

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 081**

51 Int. Cl.:

**C07D 413/14** (2006.01)

**C07D 273/01** (2006.01)

**C07C 259/18** (2006.01)

**C07C 259/10** (2006.01)

**A01N 43/88** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.09.2006 PCT/EP2006/008637**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2007 WO07031213**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.09.2006 E 06777166 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 1926728**

54 Título: **Arilamidas sustituidas con oxadiazina**

30 Prioridad:

**15.09.2005 DE 102005044108**

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

**07.08.2017**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KRÜGER, BERND-WIELAND;  
HENSE, ACHIM;  
ALIG, BERND;  
FISCHER, RÜDIGER;  
FUNKE, CHRISTIAN;  
GESING, ERNST, RUDOLF;  
MALSAM, OLGA;  
DREWES, MARK, WILHELM;  
ARNOLD, CHRISTIAN;  
LÜMMEN, PETER y  
SANWALD, ERICH**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

Observaciones :

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

ES 2 629 081 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

Arilamidas sustituidas con oxadiazina

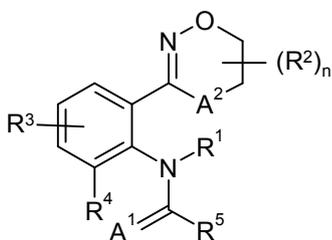
La presente invención se refiere a nuevas arilamidas sustituidas con dioxazina y oxadiazina, a varios procedimientos para su obtención y a su empleo como principios activos, especialmente a su empleo como agentes pesticidas.

- 5 Se sabe ya que determinadas 5,6-dihidro-1,4,2-dioxazinas sustituidas (véase el documento JP2005132727) tienen propiedades insecticidas y acaricidas.

- 10 Del mismo modo, se sabe que determinadas arilamidas (documento WO 03/016304) y antranilamidas (documentos NL 9202078, WO 01/70671, WO 02/094791, JP 03212.834, WO 03/015519, WO 03/016284, WO 03/015518, WO 03/015519, WO 03/024222, WO 03/016282, WO 03/016283, WO 03/062226, WO 03/027099, WO 2004/027042, WO 2004/033468) tienen propiedades insecticidas. Los compuestos del documento WO 03/016304A describen arilamidas que en posición orto con respecto al grupo amida están sustituidas con un heterociclo aromático o no aromático de 5 o 6 miembros con como máximo 4 átomos de nitrógeno y como máximo 2 átomos de oxígeno o azufre. En esa solicitud no se menciona un anillo tetrahidrodioxazina u -oxdiazina.

La eficacia de estas sustancias es buena, pero deja mucho que desear en algunos casos.

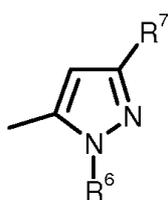
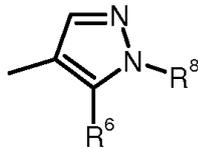
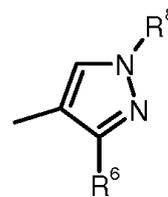
- 15 Se han encontrado ahora nuevas arilamidas sustituidas con dioxazina y oxadiazina de fórmula (I)

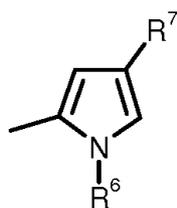


(I)

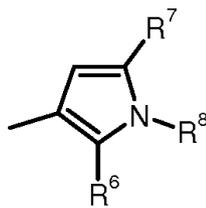
en la que

- A<sup>1</sup> significa oxígeno,  
 A<sup>2</sup> significa amino,  
 20 R<sup>1</sup> significa hidrógeno, metilo, ciclopropilo, cianometilo, metoximetilo, metiltiometilo, metilsulfinilmetilo o metilsulfonilmetilo,  
 R<sup>2</sup> significa, independientemente entre sí, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o diferente, pudiéndose elegir los sustituyentes, independientemente entre sí, entre halógeno, ciano, nitro, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 25 n significa 0,  
 R<sup>3</sup> significa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, halógeno, ciano o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,  
 R<sup>4</sup> significa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halocicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro o trialkilsililo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>,  
 30 R<sup>5</sup> significa un anillo pirazol o pirrol de la serie R<sup>5</sup>-3 a R<sup>5</sup>-8, estando sustituido cada R<sup>5</sup> con R<sup>6</sup> y pudiendo estar sustituido dado el caso con R<sup>7</sup> o R<sup>8</sup> o tanto R<sup>7</sup> como R<sup>8</sup>,

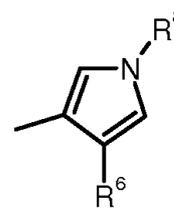
R<sup>5</sup>-3R<sup>5</sup>-4R<sup>5</sup>-5



R<sup>5</sup>-6

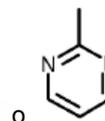
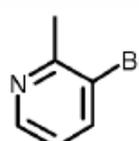
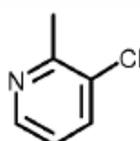
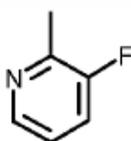
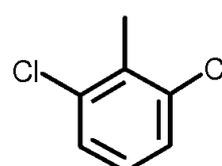
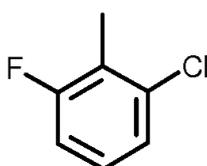
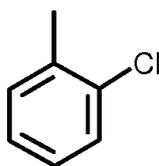


R<sup>5</sup>-7



R<sup>5</sup>-8

R<sup>6</sup> se refiere a



5 R<sup>7</sup> se refiere a hidrógeno, halógeno o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sup>8</sup> se refiere a hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

así como sus N-óxidos y sales.

10 Finalmente, se ha encontrado que los compuestos de acuerdo con la invención de fórmula (I) tienen propiedades insecticidas muy buenas y que pueden emplearse tanto en la fitoprotección como también en la protección de los materiales para combatir las plagas indeseables, tales como los insectos.

15 Los compuestos de acuerdo con la invención pueden presentarse, en caso dado, como mezclas de las diversas formas isómeras posibles, especialmente de los estereoisómeros, tales como por ejemplo los isómeros E y Z, treo y eritro, así como isómeros ópticos, en caso dado sin embargo también en forma de tautómeros. Se reivindican tanto los isómeros E como los isómeros Z, así como también los isómeros treo y eritro así como los isómeros ópticos, mezclas discretionales de estos isómeros así como las posibles formas tautómeras.

Las antranilamidas de acuerdo con la invención están definidas, en general, por medio de fórmula (I). A continuación se han dado las definiciones de los restos preferentes de las fórmulas indicadas anteriormente y que se indicarán más adelante. Estas definiciones son válidas para los productos finales de fórmula (I) así como, de manera equivalente, para todos los productos intermedios.

20 R<sup>1</sup> significa, de forma muy particularmente preferente, hidrógeno.

R<sup>2</sup> significa, de forma muy particularmente preferente, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

R<sup>3</sup> significa, de forma muy particularmente preferente, hidrógeno, metilo, trifluorometilo, ciano, flúor, cloro, bromo, yodo o trifluorometoxi.

R<sup>3</sup> significa, en particular preferentemente, hidrógeno, cloro, bromo o yodo.

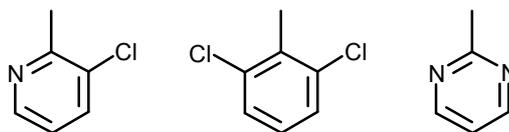
25 R<sup>3</sup> significa, además, en particular preferentemente, ciano.

R<sup>4</sup> significa, de forma muy particularmente preferente, metilo, flúor, cloro, bromo o yodo.

R<sup>4</sup> significa en particular preferentemente metilo o cloro.

R<sup>5</sup> significa, de forma muy particularmente preferente, un anillo pirazol R<sup>5</sup>-3

R<sup>6</sup> significa, de forma muy particularmente preferente



R<sup>7</sup> significa, de forma muy particularmente preferente, trifluorometilo, cloro o bromo

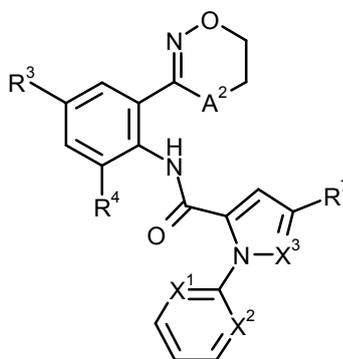
R<sup>8</sup> significa, de forma particularmente preferente, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

R<sup>8</sup> significa, de forma particularmente preferente, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

5 X<sup>1</sup> significa preferentemente N o CCl.

X<sup>2</sup> significa, de forma particularmente preferente, N o CCl.

Deben reseñarse los compuestos de fórmula (I-1)



(I-1)

10 en la que A<sup>2</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>7</sup> tienen los significados indicados en general, de manera preferente, de forma particularmente preferente, de manera muy particularmente preferente o bien de forma especialmente preferente.

X<sup>3</sup> significa N o CH.

Los restos sustituidos con halógeno, por ejemplo haloalquilo, están una o varias veces halogenados con el número máximo posible de sustituyentes. En el caso de polihalogenaciones, los átomos de halógeno pueden ser iguales o diferentes. En este caso halógeno significa flúor, cloro, bromo o yodo, especialmente significa flúor, cloro o bromo.

15 Son preferentes, particularmente preferentes o muy particularmente preferentes aquellos compuestos que porten respectivamente los sustituyentes citados como preferentes, como particularmente preferentes o como muy particularmente preferentes.

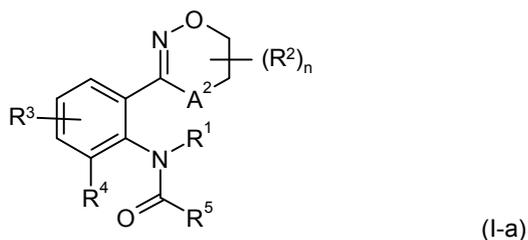
20 Los restos hidrocarburo saturados o insaturados, tales como alquilo o alqueno pueden ser, incluso en combinación con heteroátomos, tal como por ejemplo en alcoxi, respectivamente de cadena lineal o de cadena ramificada en tanto en cuanto sea posible.

Los restos sustituidos en caso dado pueden estar sustituidos una o varias veces, pudiendo ser iguales o diferentes los sustituyentes en el caso de sustituciones múltiples.

25 Las definiciones de los restos o bien las explicaciones dadas anteriormente de manera general o indicadas en los intervalos preferentes pueden combinarse sin embargo también discrecionalmente entre sí, es decir, entre los correspondientes intervalos y los intervalos preferentes. Son válidas para los productos finales así como, de manera correspondiente, para los productos precursores e intermedios.

