; una preparación que comprende virus activos contra insectos; AC 303 630; acefato; acrinatrina; alanicarb; alfametrina; amitraz; AZ 60541; azinfos A; azinfos M; azociclotina; bendiocarb; bensultap; betaciflutrina; BPMC; brofenprox; bromofos A; bufencarb; butocarboxim; butilpiridaben; cadusafos; carbaril; carbofenotión; cloetocarb; cloretoxifos; clormefos; cis-res-metrina; clocitrina; clofentezina; cianofos; cicloprotrina; cihexatina; demetón M; demetón S; demetón-S-metilo; diclofention; diclifos; dietion; dimetoato; dimetilvinfos; dioxatión; edifenfos; emamectina; esfenvalerato; etión; etofenprox; etoprofos; etrimfos; fenamifos; óxido de fenbutaestaño; fenotiocarb; fenpropatrina; fenpirad; fentión; fluazinam; flucicloxuron; flucitrinato; flufenoxurón; flufenprox; fonofos; fostiazato; fubfenprox; HCH; hexaflumurón; hexitiazox; IKI-220; iprobenfos; isofenfos; isoxation; ivermectina; lambda-cialotrina; malatión; mecarbam; mesulfenfos; metaldehído; metolcarb; milbemectina; moxidectina; naled; NC 184; ometoato; oxamil; oxidemetón M; oxideprofos; permetrina; fentoato; forato; fosmet;

foxim; pirimifos M; pirimifos A; promecarb; propafos; protiofos; protoato; piraclufos; pirada-fention; piresmetrina; piretrum; RH 5992; saliti3n; sebufos; sulfotep; sulprof3s; tebufenpirad; tebupirimfos; teflutrina; temefos; terbam; tetraclorvinfos; tiacloprid; tiametoxam; tiafenox; tiodicarb; tiofanox; tionazina; turingiensina; tralometrina; triaraten; triazofos; triazur3n; triclorf3n; triflumur3n; trimetacarb; vamidoti3n; xililcarb; YI 5301/5302; zetametrina; DPX-MP062; RH-2485; D 2341 o XMC (3,5-xilil metilcarbamato).

[0074] Dichas plagas de animales incluyen, por ejemplo, las mencionadas en la solicitud de patente europea EP-A-736 252, p3gina 5, l3nea 55, hasta la p3gina 6, l3nea 55. Las plagas mencionadas en la misma, por lo tanto se incluyen por referencia en la materia de la presente invenci3n.

[0075] Tambi3n es posible controlar plagas de la clase Nematoda utilizando los compuestos seg3n la invenci3n. Dichas plagas incluyen, por ejemplo, nematodos de los nudos de la ra3z, nematodos formadores de quistes y tambi3n nematodos del tallo y de las hojas; especialmente de *Heterodera* spp, por ejemplo *Heterodera schachtii*, *Heterodera avenae* y *Heterodera trifolii*.; *Globodera* spp, por ejemplo *Globodera rostochiensis*.; *Meloidogyne* spp, por ejemplo *Meloidogyne incognita* y *Meloidogyne javanica*.; *Radopholus* spp, por ejemplo, *Radopholus simiis*.; *Pratylenchus*, por ejemplo *Pratylenchus neglectans* y *Pratylenchus penetrans*; *Tylenchulus*, por ejemplo *Tylenchulus semipenetrans*; *Longidorus*, *Trichodorus*, *Xiphinema*, *Ditylenchus*, *Apheenchoides* y *Anguina*; en particular, *Meloidogyne*, por ejemplo *Meloidogyne incognita*, y *Heterodera*, por ejemplo *Heterodera glycines*.

[0076] Un aspecto especialmente importante de la presente invenci3n es el uso de los compuestos de f3rmula (I) seg3n la invenci3n en la protecci3n de plantas contra plagas de alimentaci3n parasitaria.

[0077] Los compuestos seg3n la invenci3n se pueden usar para controlar, es decir inhibir o destruir, plagas del tipo mencionado que aparecen en plantas, especialmente en plantas 3tiles y ornamentales en agricultura, en horticultura y en silvicultura, o en partes de tales plantas, tales como las frutas, flores, hojas, tallos, tub3rculos o ra3ces, mientras que en algunos casos partes de las plantas que crecen m3s tarde todav3a est3n protegidas contra estas plagas.

[0078] Los cultivos diana incluyen especialmente cereales, tales como trigo, cebada, centeno, avena, arroz, ma3z y sorgo; remolacha, tal como remolacha azucarera y remolacha forrajera; fruta, por ejemplo pom3ceas, frutos de hueso y frutos blandos, tales como manzanas, peras, ciruelas, melocotones, almendras, cerezas y bayas, por ejemplo fresas, frambuesas y moras; plantas leguminosas, tales como jud3as, lentejas, guisantes y soja; plantas oleaginosas, tales como colza, mostaza, amapola, oliva, girasol, coco, aceite de ricino, cacao y cacahuetes; cucurbit3ceas, tales como calabacines, pepinos y melones; plantas de fibra, tales como algod3n, lino, c3ñamo y yute; c3tricos, tales como naranjas, limones, pomelos y mandarinas; verduras, tales como espinacas, lechugas, esp3rragos, coles, zanahorias, cebollas, tomates, patatas y piment3n; laur3ceas, tales como aguacate, canela y alcanfor; y tabaco, nueces, caf3, berenjenas, caña de az3car, t3, pimienta, vides, l3pulo, pl3tanos, plantas de caucho natural y ornamentales.

[0079] Otras 3reas de uso de los compuestos seg3n la invenci3n son la protecci3n de bienes almacenados y trasteros y la protecci3n de materias primas, y tambi3n en el sector de la higiene, especialmente la protecci3n de animales dom3sticos y ganado productivo contra plagas del tipo mencionado, m3s especialmente la protecci3n de animales dom3sticos, especialmente gatos y perros, del ataque de pulgas, garrapatas y nematodos.

[0080] La invenci3n se refiere por tanto tambi3n a composiciones plaguicidas, tales como concentrados emulsionables, concentrados en suspensi3n, soluciones directamente pulverizables o diluibles, pastas extensibles, emulsiones diluidas, polvos humectables, polvos solubles, polvos dispersables, polvos humectables, polvos, gr3nulos y encapsulaciones de sustancias polim3ricas, que comprenden al menos uno de los compuestos seg3n la invenci3n, realiz3ndose la elecci3n de la formulaci3n seg3n los objetivos pretendidos y las circunstancias imperantes.

[0081] El principio activo se usa en estas composiciones en forma pura, un principio activo s3lido, por ejemplo, en un tamaño de part3cula espec3fico, o preferiblemente junto con al menos uno de los adyuvantes habituales en la tecnolog3a de la formulaci3n, tales como extendedores, por ejemplo disolventes o portadores s3lidos, o compuestos tensioactivos (surfactantes). En el 3mbito del control de par3sitos en humanos, animales dom3sticos, ganado productivo y mascotas ser3 evidente que s3lo se utilizan aditivos fisiol3gicamente tolerables.

[0082] Como coadyuvantes de formulaci3n se utilizan, por ejemplo, portadores s3lidos, disolventes, estabilizadores, adyuvantes de "liberaci3n lenta", colorantes y opcionalmente sustancias tensoactivas (surfactantes). Los portadores y adyuvantes adecuados incluyen todas las sustancias utilizadas habitualmente. Como adyuvantes, tales como disolventes, portadores s3lidos, compuestos tensioactivos, tensioactivos no i3nicos, tensioactivos cati3nicos, tensioactivos ani3nicos y otros adyuvantes en las composiciones utilizados seg3n la invenci3n, entran en consideraci3n, por ejemplo, los descritos en EP- A-736252, p3gina 7, l3nea 51 a la p3gina 8, l3nea 39.

[0083] Las composiciones para utilizar en la protecci3n de cultivos y en humanos, animales dom3sticos y ganado productivo comprenden generalmente del 0,1 al 99%, especialmente del 0,1 al 95%, de principio activo y del 1 al

99,9%, especialmente del 5 al 99,9%, de al menos un adyuvante sólido o líquido, incluyendo la composición generalmente del 0 al 25%, especialmente del 0,1 al 20%, de agentes tensioactivos (% = % en peso en cada caso). Aunque los productos comerciales se formularán preferiblemente como concentrados, el usuario final empleará normalmente formulaciones diluidas que tienen concentraciones considerablemente inferiores de principio activo.

5 **[0084]** Los productos de protección de cultivos preferidos tienen especialmente las siguientes composiciones (% = porcentaje en peso):

Concentrados emulsionables:

| | |
|------------------|--------------------------------------|
| Principio activo | 1 a 90%, preferiblemente de 5 a 20% |
| Tensioactivo | 1 a 30%, preferiblemente de 10 a 20% |
| Disolvente | 5 a 98%, preferiblemente de 70 a 85% |

10

Polvos:

| | |
|------------------|---|
| Principio activo | 0,1 a 10%, preferiblemente de 0,1 a 1% |
| Portador sólido | 99,9 a 90%, preferiblemente de 99,9 a 99% |

15

Concentrados en suspensión:

| | |
|------------------|---------------------------------------|
| Principio activo | 5 a 75%, preferiblemente de 10 a 50% |
| Agua | 94 a 24%, preferiblemente de 88 a 30% |
| Tensioactivo | 1 a 40%, preferiblemente de 2 a 30% |

Polvos humectables:

| | |
|------------------|---------------------------------------|
| Principio activo | 0,5 a 90%, preferiblemente de 1 a 80% |
| Tensioactivo | 0,5 a 20%, preferiblemente de 1 a 15% |
| Portador sólido | 5 a 99%, preferiblemente de 15 a 98% |

20

Gránulos:

| | |
|------------------|---|
| Principio activo | 0,5 a 30%, preferiblemente de 3 a 15% |
| Portador sólido | 99,5 a 70%, preferiblemente de 97 a 85% |

25

[0085] Las composiciones según la invención pueden también comprender adyuvantes adicionales sólidos o líquidos, tales como estabilizantes, por ejemplo aceites vegetales o aceites vegetales epoxidados (por ejemplo aceite de coco, aceite de colza o aceite de soja epoxidados), antiespumantes, por ejemplo aceite de silicona, conservantes, reguladores de la viscosidad, aglutinantes y/o agentes de pegajosidad, así como fertilizantes u otros principios activos para obtener efectos especiales, por ejemplo acaricidas, bactericidas, fungicidas, nematocidas, molusquicidas o herbicidas selectivos.

30

[0086] Los productos de protección de cultivos según la invención se preparan de forma conocida, en ausencia de adyuvantes, por ejemplo por molienda, tamizado y/o compresión de un principio activo sólido o mezcla de ingredientes activos, por ejemplo hasta un cierto tamaño de partícula, y en presencia de al menos un adyuvante, por ejemplo mezclando íntimamente y/o triturando el principio activo o mezcla de ingredientes activos con el adyuvante o adyuvantes. La invención se refiere asimismo a aquellos procesos para la preparación de las composiciones según la invención y al uso de los compuestos de fórmula (I) en la preparación de estas composiciones.

35

[0087] La invención se refiere también a los procedimientos de aplicación de los productos de protección de cultivos, es decir, los procedimientos para controlar plagas del tipo mencionado, tales como pulverización, atomización, espolvoreo, revestimiento, recubrimiento, dispersión o vertido, que se seleccionan según los objetivos pretendidos y las circunstancias imperantes, y al uso de las composiciones para controlar plagas del tipo mencionado. Las tasas típicas de concentración son de 0,1 a 1000 ppm, preferiblemente de 0,1 a 500 ppm, de principio activo. Las tasas de aplicación por hectárea son generalmente de 1 a 2000 g de principio activo por hectárea, especialmente de 10 a 1000 g/ha, preferiblemente de 20 a 600 g/ha.