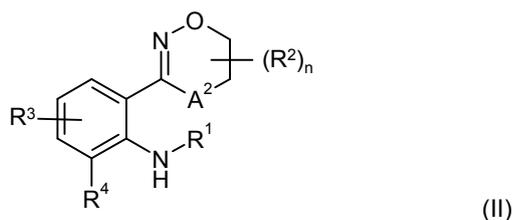
Además, se ha encontrado que se obtienen las arilamidas sustituidas con dioxazina y oxadiazina de fórmula (I) de acuerdo con uno de los procedimientos siguientes.

Se obtienen las arilamidas sustituidas con dioxazina y oxadiazina de fórmula (I-a)

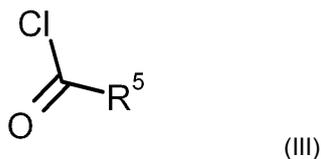


en la que A<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> tienen los significados anteriormente indicados, si

(A) se hacen reaccionar anilinas sustituidas con dioxazina y oxadiazina de fórmula (II)

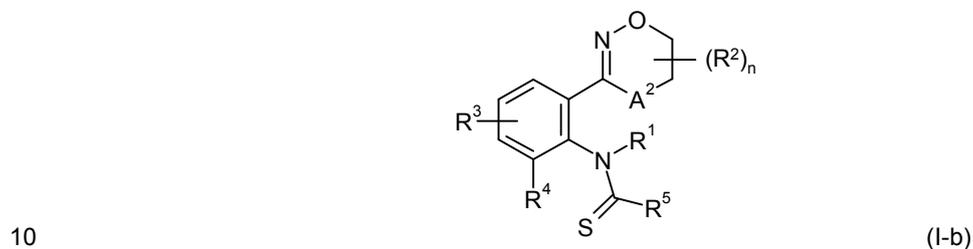


5 en la que A<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> tienen los significados anteriormente indicados, con cloruros de ácido carboxílico de fórmula (III)



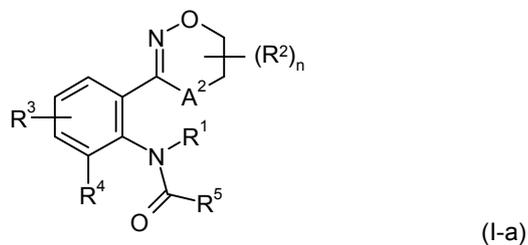
en la que R<sup>5</sup> tienen los significados anteriormente indicados, en presencia de un agente aceptor de ácido.

Se obtienen las ariltioamidas sustituidas con dioxazina y oxadiazina de fórmula (I-b)



10 en la que A<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> tienen los significados anteriormente indicados, si

(B) se hacen reaccionar arilamidas sustituidas con dioxazina y oxadiazina de fórmula (I-a)



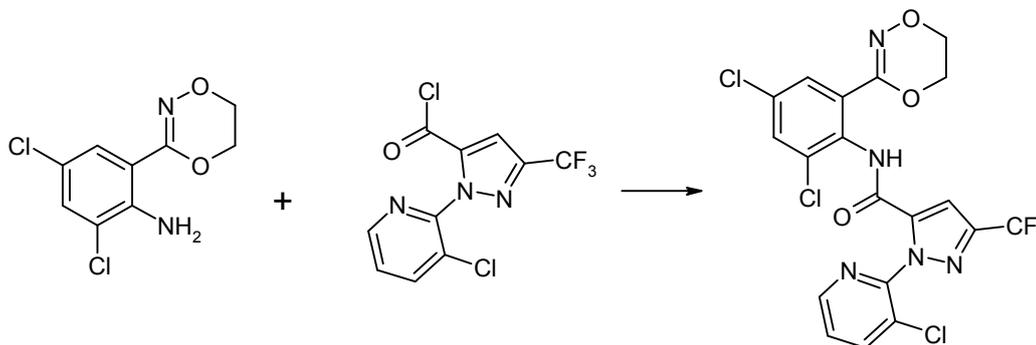
15 en la que A<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> tienen los significados anteriormente indicados, con un reactivo para la sulfuración.

### Explicación de los procedimientos y de los productos intermedios

#### Procedimiento (A)

Si se emplean, por ejemplo, 2,4-dicloro-6-(5,6-dihidro-[1,4,2]dioxazin-3-il)-fenilamina y cloruro de 3-trifluorometil-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-carbonilo como sustancias de partida, podrá representarse el desarrollo del

procedimiento (A) de acuerdo con la invención por medio del esquema de fórmulas siguiente.



5 Las anilinas sustituidas con dioxazina y oxadiazina, necesarias como sustancias de partida en la realización del procedimiento (A) de acuerdo con la invención están definidas, en general, por medio de fórmula (II). En esta fórmula (II) significan A<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> preferentemente, de forma particularmente preferente, de forma muy particularmente preferente o bien de forma especialmente preferente, aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como particularmente preferentes, etc. para estos restos con relación a la descripción de las sustancias de fórmula (I) de acuerdo con la invención.

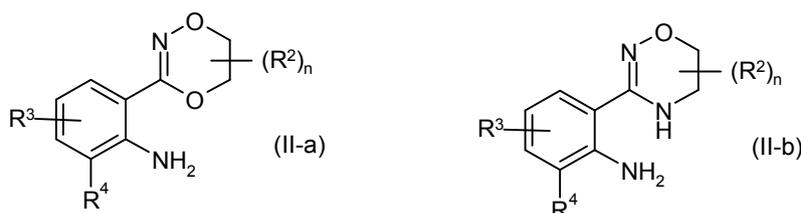
10 El procedimiento (A) de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un agente aceptor de ácido. Para esto son adecuadas todas las bases inorgánicas u orgánicas usuales para tales reacciones de acoplamiento. Preferentemente pueden emplearse hidruros, hidróxidos, amidas, alcoholatos, acetatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de los metales alcalinotérreos o de los metales alcalinos, tales como, por ejemplo, el hidruro de sodio, la amida de sodio, la diisopropilamida de litio, el metilato de sodio, el etilato de sodio, el terc-butilato de potasio, el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el acetato de sodio, el carbonato de sodio, el carbonato de potasio, el hidrogenocarbonato de potasio, el hidrogenocarbonato de sodio o el carbonato de amonio, así como aminas terciarias tales como la trimetilamina, la trietilamina, la tributilamina, la diisopropiletilamina, la N,N-dimetilanilina, la N,N-dimetil-bencilamina, la piridina, la N-metilpiperidina, la N-metilmorfolina, la N,N-dimetilaminopiridina, el diazabicyclooctano (DABCO), el diazabicyclononeno (DBN) o el diazabicycloundeceno (DBU).  
 15 Del mismo modo pueden emplearse agentes aceptores de ácido basados en caso dado en polímeros, tales como por ejemplo la diisopropilamina unida a polímero y la dimetilaminopiridina unida a polímero.

20 El procedimiento (A) de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo, en caso dado, en presencia de un diluyente orgánico inerte usual para tales reacciones. A esto pertenecen, preferentemente, los hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos tales como, por ejemplo, el éter de petróleo, el hexano, el heptano, el ciclohexano, el metilciclohexano, el benceno, el tolueno, el xileno o la decalina; los hidrocarburos halogenados tales como, por ejemplo, el clorobenceno, el diclorobenceno, el diclorometano, el cloroformo, el tetraclorometano, el dicloroetano o el tricloroetano; los éteres tales como el dietiléter, el diisopropiléter, el metil-t-butiléter, el metil-t-amiléter, el dioxano, el tetrahydrofurano, el 1,2-dimetoxietano, el 1,2-dietoxietano o el anisol; las cetonas, tales como la acetona, la butanona, la metil-isobutilcetona o la ciclohexanona; los nitrilos tales como el acetonitrilo, el propionitrilo, el n- o el i-butironitrilo o el benzonitrilo; las amidas tales como la N,N-dimetilformamida, la N,N-dimetilacetamida, la N-metilformanilida, la N-metilpirrolidona o la triamida de ácido hexametilfosfórico; sus mezclas con agua o agua pura. Pueden emplearse de forma particularmente preferente el tolueno, el tetrahydrofurano y la N,N-dimetilformamida.

25 Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (A) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0 °C hasta 150 °C, preferentemente a temperaturas desde 20 °C hasta 100 °C.

30 Las anilinas sustituidas con dioxazina y oxadiazina de fórmula (II) son nuevas. Para R<sup>1</sup> ≠ H pueden prepararse, por ejemplo, si

(C) se hacen reaccionar anilinas sustituidas con dioxazina de fórmula (II-a) o anilinas sustituidas con oxadiazina de fórmula (II-b),

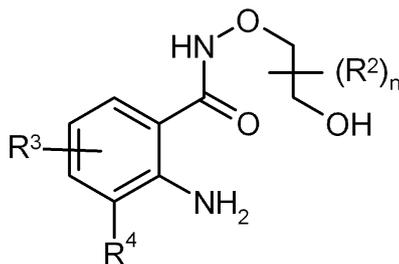


5 en las que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen los significados anteriormente indicados, con un agente de alquilación (por ejemplo halogenuro de  $R^1$ ) en presencia de una base (por ejemplo carbonato de potasio) en presencia de un diluyente (por ejemplo tetrahidrofurano o N,N-dimetilformida) o, en primer lugar, en una reacción de condensación (por ejemplo con un  $R^1$ -aldehído) en presencia de un diluyente (por ejemplo tolueno) y, a continuación, con un agente reductor (por ejemplo cianoborohidruro de sodio) en presencia de un diluyente (por ejemplo metanol).

Para los compuestos de fórmula (II) con  $R^1 = H$  es innecesario el procedimiento (C). En este caso se emplearán los compuestos de fórmula (II-a) o (II-b) directamente como reactante en el procedimiento (A).

Las anilinas sustituidas con dioxazina de fórmula (II-a) pueden obtenerse por ejemplo si

(D) se hacen reaccionar 2-amino-N-(2-hidroxi-*tert*-butoxi)-benzamidias de fórmula (IV)



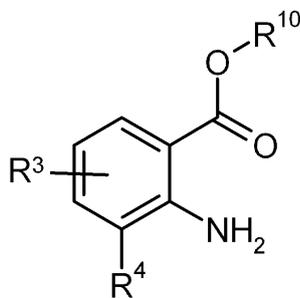
(IV)

10 en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen los significados anteriormente indicados, con un agente de activación (por ejemplo cloruro de tionilo) así como, en caso dado, en presencia de un diluyente.

15 Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (D) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0 °C hasta 150 °C, preferentemente a temperaturas desde 60 °C hasta 80 °C.

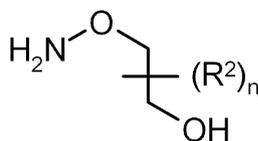
Las 2-amino-N-(2-hidroxi-*tert*-butoxi)-benzamidias de fórmula (IV) pueden prepararse, por ejemplo, si

(E) se hacen reaccionar ésteres del ácido 2-aminobenzoico de fórmula (V)



(V)

20 en la que  $R^3$  y  $R^4$  tienen los significados anteriormente indicados y  $R^{10}$  significa alquilo  $C_1$ - $C_4$ , con derivados de 2-aminoxietanol de fórmula (VI)



(VI)

en la que  $(R^2)_n$  tiene el significado anteriormente indicado, en presencia de una base (por ejemplo metanolato de sodio o etanolato de sodio) así como, en caso dado, en presencia de un diluyente (por ejemplo metanol o etanol).

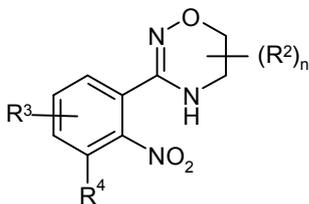
25 Los ésteres del ácido 2-aminobenzoico de fórmula (V) son conocidos o pueden prepararse de acuerdo con procedimientos en sí conocidos (véanse, por ejemplo, E. A. Meyer, M. Furler, F. Diederich, R. Brenk, G. Klebe, Helv. Chim. Acta 2004, 87, 1333-1356).

Los derivados de 2-aminoxietanol de fórmula (VI) son conocidos o pueden prepararse de acuerdo con procedimientos conocidos (véanse, por ejemplo, los documentos US 3184500, DE 2651083, DE 2820013).

30 Los cloruros de ácido carboxílico de fórmula (III) son conocidos (véanse, por ejemplo, los documentos WO 03/016284, WO 03/016304).

Las anilinas sustituidas con oxadiazina de la fórmula general (II-b) pueden prepararse, por ejemplo, si

(F) se hacen reaccionar derivados de 2-nitrofenilo sustituidos con oxadiazina de fórmula (VII)

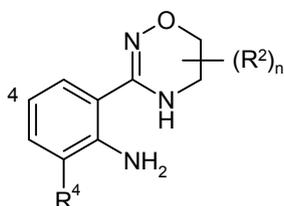


(VII)

5 en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen los significados anteriormente indicados, con un agente reductor (por ejemplo paladio sobre carbón activo en presencia de hidrógeno) en presencia de un diluyente (por ejemplo etanol).

Las anilinas sustituidas con oxadiazina de fórmula (II-b), en la que  $R^3$  significa 4-cloro, 4-bromo o 4-yodo y  $R^2$  y  $R^4$  tienen los significados anteriormente indicados, pueden obtenerse ventajosamente si

(G) se hacen reaccionar anilinas sustituidas con oxadiazina de la fórmula general (II-b')



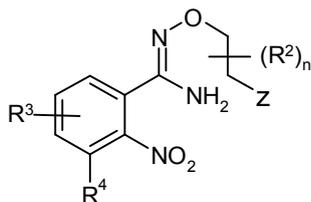
(II-b')

10 en la que  $R^2$ ,  $R^4$  y  $n$  tienen los significados anteriormente indicados, con un agente de halogenación (por ejemplo la N-clorosuccinimida, la N-bromosuccinimida o la N-yodosuccinimida) en presencia de un diluyente (por ejemplo la N,N-dimetilformamida).

15 Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (G) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0 °C hasta 150 °C, preferentemente a temperaturas desde 80 °C hasta 120 °C.

Los derivados de 2-nitrofenilo sustituidos con oxadiazina de fórmula (VII) pueden obtenerse, por ejemplo, si

(H) se hacen reaccionar derivados de N-alcoxi-2-nitrobenzamidina de fórmula (VIII)



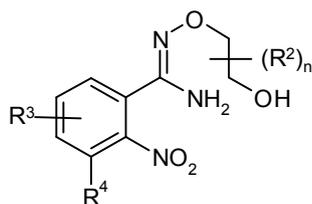
(VIII)

20 en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen los significados anteriormente indicados y Z significa cloro, bromo, yodo, metilsulfonilo o toilsulfonilo, con una base (por ejemplo hidruro de sodio) en presencia de un disolvente (por ejemplo el tetrahidrofurano, la dimetilacetamida o la N-metilpirrolidona).

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (H) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0 °C hasta 150 °C, preferentemente a temperaturas desde 60 °C hasta 100 °C.

25 Los derivados de N-alcoxi-2-nitrobenzamidina de fórmula (VIII) pueden obtenerse, por ejemplo, si

(I) se hacen reaccionar derivados de N-(2-hidroxietoxi)-2-nitro-benzamidina de fórmula (IX)



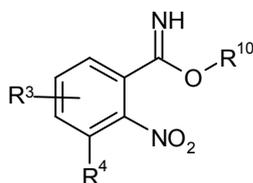
(IX)

5 en la que  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  tienen los significados anteriormente indicados, con un cloruro de sulfonilo (por ejemplo el cloruro de ácido metilsulfónico o el cloruro de ácido toluenosulfónico) o de un agente de halogenación (por ejemplo cloruro de tionilo) en caso dado en presencia de un disolvente (por ejemplo el diclorometano) y, en caso dado, en presencia de una base (por ejemplo la trietilamina).

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (I) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0 °C hasta 150 °C, preferentemente a temperaturas desde 0 °C hasta 60 °C.

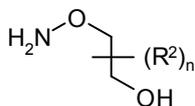
Los derivados de la *N*-(2-hidroxiethoxy)-2-nitro-benzimidina de fórmula (IX) pueden prepararse, por ejemplo, si

10 (J) se hacen reaccionar ésteres de 2-nitrobenzimidino de fórmula (X)



(X)

en la que  $R^3$  y  $R^4$  tienen los significados anteriormente indicados y  $R^{10}$  significa alquilo  $C_1$ - $C_4$ , con derivados de 2-aminooxietanol de fórmula (VI)



(VI)

15 en la que  $R^2$  y  $n$  tienen los significados anteriormente indicados en presencia de una sal inorgánica (por ejemplo el cloruro de amonio) así como en presencia de un diluyente (por ejemplo el metanol o el etanol).

Las temperaturas de la reacción en la realización del procedimiento (J) de acuerdo con la invención pueden variar dentro de amplios límites. En general se trabaja a temperaturas desde 0 °C hasta 150 °C, preferentemente a temperaturas desde 20 °C hasta 60 °C.

20 Los ésteres de 2-nitrobenzimidino de fórmula (X) son conocidos o pueden obtenerse de acuerdo con procedimientos conocidos (véase por ejemplo H. Okada, T. Koyanagi, N. Yamada, Chem. Pharm. Bull. 1994, 42, 57-61; documento EP 335408).

Procedimiento (B)

25 Si se emplea, por ejemplo, la [2,4-dicloro-6-(5,6-dihidro-[1,4,2]dioxazin-3-il)fenil]amida de ácido 5-bromo-2-(3-cloropiridin-2-il)-2H-pirazol-3-carboxílico como sustancia de partida y el reactivo de Lawesson como agente de sulfuración, podrá representarse el desarrollo del procedimiento (B) de acuerdo con la invención por medio del esquema de reacción siguiente.



- Las antranilamidas, necesarias como sustancias de partida en la realización del procedimiento (B) de acuerdo con la invención, están definidas, en general, por medio de fórmula (I-a). En la fórmula (I-a), significan A<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> preferentemente, de forma particularmente preferente, de forma muy particularmente preferente o bien de manera especialmente preferente aquellos significados que ya han sido citados como preferentes, como particularmente preferentes, etc. para estos restos en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) de acuerdo con la invención.
- Las antranilamidas de las fórmulas (I-a) son un subgrupo de las antranilamidas de fórmula (I) y pueden obtenerse de acuerdo con los procedimientos (A).
- Como reactivos para la sulfuración pueden emplearse todos los reactivos usuales para tales reacciones. Preferentemente pueden emplearse el pentasulfuro de fósforo o el reactivo de Lawesson.
- Los compuestos de fórmula (I) pueden presentarse en caso dado en diversas formas polimorfas o como mezclas de diversas formas polimorfas. Tanto los polimorfos puros como también las mezclas polimorfas constituyen el objeto de la invención y pueden emplearse de acuerdo con la invención.
- Los principios activos de acuerdo con la invención son adecuados, con una buena compatibilidad con las plantas, una toxicidad favorable para los animales de sangre caliente y con una buena compatibilidad con el medio ambiente, para la protección de las plantas y de los órganos vegetales, para aumentar el rendimiento de las cosechas, para mejorar la calidad de la cosecha y para combatir plagas animales, particularmente insectos, arácnidos, helmintos, nematodos y moluscos, que se presentan en agricultura, en jardinería, en la cría de animales, la silvicultura, en jardines y en las instalaciones de ocio, en la protección de compuestos almacenados y de los materiales así como en el sector de la higiene. Pueden emplearse, preferentemente, como agentes fitoprotectores. Son activos frente a especies normalmente sensibles y resistentes así como contra todos de los estadios del desarrollo o contra estadios individuales del desarrollo. A las plagas anteriormente citadas pertenecen:
- del orden de los Anoplura (Phthiraptera) por ejemplo *Damalinia* spp., *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Trichodectes* spp..
- De la clase de los Arachnida por ejemplo *Acarus* siro, *Aceria sheldoni*, *Aculops* spp., *Aculus* spp., *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp., *Brevipalpus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eotetranychus* spp., *Epitimerus pyri*, *Eutetranychus* spp., *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Latrodectus mactans*, *Metatetranychus* spp., *Oligonychus* spp., *Ornithodoros* spp., *Panonychus* spp., *Phyllocoptruta oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Scorpio maurus*, *Stenotarsonemus* spp., *Tarsonemus* spp., *Tetranychus* spp., *Vasates lycopersici*.
- De la clase de los Bivalva por ejemplo *Dreissena* spp..
- Del orden de los Chilopoda por ejemplo *Geophilus* spp., *Scutigera* spp..
- Del orden de los Coleoptera por ejemplo *Acanthoscelides obtectus*, *Adoretus* spp., *Agelastica alni*, *Agriotes* spp., *Amphimallon solstitialis*, *Anobium punctatum*, *Anoplophora* spp., *Anthonomus* spp., *Anthrenus* spp., *Apogonia* spp., *Atomaria* spp., *Attagenus* spp., *Bruchidius obtectus*, *Bruchus* spp., *Ceuthorhynchus* spp., *Cleonus mendicus*, *Conoderus* spp., *Cosmopolites* spp., *Costelytra zealandica*, *Curculio* spp., *Cryptorhynchus lapathi*, *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., *Epilachna* spp., *Faustinus cubae*, *Gibbium psylloides*, *Heteronychus arator*, *Hylamorpha elegans*, *Hylotrupes bajulus*, *Hypera postica*, *Hypothenemus* spp., *Lachnosterna consanguinea*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Lixus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Melolontha melolontha*, *Migdolus* spp., *Monochamus* spp., *Naupactus xanthographus*, *Niptus hololeucus*, *Oryctes rhinoceros*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Oxycetonia jucunda*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllophaga* spp., *Popillia japonica*, *Premnotypes* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Ptinus* spp., *Rhizobius ventralis*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus* spp., *Sphenophorus* spp., *Sternechus* spp., *Symphyletes* spp., *Tenebrio molitor*, *Tribolium* spp., *Trogoderma* spp., *Tychius* spp., *Xylotrechus* spp., *Zabrus* spp..
- Del orden de los Collembola por ejemplo *Onychiurus armatus*.
- Del orden de los Dermaptera por ejemplo *Forficula auricularia*.
- Del orden de los Diplopoda por ejemplo *Bianiulus guttulatus*.
- Del orden de los Diptera por ejemplo *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomyia* spp., *Cochliomyia* spp., *Cordylobia anthropophaga*, *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus oleae*, *Dermatobia hominis*, *Drosophila* spp., *Fannia* spp., *Gastrophilus* spp., *Hylemyia* spp., *Hyppobosca* spp., *Hypoderma* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Musca* spp., *Nezara* spp., *Oestrus* spp., *Oscinella frit*, *Pegomyia hyoscyami*, *Phorbia* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Tipula paludosa*, *Wohlfahrtia* spp.
- De la clase de los Gastropoda por ejemplo *Arion* spp., *Biomphalaria* spp., *Bulinus* spp., *Deroceras* spp., *Galba* spp., *Lymnaea* spp., *Oncomelania* spp., *Succinea* spp..