40

45

[0088] Un procedimiento preferido de aplicación en el área de la protección de cultivos es la aplicación al follaje de las plantas (aplicación foliar), siendo la frecuencia y la tasa de aplicación dependiente del riesgo de infestación por la plaga en cuestión. Sin embargo, el principio activo también puede penetrar en las plantas a través de las raíces (acción sistémica) cuando el lugar de las plantas se impregna con una formulación líquida o cuando el principio activo se incorpora en forma sólida en el lugar de las plantas, por ejemplo en el del suelo, por ejemplo en forma granular (aplicación al suelo). En el caso de cultivos de arrozales, tales gránulos pueden aplicarse en cantidades dosificadas al campo de arroz inundado.

50

[0089] Los productos de protección de cultivos según la invención son adecuados también para la protección del material de propagación de plantas, por ejemplo, semillas, tales como frutos, tubérculos o granos, o esquejes de plantas, contra las plagas de animales. El material de propagación puede tratarse con la composición antes de la

plantación: la semilla, por ejemplo, puede recubrirse antes de ser sembrada. Los principios activos según la invención también pueden aplicarse a granos (recubrimiento), ya sea por impregnación de las semillas en una formulación líquida o recubriéndolos con una formulación sólida. La composición también se puede aplicar al sitio de plantación cuando se planta el material de propagación, por ejemplo al surco de siembra durante la siembra. La invención se refiere también a tales procedimientos de tratamiento de material de propagación de la planta y al material de propagación de la planta así tratado.

Ejemplos de Preparación: Reparación de las bases libres

10 * Indica ejemplos de referencia

Ejemplo P1.1: 4"-desoxi-4"-epi-(N-3-fluorofenilmetil-amino)-avermectina B1

15 **[0090]** Se disuelven 1,0 g de 4"-desoxi-4"-epi-amino-avermectina B1 en 12 ml de tetrahidrofurano. Se añaden 1,8 ml de ácido acético, 0,2 ml de agua y 0,18 ml de 3-fluorobenzaldehído. A continuación, se añaden 90 mg de cianoborohidruro de sodio. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 12 horas. La extracción se lleva a cabo a continuación con acetato de etilo y una solución saturada de cloruro de sodio; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y los disolventes se separan por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (hexano/acetato de etilo), proporcionando 4"-desoxi-4"-epi-(N-3-fluorofenilmetil-amino)-avermectina B1.

20 * Ejemplo P1.2: 4"-desoxi-4"-epi-N-etilamino-avermectina B1

25 **[0091]** Se disuelven 4,0 g de 4"-desoxi-4"-epi-amino-avermectina B1 en 24 ml de acetato de etilo. Se añaden 7,4 ml de yoduro de etilo y 24 ml de bicarbonato de sodio (1 N en agua). La mezcla se agita vigorosamente a temperatura ambiente durante 14 horas. A continuación, se separan las fases; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y los disolventes se separan por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (hexano/acetato de etilo), produciendo 4"-desoxi-4"-epi-N-etilamino-avermectina B1.

30 Ejemplo P1.3: 4"-Desoxi-4"-epi-N-(isopropoxicarbonil-metil)-amino-avermectina B1

35 **[0092]** Se disuelven 300 mg de 4"-desoxi-4"-epi-amino-avermectina B1 en 3 ml de acetato de etilo. Se añaden 620 mg de bromoacetato de isopropilo y 3 ml de bicarbonato de sodio (1 N en agua). La mezcla se agita vigorosamente a temperatura ambiente durante 18 horas. A continuación, se separan las fases; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y el disolvente se separa por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (hexano/acetato de etilo), produciendo 4"-desoxi-4"-epi-N-(isopropoxi-carbonil-metil)-amino-avermectina B1.

* Ejemplo P2.1: 4"-desoxi-4"-epi-(N-metil-N-1-propen-3-il-amino)-avermectina B1

40 **[0093]** Se disuelven 600 mg de 4"-desoxi-4"-epi-metilamino-avermectina B1 en 6 ml de acetato de etilo. Se añaden 0,56 ml de bromuro de alilo y 6 ml de bicarbonato de sodio (1 N en agua). La mezcla se agita vigorosamente a 60°C durante 18 horas, a continuación se enfría. A continuación, se separan las fases; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y el disolvente se separa por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (hexano/acetato de etilo), proporcionando 4"-desoxi-4"-epi-(N-metil-N-1-propen-3-il-amino)-avermectina B1.

45 * Ejemplo P2.2: 4"-desoxi-4"-epi-(N-2-hidroxietil-N-metilamino)-avermectina B1

50 **[0094]** Etapa 1: Se disuelven 4,55 g de 4"-desoxi-4"-epi-metilamino-avermectina B1 en 45 ml de acetato de etilo. Se añaden 8,6 g de bromoacetato de etilo y 45 ml de bicarbonato de sodio (1 N en agua). La mezcla se agita vigorosamente a 60°C durante 18 horas, a continuación se enfría. A continuación, se separan las fases; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y el disolvente se separa por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (hexano/acetato de etilo), produciendo 4"-desoxi-4"-epi-(N-metil-N-etoxicarbonilmetil-amino)-avermectina B1.

55 **[0095]** Etapa 2: Se disuelven 300 mg de 4"-desoxi-4"-epi-(N-metil-N-etoxicarbonilmetil-amino)-avermectina B1 en 6 ml de tolueno. Con agitación a temperatura ambiente, se añaden 1,3 ml de hidruro de diisobutilaluminio (1,2 mol/l en tolueno). Después de 15 minutos, se lleva a cabo la extracción con acetato de etilo y una solución saturada de cloruro de amonio. A continuación, se separan las fases; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y el disolvente se separa por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (acetato de etilo/metanol), proporcionando 4"-desoxi-4"-epi-(N-2-hidroxietil-N-metilamino)-avermectina B1.

60 * Ejemplo P2.3: 4"-desoxi-4"-epi-(N-isopropil-N-metilamino)-avermectina B1

65 **[0096]** Se disuelven 2,0 g de 4"-desoxi-4"-epi-isopropilamino-avermectina B1 en 20 ml de acetato de etilo. Se añaden 4 ml de yoduro de metilo y 20 ml de bicarbonato de sodio (1 N en agua) y la mezcla se agita vigorosamente a 60°C durante 14 horas, a continuación se enfría. A continuación, se separan las fases; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y el disolvente se separa por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel

de sílice (acetato de etilo), produciendo 4"-desoxi-4"-epi-(N-isopropil-N-metilamino)-avermectina B1.

* Ejemplo P2.4: 4"-desoxi-4"-epi-(N-isopropil-N-metilamino)-avermectina B1

5 **[0097]** Se disuelven 9,14 g de 4"-desoxi-4"-epi-isopropilamino-avermectina B1 en 100 ml de metanol. Se añaden 15 ml de ácido píválico y 25 ml de solución de formaldehído (37% en agua). A continuación, se añaden 0,7 g de cianoborohidruro de sodio. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora, a continuación, el metanol se evapora en vacío y el residuo se extrae con acetato de etilo y una solución saturada de bicarbonato de sodio. A
10 continuación, se separan las fases; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y el disolvente se separa por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (acetato de etilo/metanol), obteniéndose 4"-desoxi-4"-epi-(N-isopropil-N-metilamino)-avermectina B1.

* Ejemplo P2.5: 4"-desoxi-4"-epi-(N-carboximetil-N-metilamino)-avermectina B1

15 **[0098]** Etapa 1: Se disuelven 10 g de 4"-desoxi-4"-epi-metilamino-avermectina B1 en 100 ml de acetato de etilo. Se añaden 15,6 g de bromoacetato de bencilo y 100 ml de bicarbonato de sodio (1 N en agua). La mezcla se agita vigorosamente a 60°C durante 5 días, a continuación se enfría. A continuación, se separan las fases; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y el disolvente se separa por destilación. El residuo se purifica mediante
20 cromatografía en gel de sílice (hexano/acetato de etilo), proporcionando 4"-desoxi-4"-epi-(N-benciloxicarbonil-metil-N-metilamino)-avermectina B1.

[0099] Etapa 2: Se disuelven 7,8 g de 4"-desoxi-4"-epi-(N-benciloxicarbonil-metil-N-metilamino)-avermectina B1 en 100 ml de tetrahidrofurano. Se añaden 780 mg de paladio (5% sobre carbono) y se lleva a cabo la hidrogenación a presión normal y temperatura ambiente. Después de una hora, la absorción de hidrógeno ha cesado. La mezcla se
25 filtra sobre Celite y el disolvente se evapora, produciendo 4"-desoxi-4"-epi-(N-carboximetil-N-metilamino)-avermectina B1.

* Ejemplo P2.6: 4"-desoxi-4"-epi-(N-carboximetil-N-metilamino)-avermectina B1

30 **[0100]** Etapa 1: Se disuelven 15 g de 4"-desoxi-4"-epi-metilamino-avermectina B1 en 120 ml de acetato de etilo. Se añaden 26 g de bromoacetato de metilo y 120 ml de bicarbonato de sodio (1 N en agua). La mezcla se agita vigorosamente a 60°C durante 5 días, a continuación se enfría. A continuación, se separan las fases; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y el disolvente se separa por destilación. El residuo se purifica mediante
35 cromatografía en gel de sílice (hexano/acetato de etilo), proporcionando 4"-desoxi-4"-epi-(N-metoxicarbonil-metil-amino-N-metil) avermectina B1.

[0101] Etapa 2: 10 g de Se disuelven 4"-desoxi-4"-epi-(N-metoxicarbonilmetil-amino-N-metil)avermectina B1 en 90 ml de tetrahidrofurano. Se añaden 10 ml de agua y 440 mg de hidróxido de litio monohidratado y se lleva a cabo agitación a temperatura ambiente durante 14 horas. Se lleva a cabo a continuación una extracción con agua y éter dietílico, y la fase acuosa se separa y se liofiliza. El residuo se extrae con acetato de etilo y ácido cítrico (10% en agua); la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y el disolvente se separa por destilación, obteniéndose 4"-
40 desoxi-4"-epi-(N-carboximetil-N-metilamino)-avermectina B1.

* Ejemplo P2.7: 4"-desoxi-4"-epi-(N-etil-N-metilamino)-avermectina B1

45 **[0102]** Se disuelven 8,0 g de 4"-desoxi-4"-epi-N-metilamino-avermectina B1 en 50 ml de acetato de etilo. Se añaden 15 ml de yoduro de etilo y 50 ml de bicarbonato de sodio (1 N en agua). La mezcla se agita vigorosamente a 60°C durante 2 días. A continuación, se separan las fases; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y los disolventes se separan por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (acetato de
50 etilo/metanol), proporcionando 4"-desoxi-4"-epi-(N-etil-N-metilamino)-avermectina B1.

* Ejemplo P2.8: 4"-desoxi-4"-epi-{N-[(1-benciloxicarbonil-etilcarbamoil)metil]-N-metilamino}avermectina B1

55 **[0103]** Se disuelven 500 mg de 4"-desoxi-4"-epi-(N-carboximetil)-N-metilamino}avermectina B en 5 ml de acetato de etilo, a continuación, se añadieron 170 mg de éster bencílico de L-alanina, 72 mg de 1-hidroxi-7-aza-benzotriazol y 110 mg de N,N-diciclohexilcarbodiimida. Se lleva a cabo agitación a temperatura ambiente durante 7 días. A continuación, la mezcla se extrae con acetato de etilo y bicarbonato de sodio (1 N en agua); la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y el disolvente se separa por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (hexano/acetato de etilo), proporcionando 4"-desoxi-4"-epi-{N-[(1-benciloxicarbonil-etilcarbamoil)metil]-N-
60 metilamino} avermectina B1.

* Ejemplo P2.9: 4"-desoxi-4"-epi-{N-[(1-carboxi-etilcarbamoil)metil]-N-metil-amino} avermectina B1

65 **[0104]** Se disuelven 160 mg de 4"-desoxi-4"-epi-{N-[(7-benciloxicarbonil-etilcarbamoil)metil]-N-metilamino} avermectina B1 en 10 ml de tetrahidrofurano. Se añaden 50 mg de paladio (5% sobre carbono) y se lleva a cabo hidrogenación a presión normal y temperatura ambiente. Después de 3 horas, la absorción de hidrógeno ha cesado.