- De la clase de los Helmitos por ejemplo *Ancylostoma duodenale*, *Ancylostoma ceylanicum*, *Ancylostoma braziliensis*, *Ancylostoma* spp., *Ascaris lubricoides*, *Ascaris* spp., *Brugia malayi*, *Brugia timori*, *Bunostomum* spp., *Chabertia* spp., *Clonorchis* spp., *Cooperia* spp., *Dicrocoelium* spp, *Dictyocaulus filaria*, *Diphyllobothrium latum*, *Dracunculus medinensis*, *Echinococcus granulosus*, *Echinococcus multilocularis*, *Enterobius vermicularis*, *Faciola* spp.,
- 5 *Haemonchus* spp., *Heterakis* spp., *Hymenolepis nana*, *Hyostrongylus* spp., *Loa Loa*, *Nematodirus* spp., *Oesophagostomum* spp., *Opisthorchis* spp., *Onchocerca volvulus*, *Ostertagia* spp., *Paragonimus* spp., *Schistosomen* spp., *Strongyloides fuelleborni*, *Strongyloides stercoralis*, *Strongyloides* spp., *Taenia saginata*, *Taenia solium*, *Trichinella spiralis*, *Trichinella nativa*, *Trichinella britovi*, *Trichinella nelsoni*, *Trichinella pseudopsiralis*, *Trichostrongylus* spp., *Trichuris trichuria*, *Wuchereria bancrofti*.
- 10 Además pueden combatirse los protozoos, tal como *Eimeria*.
- Del orden de los Heteroptera por ejemplo *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Blissus* spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., *Creontiades dilutus*, *Dasynus piperis*, *Dichelops furcatus*, *Diconocoris hewetti*, *Dysdercus* spp., *Euschistus* spp., *Eurygaster* spp., *Heliopeltis* spp., *Horcias nobilellus*, *Leptocoris* spp., *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus* spp., *Macropes excavatus*, *Miridae*, *Nezara* spp., *Oebalus* spp., *Pentomidae*, *Piesma quadrata*, *Piezodorus* spp., *Psallus seriatus*, *Pseudacysta perseae*, *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scotinophora* spp., *Stephanitis nashi*, *Tibraca* spp., *Triatoma* spp.
- 15 Del orden de los Homoptera por ejemplo *Acyrtosipon* spp., *Aeneolamia* spp., *Agonoscena* spp., *Aleurodes* spp., *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus* spp., *Amrasca* spp., *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., *Aphanostigma piri*, *Aphis* spp., *Arboridia apicalis*, *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., *Atanus* spp., *Aulacorthum solani*, *Bemisia* spp.,
- 20 *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycolus* spp., *Brevicoryne brassicae*, *Calligypona marginata*, *Carneiocephala fulgida*, *Ceratovacuna lanigera*, *Cercopidae*, *Ceroplastes* spp., *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis tegalensis*, *Clorita onukii*, *Chromaphis juglandicola*, *Chrysomphalus ficus*, *Cicadulina mbila*, *Coccomytilus halli*, *Coccus* spp., *Cryptomyzus ribis*, *Dalbulus* spp., *Dialeurodes* spp., *Diaphorina* spp., *Diaspis* spp., *Doralis* spp., *Drosicha* spp., *Dysaphis* spp., *Dysmicoccus* spp., *Empoasca* spp., *Eriosoma* spp., *Erythroneura* spp., *Euscelis bilobatus*, *Geococcus coffeae*, *Homalodisca coagulata*, *Hyalopterus arundinis*, *Icerya* spp., *Idiocerus* spp., *Idioscopus* spp., *Laodelphax striatellus*, *Lecanium* spp., *Lepidosaphes* spp., *Lipaphis erysimi*, *Macrosiphum* spp., *Mahanarva fimbriolata*, *Melanaphis sacchari*, *Metcalfiella* spp., *Metopolophium dirhodum*, *Monellia costalis*, *Monelliopsis pecanis*, *Myzus* spp., *Nasonovia ribisnigri*, *Nephotettix* spp., *Nilaparvata lugens*, *Oncometopia* spp., *Orthezia praelonga*, *Parabemisia myricae*, *Paratrioza* spp., *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp., *Peregrinus maidis*, *Phenacoccus* spp., *Phloeomyzus passerinii*, *Phorodon humuli*, *Phylloxera* spp., *Pinnaspis aspidistrae*, *Planococcus* spp., *Protopulvinaria pyriformis*, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp., *Pteromalus* spp., *Pyrilla* spp., *Quadraspidotus* spp., *Quesada gigas*, *Rastrococcus* spp., *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoides titanus*, *Schizaphis graminum*, *Selenaspis articulatus*, *Sogata* spp., *Sogatella furcifera*, *Sogatodes* spp., *Stictocephala festina*, *Tenalaphara malayensis*, *Tinocallis caryaefoliae*, *Tomaspis* spp., *Toxoptera* spp., *Trialeurodes vaporariorum*, *Trioza* spp.,
- 25 *Typhlocyba* spp., *Unaspis* spp., *Viteus vitifolii*.
- 30 Del orden de los Hymenoptera por ejemplo *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp..
- Del orden de los Isopoda por ejemplo *Armadillidium vulgare*, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.
- Del orden de los Isoptera por ejemplo *Reticulitermes* spp., *Odontotermes* spp..
- 40 Del orden de los Lepidoptera por ejemplo *Acronicta major*, *Aedia leucomelas*, *Agrotis* spp., *Alabama argillacea*, *Anticarsia* spp., *Barathra brassicae*, *Bucculatrix thurberiella*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Carpocapsa pomonella*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo* spp., *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Cnaphalocerus* spp., *Earias insulana*, *Ephesia kuehniella*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Galleria mellonella*, *Helicoverpa* spp., *Heliothis* spp., *Hofmannophila pseudospretella*, *Homona magnanima*, *Hyponomeuta padella*, *Laphygma* spp., *Lithocolletis blancardella*, *Lithophane antennata*, *Loxagrotis albicosta*, *Lymantria* spp., *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Mocis repanda*, *Mythimna separata*, *Oria* spp., *Oulema oryzae*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris* spp., *Plutella xylostella*, *Prodenia* spp., *Pseudaletia* spp., *Pseudoplusia includens*, *Pyrausta nubilalis*, *Spodoptera* spp., *Thermesia gemmatalis*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia* spp..
- 45 Del orden de los Orthoptera por ejemplo *Acheta domesticus*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Gryllotalpa* spp., *Leucophaea maderae*, *Locusta* spp., *Melanoplus* spp., *Periplaneta americana*, *Schistocerca gregaria*.
- 50 Del orden de los Siphonaptera por ejemplo *Ceratophyllus* spp., *Xenopsylla cheopis*.
- Del orden de los Symphyla por ejemplo *Scutigera* spp.
- Del orden de los Thysanoptera por ejemplo *Baliothrips biformis*, *Enneothrips flavens*, *Frankliniella* spp., *Heliethrips* spp., *Hercinothrips femoralis*, *Kakothrips* spp., *Rhipiphorothrips cruentatus*, *Scirtothrips* spp., *Taeniothrips cardamoni*, *Thrips* spp..
- 55

Del orden de los Thysanura por ejemplo *Lepisma saccharina*.

A los nematodos parasitarios de las plantas pertenecen, por ejemplo, *Anguina* spp., *Aphelenchoides* spp., *Belonoaimus* spp., *Bursaphelenchus* spp., *Ditylenchus dipsaci*, *Globodera* spp., *Heliocotylenchus* spp., *Heterodera* spp., *Longidorus* spp., *Meloidogyne* spp., *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Rotylenchus* spp., *Trichodorus* spp., *Tylenchorhynchus* spp., *Tylenchulus* spp., *Tylenchulus semi-penetrans*, *Xiphinema* spp.

Los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención se caracterizan particularmente por su potente efecto contra pulgones (por ejemplo *Myzus persicae*), orugas de mariposas (por ejemplo *Plutella xylostella*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera exigua*, *Heliothis armigera*) y larvas de escarabajos (por ejemplo *Phaedon cochleariae*).

Los compuestos de acuerdo con la invención pueden emplearse, en caso dado, en determinadas concentraciones o dosis de aplicación, también como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o como agentes para mejorar las propiedades de las plantas, o como microbicidas, por ejemplo como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (con inclusión de los agentes contra viroides) o como agentes contra MLO (organismo similar a micoplasma -Mycoplasma-like-organism-) y RLO (organismo similar a Rickettsia -Rickettsia-like-organism-). Pueden emplearse, en caso dado, como productos intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.