La mezcla se filtra sobre Celite y el disolvente se evapora, produciendo 4"-desoxi-4"-epi-{N-[(1-carboxi-etilcarbamoil)metil]-N-metilamino}-avermectina B1.

* Ejemplo P2.10: 4"-desoxi-4"-epi-[N-(2-hidroxi-2-metil-propil)-N-metilamino] avermectina B1

[0105] Se disuelven 300 mg de 4"-desoxi-4"-epi-(N-metil-N-etoxicarbonilmetil-amino)-avermectina B1 (etapa 1 de P2.2) en 6 ml de tetrahidrofurano. Con agitación a temperatura ambiente, se añaden 0,64 ml de bromuro de metilmagnesio (3 mol/l en dimetil éter). Después de una hora, se lleva a cabo la extracción con acetato de etilo y una solución saturada de cloruro de amonio. A continuación, se separan las fases; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y los disolventes se separan por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (acetato de etilo/metanol), proporcionando 4"-desoxi-4"-epi-[N-(2-hidroxi-2-metil-propil)-N-metil-amino] avermectina B1.

* Ejemplo P3.1: 4"-desoxi-4"-epi-[N,N-bis(1-fenil-1-propen-3-il)amino]-avermectina B1

[0106] Se disuelven 3,48 g de 4"-desoxi-4"-epi-aminoavermectina B1 en 40 ml de acetato de etilo. Se añaden 4,62 g de 3-bromo-1-fenil-1-propeno y 40 ml de bicarbonato de sodio (1 N en agua). La mezcla se agita vigorosamente a 60°C durante 3 días y a continuación se enfría. A continuación, se separan las fases; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y el disolvente se separa por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (hexano/acetato de etilo) proporcionando 4"-desoxi-4"-epi-[N,N-bis(1-fenil-1-propen-3-il)amino] avermectina B1.

* Ejemplo P3.2: 4"-desoxi-4"-epi-(azetidín-1-il)-avermectina B1

[0107] Se disuelven 300 mg de 4"-desoxi-4"-epi-amino-avermectina B1 en 1 ml de tolueno. Se añaden 0,106 ml de 1,3-dibromopropano y 1 ml de bicarbonato de sodio (1 N en agua). La mezcla se agita vigorosamente a 90°C durante 24 horas, a continuación se enfría. A continuación, se separan las fases; la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y el disolvente se separa por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (acetato de etilo/metanol), proporcionando 4"-desoxi-4"-epi-(azetidín-1-il) avermectina B1.

* Ejemplo P3.3: 4"-desoxi-4"-epi-[N,N-bis(3,3-dimetil-butil)amino] avermectina B1

[0108] Se disuelven 0,87 g de 4"-desoxi-4"-epi-amino-avermectina B1 en 10 ml de tetrahidrofurano. Se añaden 1 ml de ácido pívico, 0,1 ml de agua y 0,60 g de 3,3-dimetilbutiraldehído. A continuación, se añaden 0,38 g de cianoborohidruro de sodio. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 14 horas. A continuación, se lleva a cabo la extracción con acetato de etilo y bicarbonato de sodio (1 N en agua); la fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio y los disolventes se separan por destilación. El residuo se purifica mediante cromatografía en gel de sílice (hexano/acetato de etilo), proporcionando 4"-desoxi-4"-epi-[N, N-bis(3,3-dimetil-butil)amino] avermectina B1.

Preparación de sales de fórmula (I)

* Indica ejemplos de referencia

* Ejemplo P4.1: Preparación de benzoato de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamonio-avermectina B1

[0109] Se disuelven 500 mg de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamino-avermectina B1 y 67 mg de ácido benzoico en 5 ml de diclorometano. El disolvente se evapora y el residuo se suspende en dietil éter y se separa por filtración sobre una frita de vidrio. El residuo de la filtración se lava con dietil éter y se seca en la frita en una corriente de aire. Se obtiene benzoato de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamonio- avermectina B1.

* Ejemplo P4.2: Preparación de maleato de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamonio-avermectina B1 (1:1)

[0110] Se disuelven 500 mg de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamino-avermectina B1 y 64 mg de ácido maleico en 5 ml de diclorometano. El disolvente se evapora y el residuo se suspende en dietil éter y se separa por filtración sobre una frita de vidrio. El residuo de filtración se lava con dietil éter y se seca en la frita en una corriente de aire. Se obtiene maleato de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamonio-avermectina B1.

* Ejemplo P4.3: Preparación de salicilato de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamonio-avermectina B1

[0111] Se disuelven 500 mg de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamino-avermectina B1 y 76 mg de ácido salicílico en 5 ml de diclorometano. El disolvente se evapora y el residuo se suspende en dietil éter y se separa por filtración sobre una frita de vidrio. El residuo de filtración se lava con dietil éter y se seca en la frita en una corriente de aire. Se obtiene salicilato de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamonio-avermectina B1.

* Ejemplo P4.4: Preparación de citrato de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamonio-avermectina B1 (1:1)

[0112] Se disuelven 500 mg de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamino-avermectina B1 y 106 mg de ácido cítrico en 5 ml

de diclorometano. El disolvente se evapora y el residuo se suspende en dietil éter y se separa por filtración sobre una frita de vidrio. El residuo de filtración se lava con dietil éter y se seca en la frita en una corriente de aire. Se obtiene citrato de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamonio-avermectina B1.

5 * Ejemplo P4.5: Preparación de bencenosulfonato de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamonio-avermectina B1

10 [0113] Se disuelven 500 mg de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamino-avermectina B1 y 87 mg de ácido bencenosulfónico en 5 ml de acetonitrilo. El disolvente se evapora y el residuo se suspende en dietil éter y se separa por filtración sobre una frita de vidrio. El residuo de filtración se lava con dietil éter y se seca en la frita en una corriente de aire. Se obtiene bencenosulfonato de 4"-desoxi-4"-epi-N,N-dimetilamonio-avermectina B1.

15 * Ejemplo P5.1: Preparación de benzoato de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropil-amonio-avermectina B1

15 [0114] Se disuelven 300 mg de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropilamino-avermectina B1 y 38 mg de ácido benzoico en 1 ml de acetonitrilo. El disolvente se evapora y el residuo se suspende en una pequeña cantidad de hexano y se separa por filtración a través de una frita de vidrio. El residuo de filtración se seca en la frita en una corriente de aire. Se obtiene benzoato de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropil-amonio-avermectina B1.

20 * Ejemplo P5.2: Preparación de maleato de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropil-amonio-avermectina B1 (1:1)

20 [0115] Se disuelven 300 mg de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropilamino-avermectina B1 y 36 mg de ácido maleico en 1 ml de acetonitrilo. Se añaden 3 ml de tolueno y a continuación 20 ml de hexano. La mezcla se filtra sobre una frita de vidrio, se lava con hexano y se seca en la frita en una corriente de aire. Se obtiene maleato de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropil-amonio-avermectina B1.

25 * Ejemplo P5.3: Preparación de salicilato de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropil-amonio-avermectina B1.

30 [0116] Se disuelven 300 mg de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropilamino-avermectina B1 y 43 mg de ácido salicílico en 1 ml de acetonitrilo. Se añaden 3 ml de tolueno y a continuación 20 ml de hexano. La mezcla se filtra sobre una frita de vidrio, se lava con hexano y se seca en la frita en una corriente de aire. Se obtiene salicilato de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropil-amonio-avermectina B1.

35 * Ejemplo P5.4: Preparación de citrato de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropil-amonio-avermectina B1 (1:1)

35 [0117] Se disuelven 300 mg de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropilamino-avermectina B1 y 65 mg de ácido cítrico en 1 ml de acetonitrilo. Se añaden 3 ml de tolueno y a continuación 20 ml de hexano. La mezcla se filtra sobre una frita de vidrio, se lava con hexano y se seca en la frita en una corriente de aire. Se obtiene citrato de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropil-amonio-avermectina B1.

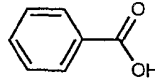
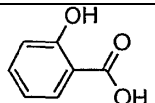
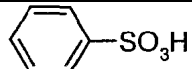
40 * Ejemplo P5.5: Preparación de bencenosulfonato de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropil-amonio-avermectina B1

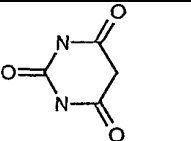
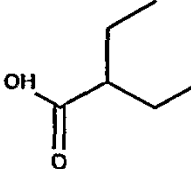
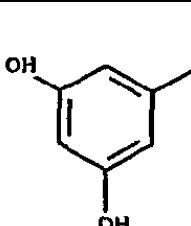
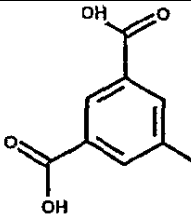
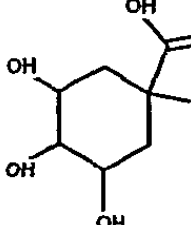
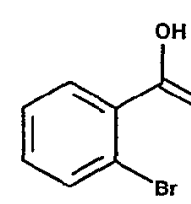
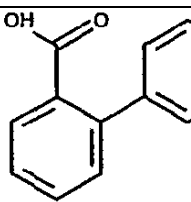
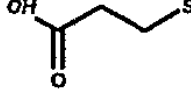
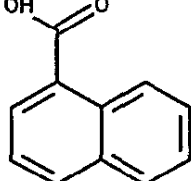
45 [0118] Se disuelven 300 mg de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropilamino-avermectina B1 y 49 mg de ácido bencenosulfónico en 1 ml de acetonitrilo. Se añaden 3 ml de tolueno y a continuación 20 ml de hexano. La mezcla se filtra sobre una frita de vidrio, se lava con hexano y se seca en la frita en una corriente de aire. Se obtiene citrato de 4"-desoxi-4"-epi-N-isopropil-amonio-avermectina B1.

Ejemplo P6.1: De manera análoga a los ejemplos de obtención anteriores, también es posible preparar los compuestos enumerados en las Tablas 1 a 60.

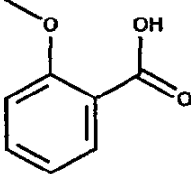
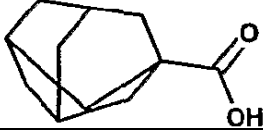
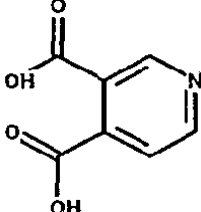
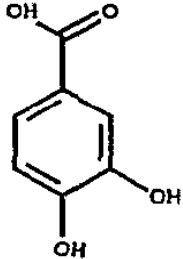
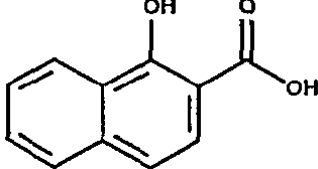
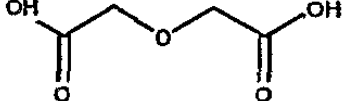
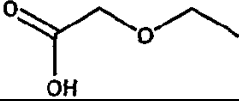
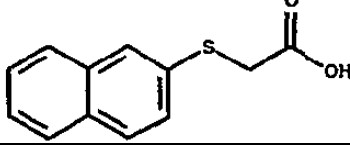
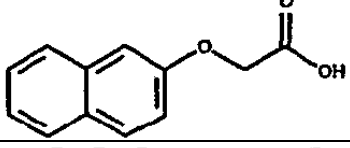

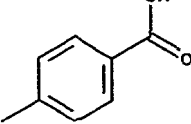
50 [0119]