De acuerdo con la invención pueden tratarse todas las plantas y las partes de las plantas. Por plantas se entenderá en este caso todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (con inclusión de las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener mediante los procedimientos convencionales de cultivo y de optimación o por medio de procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, con inclusión de las plantas transgénicas y con inclusión de las variedades de plantas que pueden ser protegidas o no pueden ser protegidas por medio del derecho de protección de variedades vegetales. Por partes de las plantas debe entenderse todas las partes y órganos aéreos y subterráneos de las plantas, tales como brotes, hojas, flores y raíces, pudiéndose indicar de manera ejemplar hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos de frutos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también las cosechas así como material de reproducción vegetativo y generativo, por ejemplo plantones, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

El tratamiento de acuerdo con la invención de plantas y partes de las plantas con los principios activos se lleva a cabo de forma directa o por acción sobre su entorno, hábitat o recinto de almacenamiento de acuerdo con los procedimientos de tratamientos usuales, por ejemplo mediante inmersión, pulverizado, evaporación, nebulizado, esparcido, aplicación a brocha, inyección y, en el caso del material de reproducción, particularmente en el caso de las semillas, además, por recubrimiento con una o varias capas.

Los principios activos pueden transformarse en las formulaciones usuales, tales como soluciones, emulsiones, polvos inyectables, suspensiones a base de agua y aceite, polvos, agentes de espolvoreo, pastas, polvos solubles, granulados, granulados esparcibles, concentrados en suspensión-emulsión, materiales naturales impregnados con el principio activo, materiales y sintéticos impregnados con el principio activo, fertilizantes así como microencapsulados en materiales polímeros.

Estas formulaciones se preparan en forma conocida, por ejemplo mediante mezclado de los principios activos con diluyentes, es decir, con disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, en caso dado con empleo de agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes generadores de espuma. La obtención de las formulaciones se lleva a cabo bien en instalaciones adecuadas o incluso antes o durante la aplicación.

Como coadyuvantes pueden usarse aquellos compuestos que sean adecuados para proporcionar propiedades especiales al agente propiamente dicho y/o a las preparaciones derivadas del mismo (por ejemplo caldos pulverizables, desinfectantes para las semillas), tales como determinadas propiedades industriales y/o incluso propiedades biológicas especiales. Como coadyuvantes típicos entran en consideración: los diluyentes, los disolventes y los vehículos.

Como diluyentes son adecuados, por ejemplo, el agua, los líquidos químicos orgánicos polares y no polares, por ejemplo los de las clases de los hidrocarburos aromáticos y no aromáticos (tales como las parafinas, los alquilbencenos, los alquilnaftalenos, los clorobencenos), de los alcoholes y de los polioles (que, en caso dado, pueden estar incluso sustituidos, eterificados y/o esterificados), de las cetonas (tales como la acetona, la ciclohexanona), los ésteres (incluso las grasas y los aceites) y los (poli-)éteres, las aminas, las amidas, las lactamas simples y sustituidas (tales como las N-alquilpirrolidonas) y las lactonas, de las sulfonas y de los sulfóxidos (tal como el dimetilsulfóxido).

Cuando se use agua como diluyente podrán usarse por ejemplo también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en consideración esencialmente: los hidrocarburos aromáticos, tales como el xileno, el tolueno o los alquilnaftalenos, los compuestos aromáticos clorados y los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como los clorobencenos, los cloroetilenos o el cloruro de metileno, los hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o las parafinas, por ejemplo las fracciones de petróleo, los aceites minerales y vegetales, los alcoholes tales como el butanol o el glicol, así como sus éteres y ésteres, las cetonas, tales como la acetona, la metileticetona, la metilisobuticetona o la ciclohexanona, los disolventes fuertemente polares, tal como el

dimetilsulfóxido, así como el agua.

Como vehículos sólidos entran en consideración:

5 por ejemplo las sales de amonio y los polvos minerales naturales, tales como los caolines, las alúminas, el talco, la creta, el cuarzo, la atapulgita, la montmorilonita o tierra de diatomeas y los polvos minerales sintéticos, tales como el silicio altamente dispersado, el óxido de aluminio y los silicatos; como vehículos sólidos para granulados entran en consideración: por ejemplo, los minerales naturales quebrados y fraccionados, tales como la calcita, el mármol, la piedra pómez, la sepiolita, la dolomita, así como los granulados sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos y granulados de material orgánico, tales como papel, serrín, cáscaras de nuez de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como emulsionantes y/o agentes generadores de espuma entran en consideración: por ejemplo, los emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres polioxietilenados de los ácidos grasos, los éteres polioxietilenados de los alcoholes grasos, por ejemplo, el alquilaril-poliglicoléter, los sulfonatos de alquilo, los sulfatos de alquilo, los sulfonatos de arilo, así como los hidrolizados de proteínas; como dispersantes entran en consideración compuestos no iónicos y/o iónicos, por ejemplo de las clases de los alcohol-POE y/o POP-éteres, ácidos y/o POP-POE-ésteres, alquil-aril- y/o POP-POE-éteres, productos de adición de grasas- y/o POP-POE, derivados de POE- y/o POP-poliol, productos de adición de POE- y/o de POP-sorbitan o -azúcar, sulfatos, sulfonatos y fosfatos de alquilo o de arilo o los correspondientes productos de adición de PO-éter. Además, oligómeros o polímeros adecuados, por ejemplo a partir de monómeros vinílicos, del ácido acrílico, a partir de EO y/o de PO solos o en combinación con, por ejemplo, (poli-)alcoholes o con (poli-)aminas. Además pueden encontrar aplicación la lignina y sus los derivados con ácidos sulfónicos, celulosas simples o modificadas, ácidos sulfónicos aromáticos y/o alifáticos, así como sus productos de adición con formaldehído.

25 En las formulaciones pueden emplearse adhesivos tales como la carboximetilcelulosa, los polímeros naturales y sintéticos pulverulentos, granulados o en forma de látex, tales como la goma arábiga, el alcohol polivinílico, el acetato de polivinilo, así como los fosfolípidos naturales tales como la cefalina y la lecitina, y los fosfolípidos sintéticos.

Pueden emplearse colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, el óxido de hierro, el óxido de titanio, el azul de Prusia y los colorantes orgánicos, tales como los colorantes de alizarina, los colorantes azoicos y los colorantes de ftalocianina metálicos, así como oligoelementos, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

30 Otros aditivos pueden ser compuestos odorizantes, aceites minerales o vegetales, en caso dado modificados, ceras y nutrientes (incluso oligoelementos), tales como sales de hierro, de manganeso, de boro, de cobre, de cobalto, de molibdeno y de cinc.

35 Además, pueden estar contenidos estabilizantes tales como estabilizantes al frío, agentes para la conservación, agentes protectores contra la oxidación, agentes protectores contra la luz u otros agentes mejoradores de la estabilidad química y/o física.

Las formulaciones contienen, en general, entre 0,01 y 98 % en peso de principio activo, preferentemente entre 0,5 y 90 %.

40 El principio activo de acuerdo con la invención puede presentarse en sus formulaciones usuales en el mercado así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones en mezcla con otros principios activos tales como insecticidas, cebos, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, compuestos reguladores del crecimiento, herbicidas, protectores, fertilizantes o compuestos semioquímicos.

Los componentes de mezcla particularmente favorables son, por ejemplo, los siguientes:

**Fungicidas:**

inhibidores de la síntesis del ácido nucleico

45 benalaxil, benalaxil-M, bupirimat, ciralaxil, clozilacon, dimetirimol, etirimol, furalaxil, himexazol, mefenoxam, metalaxil, metalaxil-M, ofurace, oxadixil, ácido oxolínico

inhibidores de la mitosis y de la división celular

benomilo, carbendazim, dietofencarb, etaboxam, fuberidazol, pencicuron, tiabendazol, tiofanato-metilo, zoxamida

inhibidores de la cadena de respiración complejo I

50 diflumetorim

inhibidores de la cadena de respiración complejo II

- boscalid, carboxin, fenfuram, flutolanil, furametpir, furmeciclo, mepronil, oxicarboxin, pentiopirad, tifuluzamid
- inhibidores de la cadena de respiración complejo III
- azoxistrobina, ciazofamida, dimoxistrobina, enestrobina, famoxadon, fenamidon, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobin, orisastrobina, piraclostrobina, picoxistrobina, trifloxistrobina
- 5 desacopladores
- dinocap, fluazinam
- inhibidores de la producción de ATP
- fentinacetato, fentin cloruro, fentin hidróxido, siltiofam
- inhibidores de la biosíntesis de los aminoácidos y de las proteínas
- 10 andoprim, blastidicid-S, ciprodinil, kasugamicina, kasugamicina clorhidrato hidrato, mepanipirim, pirimetanil
- inhibidores de la transducción de señal
- fenciclonil, fludioxonil, quinoxifen
- inhibidores de la síntesis de la grasa y de la membrana
- clozolinato, iprodion, procimidona, vinclozolin
- 15 ampropilfos, potasio-ampropilfos, edifenfos, etridiazol, iprobenfos (IBP), isoprotiolan, pirazofos
- tolclofos-metilo, bifenil
- iodocarb, propamocarb, propamocarb clorhidrato, propamocarb-fosetilato
- inhibidores de la biosíntesis del ergosterol
- fenhexamida,
- 20 azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, fenarimol, fenbuconazol, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imazalil, imazalil sulfato, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, nuarimol, oxpoconazol, paclobutrazol, penconazol, pefurazoat procloraz, propiconazol, protioconazol, pirifenox, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol, triformin, triticonazol, uniconazol, voriconazol, viniconazol,
- 25 aldimorf, dodemorf, dodemorfacetato, fenpropidin, fenpropimorf, espiroxamina, tridemorf,
- naftifin, piributicarb, terbinafina
- inhibidores de la síntesis de la pared celular
- bentiavalicarb, bialafos, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, mandipropamid, polioxinas, polioxorim, validamicina A
- 30 inhibidores de la biosíntesis de la melanina
- capropamid, diclocimet, fenoxanil, ftalid, piroquilon, triciclazol
- inductores de resistencia
- acibenzolar-S-metilo, probenazol, tiadinil
- multisitio
- 35 captafol, captan, clorotalonil, sales de cobre, tales como: el hidróxido de cobre, el naftenato de cobre, el oxicluro de cobre, el sulfato de cobre, el óxido de cobre, la oxina de cobre y mezcla de Burdeos, diclofluanid, ditianon, dodina, dodina base libre, ferbam, folpet, fluorofolpet, guazatina, guazatina acetato, iminoctadina, iminoctadina besilato, iminoctadina triacetato, mancozeb, mancozeb, maneb, metiram, metiram cinc, propineb, azufre y preparados de azufre que contengan polisulfuro de calcio, tiram, tolilfluanid, zineb, ziram
- 40

## otros fungicidas

- amibromdol, bentiazol, betoxazin, capsimicina, carvona, quinometionato, cloropicrin, cufraneb, ciflufenamida, cimoxanil, dazomet, debacarb, diclomezina, diclorofen, dicloran, difenzoquat, difenzoquat metilsulfato, difenilamina, ferimzon, flumetover, flusulfamida, fluopicolid, fluoroimida, fosetil-aluminio, fosetil-calcio, fosetil-sodio, hexaclorobenceno, sulfato de 8-hidroxiquinolina, irumamicina, metasulfocarb, metrafenona, metil isotiocianato, mildiomicina, natamicina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, octilnona, oxamocarb, oxifentiin, pentaclorfenol y sales, 2-fenilfenol y sales, piperalin, propanosin-sodio, proquinazid, piribencarb, pirrolnitrina, quintozen, tecloftalam, tecnazen, triazóxido, triclamida, valifenal, zarilamida,
- 5 2-(2-[[6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluorpirimidin-4-il]oxi]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida,
- 10 2-[[[[1-[3(1flúor-2-feniletil)oxi]fenil]etiliden]amino]oxi]metil]-alfa-(metoxi-imino)-N-metil-alfa-benzacetamida, cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, ácido 1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil-1H-imidazol-1-carboxílico, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-benzopiranon-4-ona,
- 15 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida, 3,4,5-tricloro-2,6-piridindicarbonitrilo, 3,4-dicloro-N-(2-cianofenil)isotiazol-5-carboxamida (Isotianil) 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, 5-cloro-6-(2,4,6-tritri fluorfenil)-N-[(1R)-1,2,2-trimetilpropil][1,2,4]triazol[1,5-a] pirimidin-7-amina,
- 20 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorfenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a] pirimidina, 5-cloro-N-[(1R)-1,2-dimetilpropil]-6-(2,4,6-trifluorfenil)[1,2,4]triazol[1,5-a] pirimidin-7-amina, 2-[[[ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil]tio]metil]-alfa-(metoximetilen)-benzoacetato de metilo, 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo, N-(3',4'-dicloro-5-fluorbifenil-2-il)-3-(difluormetil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida,
- 25 N-(3-etil-3,5,5-trimetil-ciclohexil)-3-formilamino-2-hidroxi-benzamida, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metil-benzenosulfonamida, N-(4-clorobencil)-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-ilo)fenil]propanoamida, N-[(4-clorofenil)(ciano)metil]-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-ilo)fenil]propanoamida, N-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil-2,4-dicloronicotinamida,
- 30 N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]-butanoamida, N-(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluormetoxi)-2,3-difluorfenil]metil]-2-benzoacetamida, N-[2-[1,1'-bi(ciclopropil)-2-il]fenil]-3-(difluormetil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil]-2-(trifluorometil)benzamida,
- 35 N-etil-N-metil-N'-[2-metil-5-(trifluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil]imidofornamida, 1H-imidazol-1-carbotioato de O-[1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropilo], 2-amino-4-metil-N-fenil-5-tiazolcarboxamida, 2,4-dihidro-5-metoxi-2-metil-4-[[[[1-[3-(trifluorometil)-fenil]-etiliden]-amino]-oxi]-metil]-fenil]-3H-1,2,4-triazol-3-ona (CAS N.º 185336-79-2),
- 40 N-(6-metoxi-3-piridinil)-ciclopropano carboxamida,

**Bactericidas:**

bronopol, diclorofen, nitrapirin, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octilina, ácido furanocarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomina, tecloftalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

**Insecticidas / acaricidas / nematocidas:**

5 inhibidores de la acetilcolinesterasa (ACE)

Carbamatos,

por ejemplo alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, alixicarb, aminocarb, bendiocarb, benfuracarb, bufencarb, butacarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbaril, carbofuran, carbosulfan, cloetocarb, dimetilan, etiofencarb, fenobucarb, fenotiocarb, formetanato, furatiocarb, isoprocarb, metam-sodio, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamil, pirimicarb, promecarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, trimetacarb, XMC, xililcarb, triazamato

10 organofosfatos,

por ejemplo acefato, azametifos, azinfos (-metilo, -etilo), bromofos-etilo, bromfenvinfos (-metilo), butatiofos, cadusafos, carbofenotion, cloretoxifos, clorfenvinfos, clormefos, clorpirifos (-metilo/-etilo), coumafos, cianofenos, cianofos, clorfenvinfos, demeton-S-metilo, demeton-S-metilsulfona, dialifos, diazinon, diclofention, diclorvos/DDVP, dicrotofos, dimetoato, dimetilvinfos, dioxabenzofos, disulfoton, EPN, etión, etoprofos, etrimfos, famfur, fenamifos, fenitroton, fensulfotion, fention, flupirazofos, fonofos, formotion, fosmetilan, fostiazato, heptenofos, iodofenos, iprobenfos, isazofos, isofenos, salicilato de O-isopropilo, isoxation, malation, mecarbam, metacrifos, metamidofos, metidation, mevinfos, monocrotofos, naled, ometoato, oxidemeton-metilo, paration (-metilo/-etilo), fentoato, forate, fosalone, fosmet, fosamidon, fosfocarb, foxim, pirimifos (-metilo/-etilo), profenofos, propafos, propetamfos, protiofos, protoato, piraclifos, piridafention, piridation, quinalfos, sebufos, sulfotep, sulprofos, tebupirimfos, temefos, terbufos, tetraclorvinfos, tiometon, triazofos, triclorfon, vamidotion

15

20

moduladores del canal de sodio / bloqueadores de canal de sodio en función de la tensión

piretroides,

por ejemplo acrinatrina, aletrina (d-cis-trans, d-trans), beta-ciflutrina, bifentrina, bioaletrina, bioaletrina-S-ciclopentilo-isómero, bioetanometrina, biopermetrina, bioresmetrina, clovaportrina, cis-cipermetrina, cis-resmetrina, cis-permetrina, clocitrina, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina (alfa-, beta-, theta-, zeta-), cifenotrina, deltametrina, empentrina (isómero 1R), esfenvalerato, etofenprox, fenflutrina, fenpropatrina, fenpiritrina, fenvalerato, flubrocitrinato, flucitrinato, flufenprox, flumetrina, fluvalinato, fubfenprox, gamma-cihalotrina, imiprotrina, kade-trina, lambda-cihalotrina, metoflutrina, permetrina (cis-, trans-), fenotrina (isómero 1R-trans), praletrina, proflutrina, protrifenbute, piresmetrina, resmetrina, RU 15525, silafluofen, tau-fluvalinato, teflutrina, teraletrina, tetrametrina (isómero 1R), tralometrina, transflutrina, ZXI 8901, piretrinas (pyrethrum)

25

30

DDT

oxadiazina,

por ejemplo indoxacarb

35 semicarbazona,

por ejemplo metaflumizon (BAS3201)

agonistas / antagonistas del receptor de la acetilcolina

cloronicotínicos,

por ejemplo acetamiprid, clotianidín, dinotefuran, imidacloprid, nitenpiram, nitiazina, tiacloprid, tiametoxam

40 nicotina, bensultap, cartap

moduladores del receptor de la acetilcolina

espinosinas,

por ejemplo espinosad

antagonistas del canal de cloruro controlado por GABA

45 organoclorados,

por ejemplo camfeclor, clordano, endosulfan, gamma-HCH, HCH, heptaclor, lindano, metoxiclor

fiproles,

por ejemplo acetoprol, etiprol, fipronil, pyrafluprol, pyriprol, vaniliprol

activadores del canal de cloruro

50 mectinas,

por ejemplo abamectina, emamectina, emamectin-benzoato, ivermectina, lepimectina, milbemicina

miméticos de la hormona juvenil,

- por ejemplo diofenolan, epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, kinopreno, metopreno, piriproxifen, tripreno
- agonistas / disruptores de ecdisona
- diacilhidrazinas,  
    por ejemplo cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida
- 5 inhibidores de la biosíntesis de la quitina
- benzoilureas,  
    por ejemplo bistrifluron, clofluazuron, diflubenzuron, fluazuron, flucicloخورon, flufenoxuron, hexaflumuron,  
    lufenuron, novaluron, noviflumuron, penfluron, teflubenzuron, triflumuron
- 10 buprofezin  
    ciromazina
- inhibidores de la fosforilación oxidativa, disruptores de ATP
- diafentiuron  
    compuestos de organoestaño,  
    por ejemplo azoclotin, cyhexatin, fenbutatin-óxido
- 15 desacopladores de la fosforilación oxidativa por interrupción del gradiente de protones H
- pirroles,  
    por ejemplo clorfenapir  
    dinitrofenoles,  
    por ejemplo binapacirl, dinobuton, dinocap, DNOC, meptildinocap
- 20 inhibidores del transporte electrónico por el lado I
- METI,  
    por ejemplo fenazaquin, fenpiroximato, pirimidifen, piridaben, tebufenpirad, tolfenpirad  
    hidrametilnon  
    dicofol
- 25 inhibidores del transporte electrónico por el lado II
- rotenonas
- inhibidores del transporte electrónico por el lado III
- acequinocil, fluacripirim
- disruptores microbianos de la membrana intestinal de los insectos
- 30 cepas de *Bacillus thuringiensis*
- inhibidores de la síntesis de las grasas
- ácidos tetrónicos,  
    por ejemplo spirodiclofen, spiromesifen,
- 35 ácidos tetrámicos,  
    por ejemplo spirotetramato, cis-3-(2,5-dimetilfenil)-4-hidroxi-8-metoxi-1-azaespiro[4.5]dec-3-en-2-ona
- carboxamidas,  
    por ejemplo flonicamid
- agonistas octopaminérgicos,  
    por ejemplo amitraz
- 40 inhibidores de la ATPasa estimulada por el magnesio,
- propargita
- análogos de la nereistoxina,  
    por ejemplo tiociclam hidrógeno oxalato, tiosultap-sodio
- agonistas del receptor de rianodina,
- 45 dicarboxamida del ácido benzoico,

por ejemplo flubendiamida  
antranilamidas,

por ejemplo rynaxypyr (3-bromo-N-{4-cloro-2-metil-6-[(metilamino) carbonil]fenil}-1-(3-cloropiridin-2-il)-1H-pirazol-5-carboxamida)

5 compuestos biológicos, hormonas o feromonas

azadiractin, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec., Paecilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.

principios activos con mecanismos de acción desconocidos o no específicos

10 agentes de gaseado,  
por ejemplo fosfuro de aluminio, bromuro de metilo, fluoruro de sulfurilo  
inhibidores de la ingesta,

por ejemplo criolita, flonicamid, pimetrozina  
inhibidores del crecimiento de los ácaros,

15 por ejemplo clofentezina, etoxazol, hexitiazox amidoflumet, benclotiaz, benzoximato, bifenzazato, bromopropilato, buprofezin, quinometionat, clordimeform, clorobenzilato, cloropicrin, clotiazoben, ciclopreno, ciflumetofen, diciclanil, fenoxacrim, fentrifanil, flubenzimina, flufenerim, flutenzin, gossyplure, hidrametilnona, japonilure, metoxadiazona, petróleo, butóxido de piperonilo, oleato de potasio, piridalil, sulfluramida, tetradifon, tetrasul, triarateno, verbutin

20 También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos, tales como herbicidas, fertilizantes, reguladores del crecimiento, protectores, compuestos semioquímicos o también con agentes para mejorar las propiedades de las plantas.