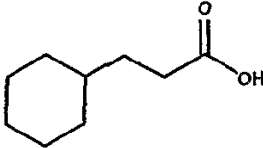
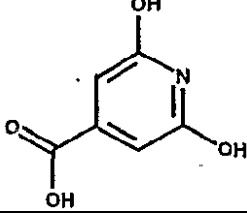
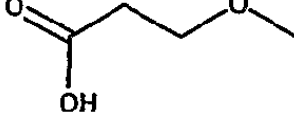
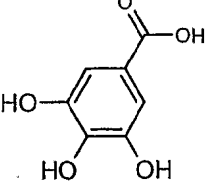
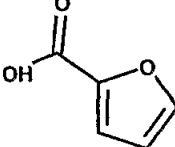
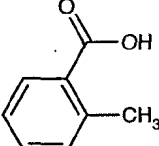
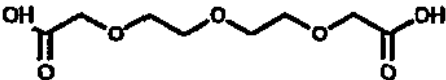
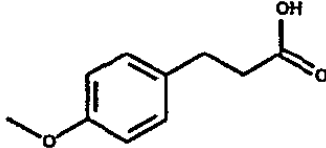
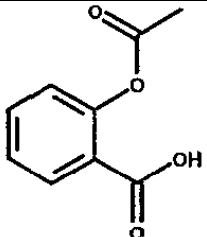
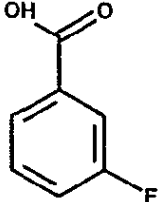
Tabla A: Los compuestos de fórmula (1) pueden formarse especialmente con los siguientes ácidos:

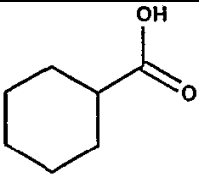
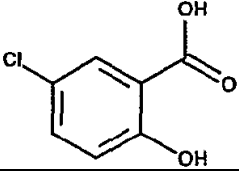
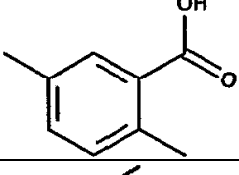
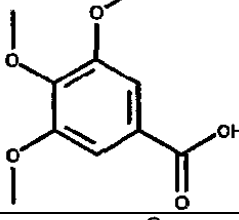
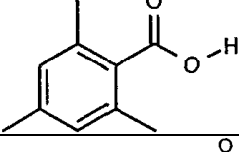
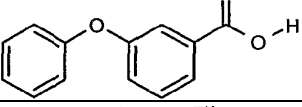
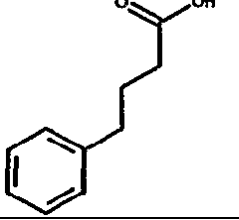
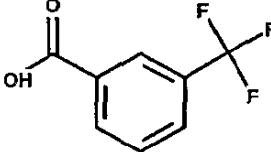
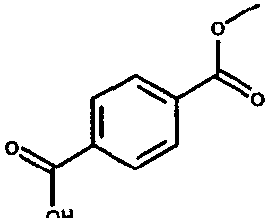
| | | |
|------|---|---|
| Nº | | |
| A.1) |  | Ácido benzoico |
| A.2) | cis-HOOC-CH=CHCOOH | Ácido maleico |
| A.3) | trans-HOOC-CH=CHCOOH | Ácido fumárico |
| A.4) |  | Ácido 2-hidroxibenzoico, ácido salicílico |
| A.5) | HOOC-CH(OH)CH2COOH | Ácido málico |
| A.6) |  | Ácido bencenosulfónico |

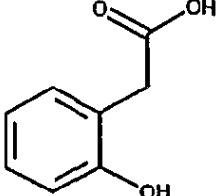
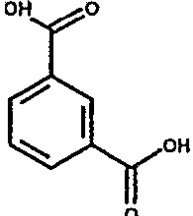
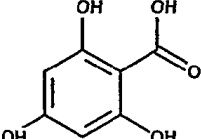
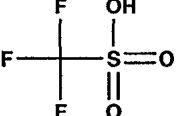
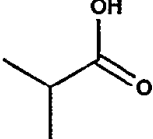
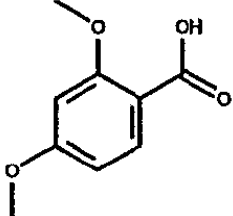
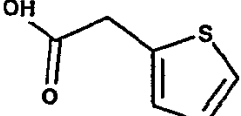
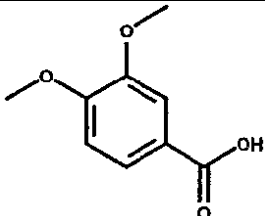
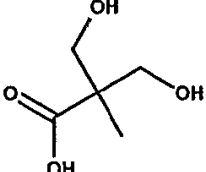
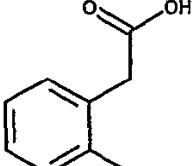
| | | |
|-------|---|-------------------------------|
| A.7) |  | Ácido barbitúrico |
| A.8) |  | Ácido 2-etilbutírico |
| A.9) | HOOC-CH(SH)CH ₂ COOH | Ácido tiomálico |
| A.10) |  | Ácido 3,5-dihidroxi-benzoico |
| A.11) |  | Ácido trimésico |
| A.12) |  | Ácido D-(-)-quínico |
| A.13) |  | Ácido 2-bromo-benzoico |
| A.14) |  | Ácido 2-fenil-benzoico |
| A.15) |  | Ácido 3,3'-tiodipropiónico |
| A.16) |  | Ácido naftaleno-1-carboxílico |

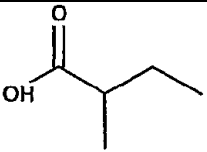
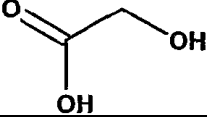
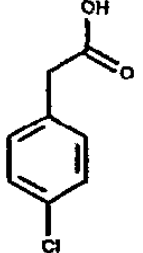
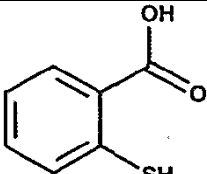
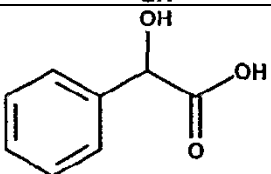
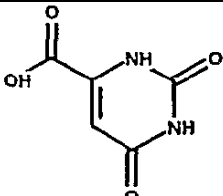
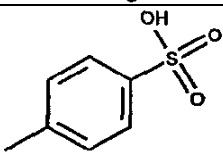
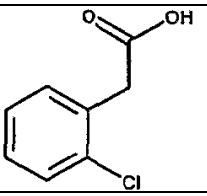
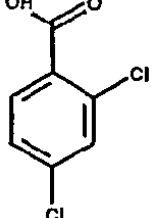
| | | |
|-------|---|---|
| A.17) | | Ácido 5-sulfosalicílico |
| A.18) | | Ácido 2-metoxi-fenilacético |
| A.19) | | Ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico |
| A.20) | | Ácido 3-hidroxi-benzoico |
| A.21) | | Ácido D-glucónico |
| A.22) | | Ácido 4,5-dicloro-ftálico |
| A.23) | $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ | Ácido n-hexanoico (ácido caproico) |
| A.24) | $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ | Ácido n-heptanoico (ácido enántico) |
| A.25) | $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ | Ácido n-octanoico (ácido caprílico) |
| A.26) | $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ | Ácido esteárico |
| A.27) | $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ | Ácido palmítico |
| A.28) | | Ácido 2,2'-dihidroxi-1,1'-dinaftilmetano-3,3'-4,4'-metilen-bis(ácido 3-hidroxi-2-naftoico) embónico |
| A.29) | | Ácido 4-metoxi-fenilacético, ácido homoanísico |

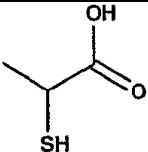
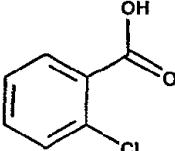
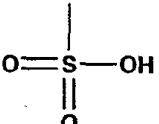
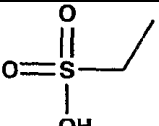
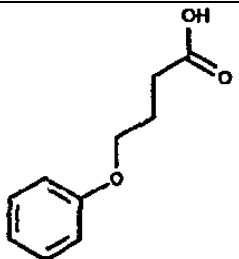
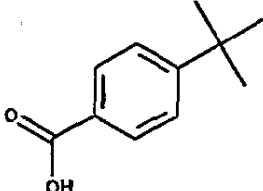
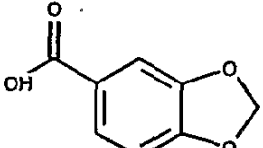
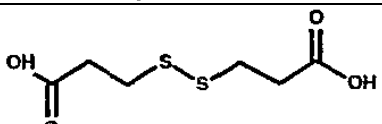
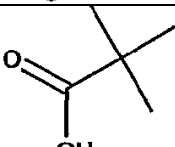
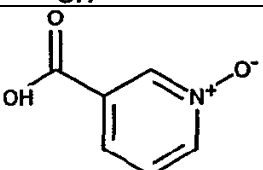
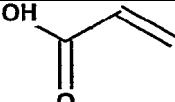
| | | |
|-------|---|---|
| A.30) |  | Ácido 2-anísico (2-metoxi-benzoico) |
| A.31) |  | Ácido adamantano-1-carboxílico |
| A.32) |  | Ácido piridina-3,4-dicarboxílico |
| A.33) |  | Ácido 3,4-dihidroxi-benzoico |
| A.34) |  | Ácido 1-hidroxi-2-naftoico (ácido 1-naftol-2-carboxílico) |
| A.35) |  | Ácido 2,2'-oxidiacético (ácido diglicólico) |
| A.36) |  | Ácido o-etil-glicólico |
| A.37) |  | Ácido (2-naftiltio)-acético (ácido S-(2-naftil)-tioglicólico) |
| A.38) |  | Ácido 2-naftoxi-acético |
| A.39) |  | Ácido perfluoro-octanoico |
| A.40) |  | Ácido p-toluico |

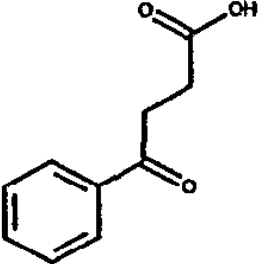
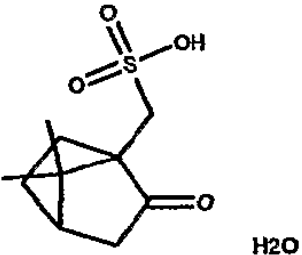
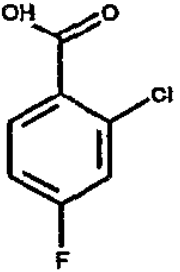
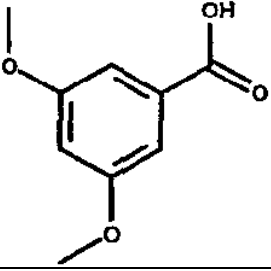
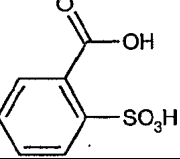
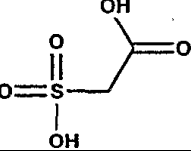
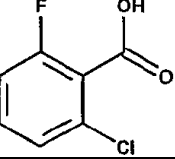
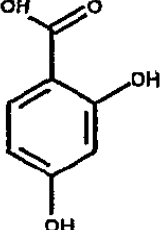
| | | |
|----------------|---|---|
| A.41) |  | Ácido ciclohexanopropiónico |
| A.42) |  | Ácido 2,6-dihidroxipiridina-4-carboxílico (ácido citrazínico) |
| A.43) |  | Ácido 3-metoxipropiónico |
| A.44) |  | Ácido 3,4,5-trihidroxi-benzoico (ácido gálico) |
| A.45) |  | Ácido piromúxico (ácido furan-2-carboxílico) |
| A.46) |  | Ácido 2-metil-benzoico (ácido o-toluico) |
| A.47) |  | Ácido 3,6,9-trioxa-undecanedioico |
| A.48) |  | Ácido 3-(4-metoxifenil)-propiónico (ácido p-metoxi-hidrocinámico) |
| A.49) A.50) |  | Ácido 3-(3,4-dihidroxifenil)-propiónico Ácido o-acetil-salicílico (aspirina) |
| A.51) |  | Ácido 3-fluoro-benzoico |

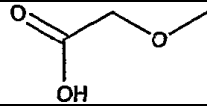
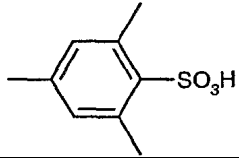
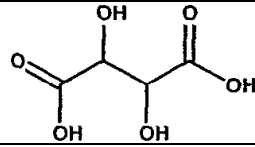
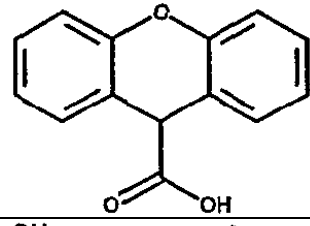
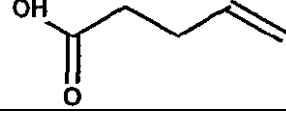
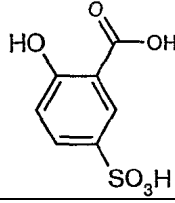
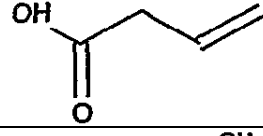
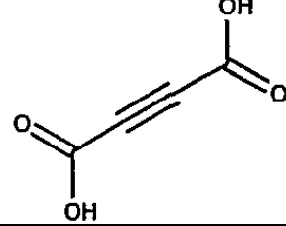
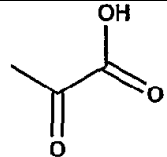
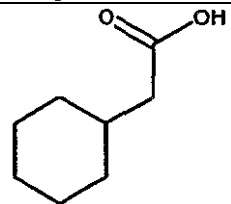
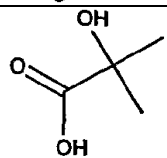
| | | |
|-------|---|---|
| A.52) |  | Ácido ciclohexanocarboxílico |
| A.53) |  | Ácido 5-cloro-2-hidroxi-benzoico (ácido 5-cloro-salicílico) |
| A.54) |  | Ácido 2,5-dimetil-benzoico (ácido p-silícico) |
| A.55) |  | Ácido 3,4,5-trimetoxi-benzoico (ácido trimetilgálico) |
| A.56) |  | Ácido 2,4,6-trimetil-benzoico |
| A.57) |  | Ácido 3-fenoxi-benzoico |
| A.58) |  | Ácido 4-fenil-butírico |
| A.59) |  | Ácido 3-trifluorometil-benzoico |
| A.60) |  | Éster monometílico del ácido tereftálico |

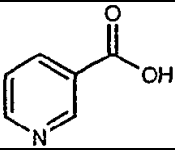
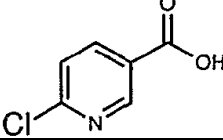
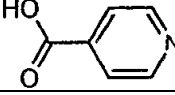
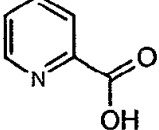
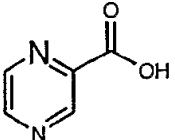
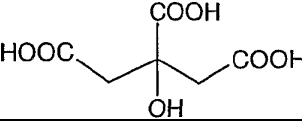
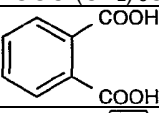

| | | |
|-------|---|---|
| A.61) |  | Ácido o-hidroxi-fenilacético |
| A.62) |  | Ácido isoftálico |
| A.63) |  | Ácido 2,4,6-trihidroxi-benzoico |
| A.64) |  | Ácido trifluorometanosulfónico |
| A.65) |  | Ácido 2-metil-propiónico (ácido isobutírico) |
| A.66) |  | Ácido 2,4-dimetoxi-benzoico |
| A.67) |  | Ácido 2-tienilacético (ácido tiofeno-2-acético) |
| A.68) |  | Ácido 3,4-dimetoxi-benzoico (ácido verátrico) |
| A.69) |  | Ácido 2,2-bis(hidroxi-metil)-propiónico |
| A.70) |  | Ácido 2-fluoro-fenilacético |

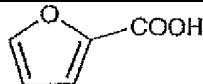
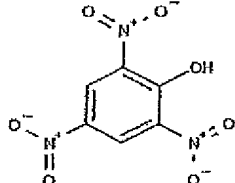
| | | |
|-------|--|---|
| A.71) |  | Ácido 2-metil-butírico |
| A.72) |  | Ácido hidroxí-acético |
| A.73) |  | Ácido 4-cloro-fenilacético |
| A.74) |  | Ácido 2-mercaptobenzoico (ácido tiosalicílico) |
| A.75) |  | Ácido (+/-)-2-hidroxifenil-acético (ácido DL-mandélico) |
| A.76) |  | Ácido 2,4-dihidroxipirimidina-6-carboxílico |
| A.77) |  H2O | Ácido tolueno-4-sulfónico (ácido p-tolueno-sulfónico) |
| A.78) |  | Ácido 2-cloro-fenilacético |
| A.79) |  | Ácido 2,4-dicloro-benzoico |
| A.80) | | Ácido 2,6-dicloro-benzoico |

| | | |
|-------|---|--|
| A.81) |  | Ácido 2-mercapto-propiónico (ácido tioláctico) |
| A.82) |  | Ácido 2-cloro-benzoico |
| A.83) |  | Ácido metanosulfónico |
| A.84) |  | Ácido etanosulfónico (ácido etil-sulfúrico) |
| A.85) |  | Ácido 4-fenoxi-butírico |
| A.86) |  | Ácido 4-tert-butil-benzoico |
| A.87) |  | Ácido 3,4-metilendioxi-benzoico |
| A.88) |  | Disulfuro de bis(2-carboxietilo) |
| A.89) |  | Ácido piválico (ácido trimetilacético) |
| A.90) |  | N-óxido de Ácido nicotínico |
| A.91) |  | Ácido acrílico |

| | | |
|-------|---|--|
| A.92) |  | Ácido 3-benzoilpropiónico (ácido 4-oxo-4-fenil-butírico) |
| A.93) |  | Hidrato de Ácido (1 R)-(-)-alcanfor-10-sulfónico |
| A.94) |  | Ácido 2-cloro-4-fluoro-benzoico |
| A.95) |  | Ácido 3,5-dimetoxi-benzoico |
| A.96) |  | Ácido 2-sulfobenzoico |
| A.97) |  | Ácido sulfoacético |
| A.98) |  | Ácido 2-cloro-6-fluoro-benzoico |
| A.99) |  | Ácido 2,4-dihidroxi-benzoico |

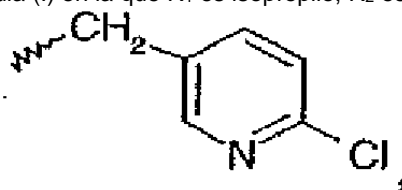
| | | |
|--------|---|--|
| A.100) |  | Ácido metoxiacético |
| A.101) |  | Ácido 2,4,6-trimetil-bencenosulfónico |
| A.102) |  | Ácido tartárico |
| A.103) |  | Ácido xanteno-9-carboxílico |
| A.104) |  | Ácido 4-pentenoico (ácido alilacético) |
| A.105) |  | Ácido 5-sulfosalicílico |
| A.106) |  | Ácido vinilacético |
| A.107) |  | Ácido 2-butinodioico (ácido acetilendicarboxílico) |
| A.108) |  | Ácido 2-oxo-propiónico (ácido pirúvico) |
| A.109) |  | Ácido ciclohexilacético |
| A.110) |  | Ácido 2-hidroxiisobutírico |

| | | |
|--------|---|-----------------------------|
| A.111) |  | Ácido nicotínico |
| A.112) |  | Ácido 6-cloro-nicotínico |
| A.113) |  | Ácido isonicotínico |
| A.114) |  | Ácido picolínico |
| A.115) |  | Ácido pirazinacarboxílico |
| A.116) | HOOC-COOH | Ácido oxálico |
| A.117) | CH ₃ CH ₂ COOH | Ácido propiónico |
| A.118) | CF ₃ CF ₂ COOH | Ácido pentafluoropropiónico |
| A.119) | CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH | Ácido butírico |
| A.120) | CF ₃ CF ₂ CF ₂ COOH | Ácido heptafluorobutírico |
| A.121) | CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH | Ácido valérico |
| A.122) |  | Ácido cítrico |
| A.123) | HOCH ₂ CH(OH)COOH | Ácido glicérico |
| A.124) | CH ₃ COOH | Ácido acético |
| A.125) | ClCH ₂ COOH | Ácido cloroacético |
| A.126) | Cl ₂ CHCOOH | Ácido dicloroacético |
| A.127) | CF ₃ COOH | Ácido trifluoroacético |
| A.128) | FCH ₂ COOH | Ácido fluoroacético |
| A.129) | CH ₃ CH(OH)COOH | Ácido láctico |
| A.130) | HOOCCH ₂ COOH | Ácido malónico |
| A.131) | HOOC-(CH ₂) ₂ COOH | Ácido succínico |
| A.132) | HOOC-(CH ₂) ₃ COOH | Ácido glutárico |
| A.133) | HOOC-(CH ₂) ₄ COOH | Ácido adípico |
| A.134) | HOOC-(CH ₂) ₅ COOH | Ácido pimélico |
| A.135) | HOOC-(CH ₂) ₆ COOH | Ácido subérico |
| A.136) | HOOC-(CH ₂) ₇ COOH | Ácido azelaico |
| A.137) | HOOC-(CH ₂) ₈ COOH | Ácido sebácico |
| A.138) |  | Ácido ftálico |
| A.139) |  | Ácido tereftálico |
| A.140) | H ₃ PO ₄ | Ácido fosfórico |
| A.141) | H ₂ SO ₄ | Ácido sulfúrico |
| A.142) | HCl | Ácido clorhídrico |
| A.143) | HBr | Ácido bromhídrico |
| A.144) | HI | Ácido yodhídrico |
| A.145) | HNO ₃ | Ácido nítrico |
| A.146) | HClO ₄ | Ácido perclórico |
| A.147) | CH ₃ C(=O)-CH ₂ -COOH | Ácido acetoacético |

| | | |
|--------|---|--------------------------------------|
| A.148) | NC-CH ₂ -COOH | Ácido cianoacético |
| A.149) |  | Ácido tetrahidrofurano-2-carboxílico |
| A.150) | CH=C-COOH | Ácido propiónico |
| A.151) | H ₂ C=C(CH ₃)-COOH | Ácido metacrílico |
| A.152) | CH ₃ -CH=CH-COOH | Ácido crotonico |
| A.153) |  | Ácido pícrico |

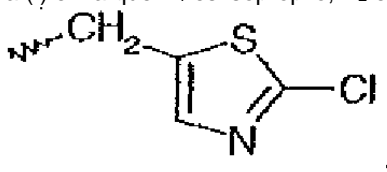
[0120] Tabla 1: Un compuesto de fórmula (I) en la que R₁ es isopropilo, R₂ es metilo y R₃ es CH₂-C(=O)OC₂H₅, y X⁻ en cada caso corresponde al anión de uno de los ácidos mencionados en las líneas A.1 a A.153 de la Tabla A.

5 [0121] Tabla 2: Un compuesto de fórmula (I) en la que R₁ es isopropilo, R₂ es hidrógeno y R₃ es



15 y X⁻ en cada caso corresponde al anión de uno de los ácidos mencionados en las líneas A.1 a A. 153 de la Tabla A.

20 [0122] Tabla 3: Un compuesto de fórmula (I) en la que R₁ es isopropilo, R₂ es hidrógeno y R₃ es



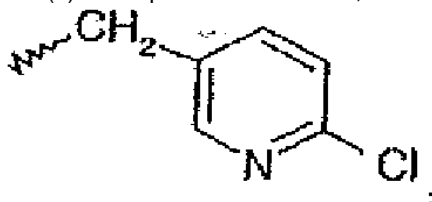
30 y X⁻ en cada caso corresponde al anión de uno de los ácidos mencionados en las líneas A.1 a A.153 de la Tabla A.

[0123] Tabla 4: Un compuesto de fórmula (I) en la que R₁ es isopropilo, R₂ es hidrógeno y R₃ es -CH₂-C(=O)OC₂H₅, y X⁻ en cada caso corresponde al anión de uno de los ácidos mencionados en las líneas A.1 a A.153 de la Tabla A.