25 Los principios activos de acuerdo con la invención pueden presentarse además, cuando se usan como insecticidas, en sus formulaciones usuales en el comercio así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones en mezcla con sinérgicos. Los sinérgicos son aquellos compuestos mediante los cuales se aumenta el efecto de los principios activos, sin que el sinérgico agregado tenga que ser activo en sí mismo.

Los principios activos de acuerdo con la invención pueden presentarse además, cuando se emplean como insecticidas, en sus formulaciones usuales en el comercio así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones en mezcla con inhibidores, que reducen una degradación del principio activo tras aplicación en el entorno de las plantas, sobre la superficie de las partes de las plantas o en tejidos vegetales.

30 El contenido en principio activo de las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones usuales en el comercio puede variar dentro de amplios límites. La concentración de principio activo de las formas de aplicación puede encontrarse entre 0,0000001 hasta 95 % en peso de principio activo, preferentemente entre 0,00001 y 1 % en peso.

La aplicación se lleva a cabo de una manera habitual adaptada a las formas de aplicación.

35 Tal como ya se ha indicado anteriormente, pueden tratarse de acuerdo con la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferente se tratan especies de plantas y variedades de plantas así como sus partes de origen silvestre o que se obtienen por procedimientos biológicos convencionales de cultivo, tales como cruzamiento o fusión de protoplastos. En otra forma preferente de realización se tratan plantas y variedades de plantas transgénicas que han sido obtenidas de acuerdo con procedimientos de ingeniería genética en caso dado en combinación con procedimientos convencionales (Genetic Modified Organisms - organismos modificados genéticamente) y sus partes. La expresión "partes" o bien "partes de plantas" o "componentes de plantas" ha sido anteriormente explicada.

40 De forma particularmente preferente se tratan plantas de acuerdo con la invención de las variedades de plantas usuales en el mercado o que se encuentran en uso respectivamente. Por variedades de plantas se entiende plantas con nuevas propiedades ("rasgos"), que se han cultivado tanto por medio de cultivo convencional, como por mutagénesis o por técnicas de ADN recombinante. Pueden ser variedades, biotipos y genotipos.

45 De acuerdo con las especies de plantas o variedades de plantas, de su localización y de las condiciones de crecimiento (terrenos, clima, período de vegetación, alimentación) pueden presentarse también por medio del tratamiento de acuerdo con la invención efectos sobreaditivos ("sinérgicos"). De este modo son posibles, por ejemplo, menores dosis de aplicación y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un reforzamiento de la acción de las sustancias y los agentes empleables de acuerdo con la invención, mejor crecimiento de las plantas, mayor tolerancia frente a temperaturas elevadas o bajas, mayor tolerancia contra la sequía o contra el contenido en sal del agua o bien del terreno, mayor rendimiento floral, recolección más fácil, aceleración de la maduración, mayores rendimientos de las cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos recolectados, mayor capacidad de almacenamiento y/o de transformación de los productos recolectados, que van más allá del efecto esperable propiamente dicho.

A las plantas o variedades de plantas transgénicas (obtenidas mediante ingeniería genética) a ser tratadas, preferentemente, de acuerdo con la invención pertenecen todas las plantas que han adquirido material genético mediante modificación por ingeniería genética, que proporcionan a estas plantas propiedades valiosas particularmente ventajosas ("rasgos"). Ejemplos de tales propiedades son un mejor crecimiento de las plantas, mayor tolerancia frente a temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia frente a la sequía o contra el contenido en sal del agua o bien del terreno, mayor rendimiento floral, recolección más fácil, aceleración de la maduración, mayores rendimientos de las cosechas, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos recolectados, mayor capacidad de almacenamiento y/o de transformación de los productos recolectados. Otros ejemplos particularmente señalables de tales propiedades son la mayor resistencia de las plantas frente a las plagas animales y microbianas, tal como frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus así como una mayor tolerancia de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas se citan las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, remolacha azucarera, tomates, guisantes y otras variedades de hortalizas, algodón, tabaco, colza, así como plantas frutales (con los frutos manzana, pera, cítricos y uva), debiéndose señalar particularmente maíz, soja, patata, algodón, tabaco y colza. Como propiedades ("rasgos") se señalará particularmente la mayor resistencia de las plantas frente a los insectos, a los arácnidos, a los nematodos y a los caracoles por medio de las toxinas generadas en las plantas, particularmente aquellas que se generan en las plantas por el material genético procedente de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo por medio de los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF así como por sus combinaciones) (denominadas a continuación "plantas Bt"). Como propiedades ("rasgos") deben señalarse además, particularmente, la mayor resistencia de las plantas frente a los hongos, las bacterias y los virus mediante resistencia adquirida sistémica (SAR), sistemina, fitoalexina, elicitores así como genes de resistencia y proteínas y toxinas expresadas correspondientemente. Como propiedades ("rasgos") deben señalarse además, particularmente, la mayor tolerancia de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo gen "PAT"). Los genes que proporcionan respectivamente las propiedades ("rasgos") deseadas pueden estar presentes también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt" pueden citarse variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata, que se comercializan bajo las marcas registradas YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes de los herbicidas pueden citarse variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja, que se comercializan bajo las marcas registradas Roundup Ready® (tolerancia contra el glifosato, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia contra la fosfinotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia contra imidazolinonas) y STS® (tolerancia contra sulfonilureas por ejemplo maíz). Como plantas resistentes a los herbicidas (cultivadas convencionalmente con relación a la tolerancia a los herbicidas) pueden citarse también las variedades comercializadas para la denominación Clearfield® (por ejemplo maíz). Evidentemente, estas manifestaciones son válidas también para las variedades de plantas que se comercialicen o se desarrollen en el futuro con estas propiedades genéticas ("rasgos") o las desarrolladas en el futuro.

Las plantas indicadas pueden tratarse de forma particularmente ventajosa de acuerdo con la invención con los compuestos de la fórmula general I o las mezclas de los principios activos de acuerdo con la invención. Los intervalos preferentes, anteriormente citados, en el caso de los principios activos o bien de las mezclas, son válidos también para el tratamiento de estas plantas. Debe señalarse de manera especial el tratamiento de las plantas con los compuestos o las mezclas indicados especialmente en el presente texto.

Los principios activos de acuerdo con la invención no solamente son activos contra las plagas de las plantas, de la higiene y de los compuestos almacenados, sino también en el sector de la medicina veterinaria contra parásitos de los animales (ecto- y endoparásitos) tales como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, ácaros migratorios, moscas (chupadoras y picadoras), larvas parásitas de moscas, piojos, liendres del cabello, liendres de las plumas y pulgas. A estos parásitos pertenecen:

Del orden de los Anoplurida por ejemplo *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp..

Del orden de los Mallophagida y de los subórdenes de los Amblycerina así como de los Ischnocerina por ejemplo *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp..

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

Del orden de los Siphonapterida por ejemplo *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp..

Del orden de los Heteropterida por ejemplo *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp..

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

5 De la subclase de los Acari (Acarina) y de los órdenes de los Meta- así como de los Mesostigmata por ejemplo *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Railletia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp..

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

10 Los principios activos de acuerdo con la invención de fórmula (I) son adecuados también para combatir los artrópodos, que atacan a los animales de producción en agricultura tales como, por ejemplo, vacas, ovejas, cabras, caballos, cerdos, asnos, camellos, búfalos, conejos, gallinas, pavos, patos, gansos, abejas, demás animales domésticos tales como, por ejemplo, perros, gatos, pájaros de salón, peces de acuario así como los denominados  
15 animales de experimentación, tales como, por ejemplo, hámsteres, conejillos de Indias, ratas y ratones. Mediante la lucha contra estos artrópodos se evitarán casos de fallecimiento y reducciones de la productividad (en leche, carne, lana, pieles, huevos, miel, etc.), de manera que, mediante el empleo de los principios activos de acuerdo con la invención es posible una producción animal más económica y más sencilla.

20 La aplicación de los principios activos de acuerdo con la invención se lleva a cabo en el sector de la medicina veterinaria y de la producción animal de forma conocida mediante administración entérica en forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, bebidas, pociones, granulados, pastas, bolos, por medio del procedimiento de alimentación continua, de supositorios, mediante administración parenteral, tal como, por ejemplo, mediante inyección (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal y otras), implantes, mediante administración nasal, mediante  
25 aplicación dérmica en forma, por ejemplo, de inmersión o de baño (sumergido), pulverizado (spray), regado superficial (unción dorsal puntual y unción dorsal continua), de lavado, de empolvado así como con ayuda de cuerpos moldeados que contengan el principio activo tales como collarines, crotales, marcas para el rabo, bandas para las extremidades, cabestros, dispositivos de marcado, etc.

30 Cuando se emplean para el ganado doméstico, las aves de corral, los animales domésticos etc. pueden emplearse los principios activos de fórmula (I) como formulaciones (por ejemplo polvos, emulsiones, agentes fluidos), que contengan los principios activos en cantidades de 1 a 80 % en peso, directamente o tras dilución de 100 hasta 10.000 veces o pueden emplearse a modo de baño químico.

Además, se ha encontrado que los compuestos de acuerdo con la invención muestran un elevado efecto insecticida contra insectos que destruyen los materiales industriales.