35 [0124] Tabla 5: Un compuesto de fórmula (1) en la que R₁ es isopropilo, R₂ es hidrógeno y R₃ es -CH₂-C₆H₄-O-CF₂H, y X⁻ en cada caso corresponde al anión de uno de los ácidos mencionados en las líneas A.1 a A.153 de la Tabla A.

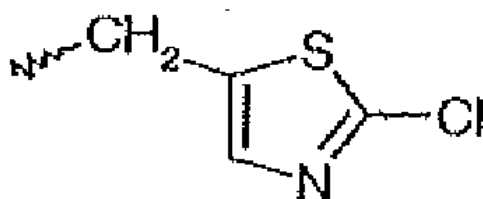
[0125] Tabla 6: Un compuesto de fórmula (I) en la que R₁ es sec-butilo, R₂ es metilo y R₃ es -CH₂-C(=O)C₂H₅, y X⁻ en cada caso corresponde al anión de uno de los ácidos mencionados en las líneas A.1 a A.153 de la Tabla A.

40 [0126] Tabla 7: Un compuesto de fórmula (1) en la que R₁ es sec-butilo, R₂ es hidrógeno y R₃ es



y X⁻ en cada caso corresponde al anión de uno de los ácidos mencionados en las líneas A.1 a A.153 de la Tabla A.

50 [0127] Tabla 8: Un compuesto de fórmula (1) en la que R₁ es sec-butilo, R₂ es hidrógeno y R₃ es



5

10 y X⁻ en cada caso corresponde al anión de uno de los ácidos mencionados en las líneas A.1 a A.53 de la Tabla A.

[0128] Tabla 9: Un compuesto de fórmula (I) en la que R₁ es sec-butilo, R₂ es hidrógeno y R₃ es -CH₂-C(=O)OC₂H₅, y X⁻ en cada caso corresponde al anión de uno de los ácidos mencionados en las líneas A.1 a A.153 de la Tabla A.

15 [0129] Tabla 10: Un compuesto de fórmula (1) en la que R₁ es sec-butilo, R₂ es hidrógeno y R₃ es -CH₂-C₆H₄-O-CF₂H, y X⁻ en cada caso corresponde al anión de uno de los ácidos mencionados en las líneas A.1 a A.153 de la Tabla A.

20 [0130] Tablas B y C a continuación muestran el porcentaje del contenido determinado experimentalmente de C, H y N en los compuestos de fórmula (1) anteriores. Dado que los compuestos son mezclas de derivados de la avermectina B1a y B1b, en los que R₁ es isopropilo y sec-butilo, respectivamente, y la proporción de los mismos en la mezcla es variable, las tablas no proporcionan valores matemáticamente determinados para el contenido de C, H y N.

25 * Indica compuesto fuera del alcance de la reivindicación.

[0131]

Tablas B: Análisis elemental de los compuestos de fórmula*

30

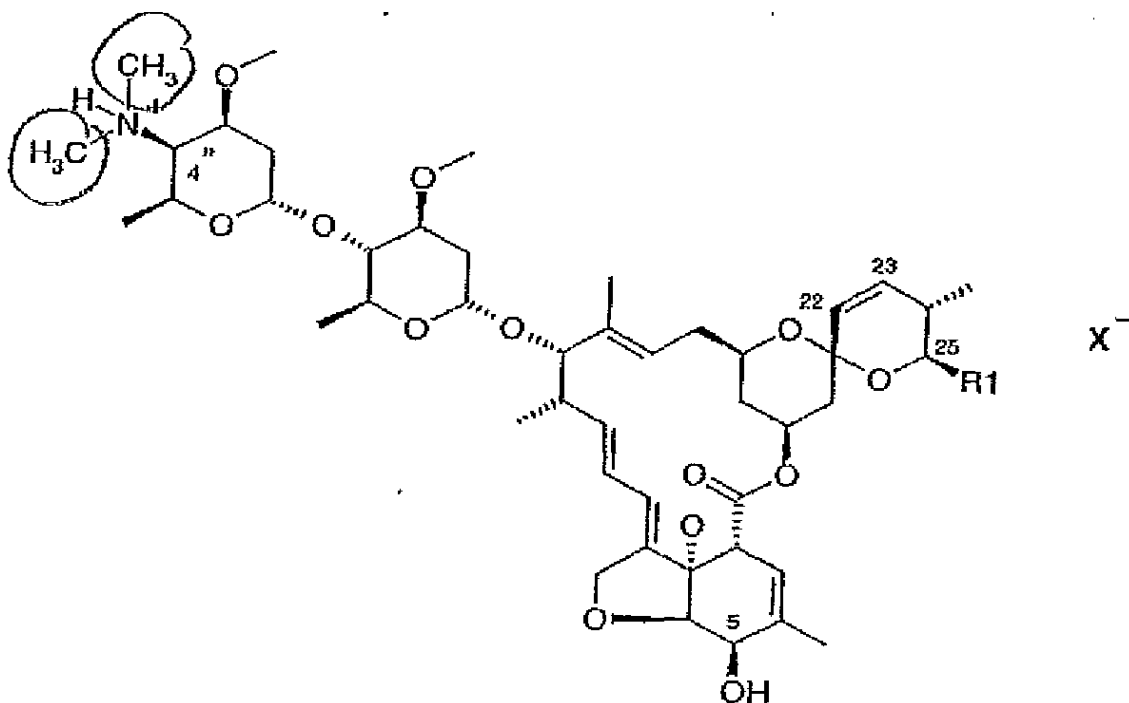
35

40

45

50

55



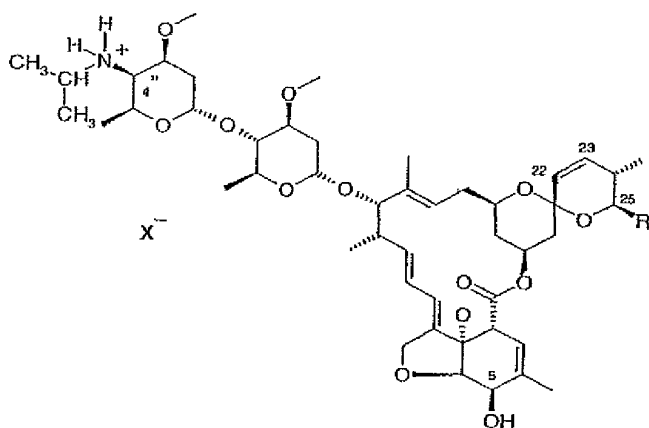
| Nº | X-H | Contenido encontrado (%) | | |
|-----|---|--------------------------|-----|-----|
| | | C | H | N |
| B.1 | Ácido benzoico | 65,9 | 8,1 | 1,4 |
| B.2 | Ácido maleico | 61,8 | 8,0 | 1,4 |
| B.3 | Ácido 2-hidroxibenzoico, ácido salicílico | 62,4 | 7,7 | 1,3 |
| B.4 | Ácido bencenosulfónico | 61,0 | 7,8 | 1,5 |
| B.5 | Ácido 2-etilbutírico | 65,4 | 8,7 | 1,4 |

ES 2 621 112 T3

| | | | | |
|------|---|------|-----|-----|
| B.6 | Ácido tiomálico | 60,1 | 7,9 | 1,3 |
| B.7 | Ácido 3,5-dihidroxi-benzoico | 62,3 | 7,9 | 1,3 |
| B.8 | Ácido trimésico | 61,2 | 7,5 | 1,2 |
| B.9 | Ácido D-(-)-quínico | 60,2 | 8,1 | 1,3 |
| B.10 | Ácido 2-bromo-benzoico | 60,4 | 7,4 | 1,2 |
| B.11 | Ácido 2-fenil-benzoico | 68,3 | 8,0 | 1,2 |
| B.12 | Ácido 3,3'-tiodipropiónico | 60,9 | 8,1 | 1,3 |
| B.13 | Ácido naftaleno-1-carboxílico | 67,6 | 7,9 | 1,2 |
| B.14 | Ácido 5-sulfosalicílico | 59,4 | 7,6 | 1,3 |
| B.15 | Ácido 2-metoxi-fenilacético | 65,1 | 8,2 | 1,2 |
| B.16 | Ácido benzeno-1,2,4-tricarboxílico | 61,7 | 7,5 | 1,3 |
| B.17 | Ácido 3-hidroxi-benzoico | 64,0 | 7,7 | 1,3 |
| B.18 | Ácido D-glucónico | 56,8 | 7,9 | 1,1 |
| B.19 | Ácido 4,5-dicloro-ftálico | 60,0 | 7,2 | 1,3 |
| B.20 | Ácido n-octanoico (ácido caprílico) | 65,9 | 8,9 | 1,3 |
| B.21 | Ácido 2,2'-dihidroxi-1,1'-dinaftilmetano-3,3'-4,4'-metilen-bis(ácido 3-hidroxi-2-naftoico) embónico | 64,7 | 7,5 | 1,2 |
| B.22 | Ácido 4-metoxi-fenilacético (ácido homoanísico) | 65,3 | 8,0 | 1,2 |
| B.23 | Ácido 2-anísico (ácido 2-metoxi-benzoico) | 65,0 | 7,9 | 1,2 |
| B.24 | Ácido adamantano-1-carboxílico | 67,3 | 8,7 | 1,2 |
| B.25 | Ácido piridina-3,4-dicarboxílico | 62,8 | 8,2 | 2,9 |
| B.26 | Ácido 3,4-dihidroxi-benzoico | 62,0 | 7,5 | 1,2 |
| B.27 | Ácido 1-hidroxi-2-naftoico (ácido 1-naftol-2-carboxílico) | 66,5 | 8,1 | 1,2 |
| B.28 | Ácido 2,2'-oxidiacético (ácido diglicólico) | 60,3 | 8,2 | 1,4 |
| B.29 | Ácido o-etil-glicólico | 63,6 | 8,8 | 1,3 |
| B.30 | Ácido (2-naftilto)-acético (ácido S-(2-naftil)-tioglicólico) | 67,1 | 8,2 | 1,2 |
| B.31 | Ácido 2-naftoxi-acético | 67,6 | 8,3 | 1,1 |
| B.32 | Ácido p-toluico | 68,1 | 8,9 | 1,3 |
| B.33 | Ácido ciclohexanopropiónico | 67,4 | 9,1 | 1,3 |
| B.34 | Ácido 3-metoxipropiónico | 64,0 | 8,7 | 1,4 |
| B.35 | Ácido 3,4,5-trihidroxi-benzoico (ácido gálico) | 61,7 | 8,0 | 1,3 |
| B.36 | Ácido piromúxico | 64,1 | 8,6 | 1,2 |
| B.37 | Ácido 2-metil-benzoico (ácido o-toluico) | 67,3 | 8,4 | 1,3 |
| B.38 | Ácido 3,6,9-trioxa-undecanedioico | 60,2 | 8,2 | 1,1 |
| B.39 | Ácido 3-(4-metoxifenil)-propiónico (ácido p-metoxi-hidrocínámico) | 66,5 | 8,4 | 1,2 |
| B.40 | Ácido o-acetil-salicílico (aspirina) | 65,2 | 8,4 | 1,3 |
| B.41 | Ácido 3-fluoro-benzoico | 64,3 | 8,0 | 1,3 |
| B.42 | Ácido ciclohexanocarboxílico | 66,6 | 9,0 | 1,4 |
| B.43 | Ácido 5-cloro-2-hidroxi-benzoico (ácido 5-cloro-salicílico) | 63,7 | 8,1 | 1,2 |
| B.44 | Ácido 2,5-dimetil-benzoico (ácido p-xílico) | 67,7 | 8,7 | 1,2 |
| B.45 | Ácido 3,4,5-trimetoxi-benzoico (ácido trimetilgálico) | 65,9 | 8,6 | 1,2 |
| B.46 | Ácido 4-fenil-butírico | 67,6 | 8,6 | 1,2 |
| B.47 | Ácido 3-trifluorometil-benzoico | 64,3 | 8,0 | 1,2 |
| B.48 | Ácido o-hidroxi-fenilacético | 65,0 | 8,3 | 1,2 |
| B.49 | Ácido isoftálico | 63,7 | 7,9 | 1,1 |
| B.50 | Ácido 2,4,6-trihidroxi-benzoico | 63,2 | 8,2 | 1,1 |
| B.51 | Ácido trifluorometanosulfónico | 66,6 | 8,9 | 1,4 |
| B.52 | Ácido 2-metil-propiónico (ácido isobutírico) | 66,0 | 9,0 | 1,3 |
| B.53 | Ácido 2-tienilacético (ácido tiofeno-2-acético) | 65,2 | 8,4 | 1,2 |
| B.54 | Ácido 3,4-dimetoxi-benzoico (ácido verátrico) | 65,1 | 8,3 | 1,3 |
| B.55 | Ácido 2,2-bis(hidroximetil)-propiónico | 64,9 | 8,9 | 1,2 |
| B.56 | Ácido 2-fluoro-fenilacético | 66,4 | 8,4 | 1,3 |
| B.57 | Ácido 2-metil-butírico | 66,2 | 9,0 | 1,4 |
| B.58 | Ácido hidroxí-acético | 61,8 | 8,6 | 1,3 |
| B.59 | Ácido 4-cloro-fenilacético | 65,3 | 8,3 | 1,1 |
| B.60 | Ácido 2-mercaptobenzoico (ácido tiosalicílico) | 63,3 | 8,1 | 1,2 |
| B.61 | Ácido (+/-)-2-2hidroxifenil-acético (ácido DL-mandélico) | 63,1 | 8,0 | 1,1 |
| B.62 | Ácido 2,4-dihidroxipirimidina-6-carboxílico | 55,4 | 7,9 | 3,1 |
| B.63 | Ácido tolueno-4-sulfónico (ácido p-tolueno-sulfónico) | 61,9 | 8,3 | 1,2 |
| B.64 | Ácido 2-cloro-fenilacético | 66,1 | 8,6 | 1,1 |
| B.65 | Ácido 2,4-dicloro-benzoico | 61,1 | 7,6 | 1,2 |

| | | | | |
|------|--|------|-----|-----|
| B.66 | Ácido 2-mercapto-propiónico (ácido tioláctico) | 62,9 | 8,7 | 1,2 |
| B.67 | Ácido 2-cloro-benzoico | 63,3 | 7,8 | 1,1 |
| B.68 | Ácido metanosulfónico | 59,7 | 8,6 | 1,1 |
| B.69 | Ácido etanosulfónico (ácido etil-sulfúrico) | 59,2 | 8,5 | 1,3 |
| B.70 | Ácido 4-fenoxi-butírico | 68,1 | 9,1 | 1,1 |
| B.71 | Ácido 4-terc-butil-benzoico | 68,7 | 9,0 | 1,2 |
| B.72 | Ácido bis(2-carboxietil) disulfuro | 59,1 | 8,0 | 1,1 |
| B.73 | Ácido piválico (ácido trimetilacético) | 65,8 | 8,9 | 1,4 |
| B.74 | Ácido acrílico | 65,4 | 8,8 | 1,3 |
| B.75 | Ácido 3-benzoilpropiónico (ácido 4-oxo-4-fenil-butírico) | 67,7 | 8,8 | 1,1 |
| B.76 | Hidrato de Ácido (1R)-(-)-alcanfor-10-sulfónico | 63,4 | 8,7 | 1,1 |
| B.77 | Ácido 2-cloro-4-fluoro-benzoico | 62,3 | 7,9 | 1,2 |
| B.78 | Ácido 3,5-dimetoxi-benzoico | 66,1 | 8,5 | 1,2 |
| B.79 | Ácido 2-sulfobenzoico | 60,3 | 7,9 | 1,2 |
| B.80 | Ácido sulfoacético | 59,6 | 8,3 | 1,3 |
| B.81 | Ácido 2-cloro-6-fluoro-benzoico | 61,7 | 7,9 | 1,3 |
| B.82 | Ácido 2,4-dihidroxi-benzoico | 62,6 | 8,2 | 1,3 |
| B.83 | Ácido metoxiacético | 63,4 | 8,7 | 1,3 |
| B.84 | Ácido tartárico | 58,4 | 8,1 | 1,2 |
| B.85 | Ácido xanteno-9-carboxílico | 68,3 | 8,3 | 1,1 |
| B.86 | Ácido 4-pentenoico (ácido alilacético) | 66,1 | 8,9 | 1,4 |
| B.87 | Ácido vinilacético | 64,9 | 8,6 | 1,3 |
| B.88 | Ácido 2-butinedioico (ácido acetilnodicarboxílico) | 61,8 | 8,3 | 1,4 |
| B.89 | Ácido 2-oxo-propiónico (ácido pirúvico) | 62,0 | 8,6 | 1,2 |
| B.90 | Ácido ciclohexilacético | 66,6 | 9,0 | 1,3 |
| B.91 | Ácido 2-hidroxiisobutírico | 62,4 | 8,8 | 1,3 |
| B.92 | Ácido cítrico | 59,5 | 7,8 | 1,4 |
| B.93 | Ácido adípico | 61,1 | 8,1 | 1,2 |
| B.94 | Ácido sulfúrico | 60,7 | 8,6 | 1,8 |
| B.95 | Ácido clorhídrico | 59,7 | 8,4 | 1,4 |

Tabla C: análisis elementales de los compuestos de fórmula *



| No. | X-H | contenido encontrado (%) | | |
|-----|---|--------------------------|-----|-----|
| | | C | H | N |
| C.1 | ácido benzoico | 66,3 | 8,2 | 1,5 |
| C.2 | ácido maleico | 61,8 | 8,1 | 1,4 |
| C.3 | ácido 2-hidroxibenzoico, ácido salicílico | 63,6 | 7,9 | 1,4 |
| C.4 | ácido bencenosulfónico | 61,6 | 7,9 | 1,4 |
| C.5 | ácido cítrico | 62,4 | 7,8 | 1,5 |

[0132] Ejemplos de formulación para su uso en la protección de cultivos (% = porcentaje en peso)

| | | | |
|---|-----|-----|-----|
| <u>Ejemplo F1: Concentrados emulsionables</u> | a) | b) | c) |
| Principio activo | 25% | 40% | 50% |

| | | | |
|--|-----|-----|-----|
| dodecibencenosulfonato de calcio | 5% | 8% | 6% |
| aceite de ricino polietilenglicol éter (36 mol EO) | 5% | - | - |
| tributilfenol polietilenglicol éter (30 mol EO) | - | 12% | 4% |
| ciclohexanona | - | 15% | 20% |
| mezcla de xilenos | 65% | 25% | 20% |

[0133] Mezclando el principio activo finalmente molido y aditivos se obtiene un concentrado emulsionable que produce emulsiones de la concentración deseada por dilución con agua.

Ejemplo F2: Soluciones

| | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|
| | a) | b) | c) | d) |
| Principio activo | 80% | 10% | 5% | 95% |
| etilenglicol monometil éter | 20% | - | - | - |
| polietilenglicol (PM 400) | - | 70% | - | - |
| N-metil-2-pirrolidona | - | 20% | - | - |
| aceite de coco epoxidado | - | - | 1% | 5% |
| bencina (intervalo de ebullición: 160-190°C) | - | - | 94% | - |

5 **[0134]** Mezclando el principio activo finamente molido y aditivos se obtiene una solución adecuada para uso en forma de microgotas.

Ejemplo F3: Gránulos

| | | | | |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| | a) | b) | c) | d) |
| Principio activo | 5% | 10% | 8% | 21% |
| caolín | 94% | - | 79% | 54% |
| ácido silícico altamente dispersado | 1% | - | 13% | 7% |
| atapulgita | - | 90% | - | 18% |

10 **[0135]** El principio activo se disuelve en diclorometano, la solución se pulveriza sobre la mezcla de portador y el disolvente se evapora a vacío.

Ejemplo F4: Polvo humectables

| | | | |
|---|-----|-----|-----|
| | a) | b) | c) |
| Principio activo | 25% | 50% | 75% |
| lignosulfonato de sodio | 5% | 5% | - |
| laurilsulfato de sodio | 3% | - | 5% |
| diisobutilnaftalenosulfonato de sodio | - | 6% | 10% |
| octilfenol polietilenglicol éter (7-8 mol EO) | - | 2% | - |
| ácido silícico altamente dispersado | 5% | 10% | 10% |
| caolín | 62% | 27% | - |

15 **[0136]** El principio activo y los aditivos se mezclan y la mezcla se muele en un molino adecuado, produciendo polvos humectables que se pueden diluir con agua para formar suspensiones de la concentración deseada.

Ejemplo F5: Concentrado emulsionable

| | |
|--|-----|
| Principio activo | 10% |
| octilfenol polietilenglicol éter (4-5 mol EO) | 3% |
| dodecibencenosulfonato de calcio | 3% |
| aceite de ricino polietilenglicol éter (36 mol EO) | 4% |
| ciclohexanona | 30% |
| mezcla de xilenos | 50% |

20 **[0137]** Mezclando el principio activo finamente molido y aditivos se obtiene un concentrado emulsionable que produce emulsiones de la concentración deseada por dilución con agua.

Ejemplo F6: Gránulos de extrusora

| | |
|-------------------------|-----|
| Principio activo | 10% |
| lignosulfonato de sodio | 2% |
| carboximetilcelulosa | 1% |
| caolín | 87% |

[0138] El principio activo y los aditivos se mezclan, la mezcla se muele, se humedece con agua, se extruye y se granula y los gránulos se secan en una corriente de aire.

Ejemplo F7: Gránulos recubiertos

| | |
|---------------------------|-----|
| Principio activo | 3% |
| Polietilenglicol (PM 200) | 3% |
| caolín | 94% |

[0139] La aplicación uniforme del principio activo finamente molido al caolín humedecido con polietilenglicol en un mezclador produce gránulos recubiertos no pulverulentos.

Ejemplo F8: Concentrado en suspensión

| | |
|--|------|
| Principio activo | 40% |
| Etilenglicol | 10% |
| nonilfenol polietilenglicol éter (15 mol EO) | 6% |
| lignosulfonato de sodio | 10% |
| carboximetilcelulosa | 1% |
| solución acuosa de formaldehído (37%) | 0,2% |
| emulsión acuosa de aceite de silicona (75%) | 0,8% |
| agua | 32% |

5 **[0140]** Mezclando el principio activo finamente y los aditivos se produce un concentrado en suspensión que produce suspensiones de la concentración deseada por dilución con agua.

Ejemplos biológicos:

10 Ejemplo B1: Acción contra *Spodoptera littoralis*

15 **[0141]** Se pulverizan plantas de soja jóvenes con una mezcla de pulverización de emulsión acuosa que comprende 12,5 ppm de compuesto de ensayo y, después de que el recubrimiento por pulverización se haya secado, las plantas se pueblan con 10 orugas de *Spodoptera littoralis* en la primera etapa y a continuación se colocan en un recipiente de plástico. 3 días más tarde, el porcentaje de reducción en la población y el porcentaje de reducción en el daño por alimentación (% de actividad) se determinan comparando el número de orugas muertas y el daño por alimentación en las plantas tratadas con el de plantas no tratadas.

20 Ejemplo B2 Acción contra *Spodoptera littoralis*, sistémica:

25 **[0142]** Se colocan plántulas de maíz en la solución de prueba. 6 días más tarde, las hojas se cortan, se colocan en papel de filtro húmedo en una placa de Petri y se infestan con 12 a 15 larvas de *Spodoptera littoralis* en la etapa L1. 4 días más tarde, el porcentaje de reducción en la población (% de actividad) se determina comparando el número de orugas muertas en las plantas tratadas con el de plantas no tratadas.

Ejemplo B3: Acción contra *Heliothis virescens*

30 **[0143]** Se colocan 30-35 huevos de *Heliothis virescens*, de 0 a 24 horas de vida, sobre papel de filtro en una placa de Petri sobre una capa de nutriente artificial. A continuación, se pipetea 0,8 ml de la solución de prueba sobre los papeles de filtro. La evaluación se realiza 6 días más tarde. El porcentaje de reducción en la población (% de actividad) se determina comparando el número de huevos y larvas muertos en las plantas tratadas con el de plantas no tratadas.

35 Ejemplo B4: Acción contra orugas *Plutella xylostella*

40 **[0144]** Se pulverizan plantas de col jóvenes con una mezcla para pulverización de emulsión acuosa que comprende 12,5 ppm de compuesto de prueba. Después de que el revestimiento de pulverización se haya secado, las plantas de col se pueblan con 10 orugas de *Plutella xylostella* en la primera etapa y se colocan en un recipiente de plástico. La evaluación se realiza 3 días más tarde. El porcentaje de reducción en la población y el porcentaje de reducción en el daño por alimentación (% de actividad) se determina comparando el número de orugas muertas y el daño por alimentación en las plantas tratadas con el de las plantas no tratadas.

Ejemplo B5: Acción contra *Frankliniella occidentalis*

45 **[0145]** Se colocan trozos de hojas de judías sobre agar en placas de Petri y se pulverizan con la solución de prueba en una cámara de pulverización. Las hojas se infestan a continuación con una población mixta de *Frankliniella occidentalis*. La evaluación se realiza 10 días más tarde. El porcentaje de reducción (% de actividad) se determina comparando la población en las hojas tratadas con el de las hojas no tratadas.

50 Ejemplo B6: Acción contra *Diabrotica balteata*

55 **[0146]** Se pulverizan plántulas de maíz con una mezcla para pulverización de emulsión acuosa que comprende 12,5 ppm del compuesto de prueba y, después de que el recubrimiento por pulverización se haya secado, las plántulas de maíz se pueblan con 10 larvas de *Diabrotica balteata* en la segunda etapa y a continuación se colocan en un recipiente de plástico. 6 días más tarde, el porcentaje de reducción en la población (% de actividad) se determina comparando el número de larvas muertas en las plantas tratadas con el de plantas no tratadas.

Ejemplo B7: Acción contra Tetranychus urticae

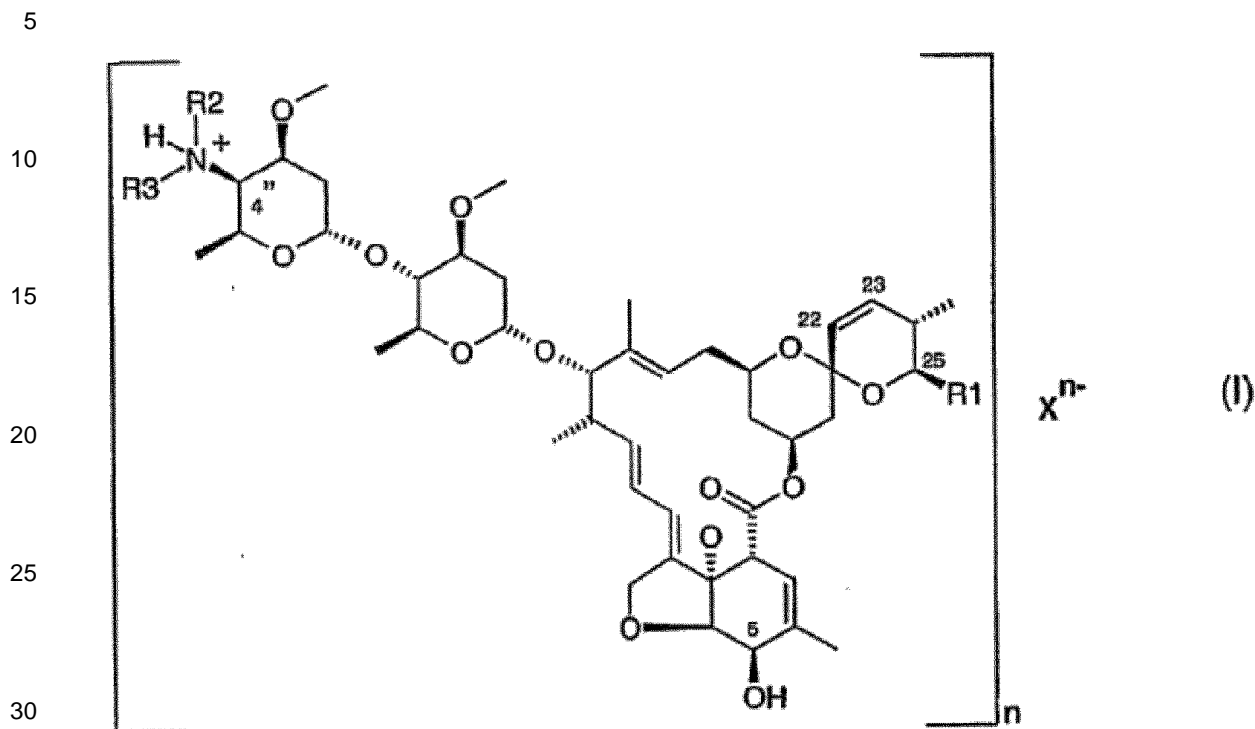
5 **[0147]** Se pueblan plantas de judía jóvenes se pueblan con una población mixta de Tetranychus urticae y se pulverizan un día después con una mezcla para pulverización de emulsión acuosa que comprende 12,5 ppm de compuesto de prueba. Las plantas se incuban durante 6 días a 25°C y se evalúan posteriormente. El porcentaje de reducción en la población (% de actividad) se determina comparando el número de huevos, larvas y adultos muertos en las plantas tratadas con el de plantas no tratadas.

10 **[0148]** Los compuestos de las Tablas exhiben una buena acción en los ensayos anteriores B1 a B7. Por ejemplo, especialmente los compuestos B.1 a B.4, B.11, B.22, B.29, B.32, B.36, B.41, B.44, B.47, B.51, B.52, B.60, B.70, B.71, B.74, B.82, B.83, B.84, B.86, B.91, B.92 y B.94 logran una reducción en la población de la plaga mencionada en estas pruebas de más del 80%.

15

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de la fórmula



en la que

X⁻ es un anión;

n es 1, 2, 3 o 4;

35 R₁ es isopropilo o sec-butilo;

R₂ es hidrógeno o alquilo C₁₋₈;

40 R₃ es bencilo que contiene, en el grupo aromático, de uno a tres sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en OH, halógeno, CN, NO₂, alquilo C₁₋₂, dimetilamino-alcoxi C₁₋₄, cicloalquil C₃₋₆, haloalquilo C₁₋₂, alcoxi C₁₋₂, haloalcoxi C₁₋₂, fenoxi, fenil-alquilo C₁₋₆, fenil-alquenilo C₁₋₄, fenoxi no sustituido o sustituido con cloro o metoxi, benciloxi no sustituido o sustituido con cloro, metoxi o trifluorometilo, metilendioxi, -C(=O)R₅, -O-C(=O)R₆ y NHC(=O)R₆; o

R₃ es -CH₂-C(=O)alcoxi C₁₋₁₂; o

45 R₃ es -CH₂-heterociclilo, en el que el grupo heterociclilo se selecciona entre piridilo, furanilo, tetrahidrofuranilo; piranilo, tetrahidropiranilo, pirazolilo, imidazolilo, tiazolilo, benzotienilo, quinolinilo, quinoxalinilo, benzofuranilo, bencimidazolilo, benzopirrolilo, benzotiazolilo, indolilo, cumarinilo e indazolilo, en el que los radicales mencionados están no sustituidos o monosustituidos o disustituidos independientemente entre sí por halógeno, trifluorometilo, trifluorometoxi o nitro;

50 R₅ es H, OH, NH₂, NH(alquilo C₁₋₂), N(alquilo C₁₋₂)₂, -O-alquilo C₁₋₂-C(=O)-R₇, -NH-alquilo C₁₋₂-C(=O)-R₇, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₂, alcoxi C₁₋₂-alcoxi C₁₋₂, alqueniloxi C₂₋₄, alquiniloxi C₂₋₄; fenilo, fenoxi, benciloxi, NH-fenilo, NH-alquilo C₁₋₆-C(=O)-R₇; o fenilo, fenoxi, benciloxi, NH-fenilo que están sustituidos por halógeno, nitro, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi;

R₆ es H, alquilo C₁₋₃, fenilo o bencilo; y

55 R₇ es H, OH, NH₂, NH(alquilo C₁₋₁₂), N(alquilo C₁₋₁₂)₂, alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₆-alcoxi C₁₋₆, alqueniloxi C₂₋₈, fenilo, fenoxi, benciloxi o NH-fenilo;

y, cuando sea aplicable, un isómero E/Z, mezcla de isómeros E/Z y/o tautómero del mismo.

2. Compuesto de la fórmula, según la reivindicación 1, en el que R₃ es bencilo que contiene, en el grupo aromático, de uno a tres sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en OH, halógeno, CN, NO₂, alquilo C₁₋₂, dimetilamino-alcoxi C₁₋₄, cicloalquil C₃₋₆, haloalquilo C₁₋₂, alcoxi C₁₋₂, haloalcoxi C₁₋₂, fenoxi, fenil-alquilo C₁₋₆, fenil-alquenilo C₁₋₄, fenoxi no sustituido o sustituido con cloro o metoxi, benciloxi no sustituido o sustituido con cloro, metoxi o trifluorometilo, metilendioxi, -C(=O)R₅, -O-C(=O)R₆ y NHC(=O)R₆;

60 R₅ es H, OH, NH₂, NH(alquilo C₁₋₂), N(alquilo C₁₋₂)₂, -O-alquilo C₁₋₂-C(=O)-R₇, -NH-alquilo C₁₋₂-C(=O)-R₇, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₂, alcoxi C₁₋₂-alcoxi C₁₋₂, alqueniloxi C₂₋₄, alquiniloxi C₂₋₄; fenilo, fenoxi, benciloxi, NH-fenilo, NH-alquilo C₁₋₆-C(=O)-R₇; o fenilo, fenoxi, benciloxi, NH-fenilo que están sustituidos por halógeno, nitro, metoxi, trifluorometilo o trifluorometoxi;

65 R₆ es H, alquilo C₁₋₃, fenilo o bencilo; y

R₇ es H, OH, NH₂, NH(alquilo C₁-C₁₂), N(alquilo C₁-C₁₂)₂, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₆-alcoxi C₁-C₆, alquenilo C₂-C₈, fenilo, fenoxi, benciloxi o NH-fenilo.

- 5 3. Compuesto, según la reivindicación 1, en el que R₃ es -CH₂-C(=O)-alcoxi C₁-C₁₂.
- 10 4. Compuesto, según la reivindicación 1, en el que R₃ es -CH₂-heterociclilo, en el que el grupo heterociclilo se selecciona entre piridilo, furanilo, tetrahidrofuranilo, piranilo, tetrahidropiranilo, pirazolilo, imidazolilo, tiazolilo, benzotienilo, quinolinilo, quinoxalinilo, benzofuranilo, bencimidazolilo, benzopirrolilo, benzotiazolilo, indolilo, cumarinilo e indazolilo, en el que los radicales mencionados están no sustituidos o monosustituidos o disustituidos independientemente entre sí por halógeno, trifluorometilo, trifluorometoxi o nitro.
- 15 5. Composición plaguicida que comprende como principio activo al menos un compuesto, según la reivindicación 1, de la fórmula (I), en forma de una sal agrícolamente aceptable, y al menos un adyuvante.
- 20 6. Procedimiento de control de plagas, que comprende aplicar una composición, según la reivindicación 5, a las plagas o al lugar de las mismas.
7. Procedimiento para la preparación de una composición, según la reivindicación 5, que comprende al menos un adyuvante, que comprende mezclar de manera íntima y/o moler el principio activo con el adyuvante o adyuvantes.
- 25 8. Utilización de un compuesto, según la reivindicación 1, de la fórmula (I), en forma libre o en forma de sal agrícolamente aceptable, en la preparación de una composición, tal como se describe en la reivindicación 5.
9. Composición, según la reivindicación 5, para utilizar en el control de plagas.
- 30 10. Procedimiento, según la reivindicación 6, para la protección del material de propagación de plantas, que comprende tratar el material de propagación o el sitio de plantación del material de propagación.
11. Compuesto, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, para utilizar en el control de plagas.