De manera ejemplar y preferentemente -sin embargo sin carácter limitante- pueden citarse los insectos siguientes:

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

himenópteros, tales como *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*;

40 termitas, tales como *Kaloterms flavicollis*, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*;

tisanuros, tal como *Lepisma saccharina*.

45 Por materiales industriales se entenderá en el contexto presente materiales inanimados, tales como, preferentemente, plásticos, pegamentos, colas, papel y cartón, cuero, madera y productos de elaboración de la madera y pinturas.

Los agentes listos para su aplicación pueden contener en caso dado otros insecticidas y en caso dado también uno o varios fungicidas.

50 En lo que se refiere a los posibles componentes de la mezcla adicionales, puede hacerse referencia a los insecticidas y fungicidas precedentemente citados.

Al mismo tiempo pueden emplearse los compuestos de acuerdo con la invención para la protección contra el crecimiento sobre objetos, particularmente sobre los cuerpos de buques, tamicos, redes, construcciones, instalaciones portuarias e instalaciones de señalización, que entran en contacto con agua de mar o con agua salobre.

Además, los compuestos de acuerdo con la invención pueden emplearse solos o en combinación con otros principios activos como agentes antiincrustantes.

Para la protección doméstica, la higiene y los productos almacenados, los principios activos también son adecuados para combatir las plagas animales, particularmente los insectos, arácnidos y ácaros, que se presentan en los recintos cerrados, tales como, por ejemplo, viviendas, naves de fábricas, oficinas, cabinas de vehículos y similares. Pueden emplearse para combatir estas plagas, en solitario o en combinación con otros principios activos o coadyuvantes, en productos insecticidas para el hogar. Son eficaces contra especies sensibles y resistentes así como contra todos los estadios de desarrollo. A estas plagas pertenecen:

- 5 Del orden de los Scorpionidea por ejemplo *Buthus occitanus*.
- 10 Del orden de los Acarina por ejemplo *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides forinae*.
- Del orden de los Araneae por ejemplo *Aviculariidae*, *Araneidae*.
- 15 Del orden de los Opiliones por ejemplo *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.
- Del orden de los Isopoda por ejemplo *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.
- Del orden de los Diplopoda por ejemplo *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp.
- Del orden de los Chilopoda por ejemplo *Geophilus* spp.
- Del orden de los Zygentoma por ejemplo *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.
- 20 Del orden de los Blattaria por ejemplo *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Blattella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.
- Del orden de los Saltatoria por ejemplo *Acheta domesticus*.
- Del orden de los Dermaptera por ejemplo *Forficula auricularia*.
- 25 Del orden de los Isoptera por ejemplo *Kaloterms* spp., *Reticuliterms* spp.
- Del orden de los Psocoptera por ejemplo *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.
- Del orden de los Coleoptera por ejemplo *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.
- 30 Del orden de los Diptera por ejemplo *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysozona pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.
- 35 Del orden de los Lepidoptera por ejemplo *Achroia grisella*, *Galleria mellonella*, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.
- Del orden de los Siphonaptera por ejemplo *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.
- Del orden de los Hymenoptera por ejemplo *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.
- 40 Del orden de los Anoplura por ejemplo *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phylloera vastatrix*, *Phthirus pubis*.
- Del orden de los Heteroptera por ejemplo *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.
- 45 La aplicación en el sector de los insecticidas domésticos se lleva a cabo de manera individual o en combinación con otros principios activos adecuados tales como ésteres del ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, neonicotinoides, reguladores del crecimiento o principios activos de otras clases conocidas de insecticidas.

La aplicación se lleva a cabo en aerosoles, agentes para pulverización sin presión, por ejemplo aerosoles por bombeo y por pulverizado, dispositivos automáticos de nebulizado, generadores de niebla, generadores de espuma, geles, compuestos para evaporadores con placas de evaporador de celulosa o de plástico, evaporadores de líquidos, evaporadores de gel y de membrana, evaporadores accionados mediante ventilador, sistemas evaporadores sin consumo de energía o pasivos, papeles contra las polillas, bolsitas contra las polillas y geles contra las polillas, en forma de granulados o de polvo, en cebos esparcibles o en estaciones para cebos.

Los siguientes ejemplos de preparación y uso ilustran la invención, sin limitarla.

### Ejemplos de preparación

#### Ejemplo 1

10 1-(6-Cloro-2-piridil)-N-(2,4-dicloro-6-(3-(5,6-dihidro-1,4,2-dioxazinil)-fenil-3-trifluorometil-1H-pirazol-5-carboxamida (I-1-1):

15 Se disponen 0,266 g (0,857 mmoles) de la 6-cloro-2-(3-trifluorometil-5-clorocarbonil-pirazolil)-piridina en 15 ml de tolueno bajo argón. Se añaden 0,192 g de la 3-(3,5-dicloro-2-amino-fenil)-5,6-dihidro-1,4,2-dioxina, 0,047 g del (1,6-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (1,5-5)) y 0,185 g (2,337 mmoles) de piridina. Al cabo de 3 h de agitación bajo reflujo se refrigera, se vierte la mezcla de la reacción en 200 ml de agua y se extrae tres veces con 100 ml, cada vez, de acetato de etilo. Se seca sobre sulfato de sodio, se evapora en el rotavapor hasta sequedad.

El residuo se purifica por cromatografía en gel de sílice (ciclohexano / acetato de etilo = 3 : 1).

Rendimiento 0,26 g (60 % del valor teórico)

20 De manera análoga a la del ejemplo (I-1-1) anteriormente indicado, así como a la descripción general se obtienen los siguientes compuestos de fórmula (I-1)

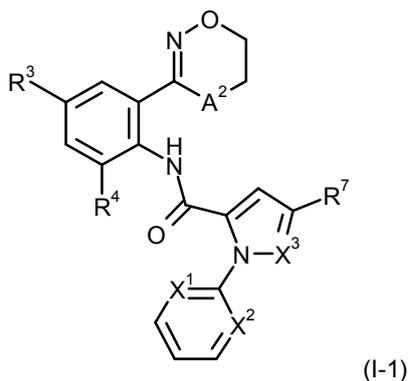


Tabla 1

Ej. N.º	A <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	logP
I-1-2	O	Cl	Cl	Cl	N	CCl	N	3,07
I-1-3	O	H	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	N	CCl	N	3,00
I-1-4	O	H	CH <sub>3</sub>	Br	N	CCl	N	2,59
I-1-5	O	Cl	CH <sub>3</sub>	Br	N	CCl	N	3,13
I-1-6	O	Cl	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	N	CCl	N	3,50
I-1-7	O	H	CH <sub>3</sub>	Cl	N	CCl	N	2,54
I-1-8	O	Cl	Cl	Br	N	CCl	N	3,09
I-1-9	O	Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	N	CCl	N	3,08
I-1-10	O	Br	CH <sub>3</sub>	Cl	N	CCl	N	3,18
I-1-11	O	Br	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	N	CCl	N	3,58
I-1-12	O	Br	CH <sub>3</sub>	Br	N	CCl	N	3,24
I-1-13	O	Cl	Cl	Br	CCl	CCl	N	3,98
I-1-14	O	Cl	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	N	N	N	2,79
I-1-15	O	Cl	Cl	CF <sub>3</sub>	N	N	N	2,80
I-1-16	NH	H	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	N	CCl	N	1,98

(continuación)

Ej. N.º	A <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	X <sup>3</sup>	logP
I-1-17	NH	H	CH <sub>3</sub>	Cl	N	CCl	N	1,65
I-1-18	NH	Cl	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	N	CCl	N	2,70
I-1-19	NH	Cl	CH <sub>3</sub>	Br	N	CCl	N	2,25
I-1-20	NH	Cl	CH <sub>3</sub>	Cl	N	CCl	N	2,25
I-1-21	O	Cl	Cl	Br	N	CCl	CH	3,48
I-1-22	NH	I	CH <sub>3</sub>	Br	N	CCl	CH	2,39
I-1-23	NH	I	CH <sub>3</sub>	Br	N	CCl	N	2,21
I-1-24	NH	I	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	N	CCl	N	2,66
I-1-25	O	Cl	CH <sub>3</sub>	Br	N	CCl	CH	3,50
I-1-26	NH	I	CH <sub>3</sub>	Cl	N	CCl	N	2,44
I-1-27	NH	H	Cl	Br	N	CCl	N	1,89
I-1-28	NH	H	CH <sub>3</sub>	Br	N	CCl	CH	1,83
I-1-29	NH	Br	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	N	CCl	N	2,80
I-1-30	NH	Br	CH <sub>3</sub>	Cl	N	CCl	N	2,35
I-1-31	NH	Br	CH <sub>3</sub>	Br	N	CCl	N	2,37
I-1-32	NH	CN	CH <sub>3</sub>	Br	N	CCl	CH	1,90

5 La determinación de los valores de logP, dados en las tablas precedentes y en los ejemplos de preparación, se lleva a cabo de acuerdo con la Directiva EEC 79/831 Anexo V.A8 por medio de HPLC (cromatografía líquida de alto rendimiento) en una columna con inversión de fases (C 18). Temperatura: 43 °C.

La determinación con la EM-CL se lleva a cabo en el intervalo ácido a pH 2,7 con ácido fórmico acuoso al 0,1 % y acetonitrilo (que contienen un 0,1 % de ácido fórmico) como eluyentes; gradiente lineal desde 10 % de acetonitrilo hasta 95 % de acetonitrilo.

10 La calibración se lleva a cabo con alcan-2-onas no ramificadas (con 3 hasta 16 átomos de carbono), cuyos valores de logP son conocidos (determinación de los valores de logP por medio de los tiempos de retención por interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas).

Los valores máximos de lambda se determinaron por medio de los espectros de UV desde 200 nm hasta 400 nm en los máximos de las señales cromatográficas.

#### Obtención de sustancias de partida de fórmula (II-a)

##### 15 Ejemplo 2

##### 3-(3,5-Dicloro-2-aminofenil)-5,6-dihidro-1,4,2-dioxazina:

20 Se disponen, a 20 °C, 30 ml de cloruro de tionilo y se añaden, bajo agitación, en 3 porciones, 3 g de la 3,5-dicloro-2-amino-N-(2-hidroxietoxi)-benzamida. Se continúa agitando durante 12 h a 70 °C. A continuación se refrigera y se vierte cuidadosamente la mezcla de la reacción sobre agua helada. Se extrae dos veces con 150 ml, cada vez, de diclorometano, se seca sobre sulfato de sodio y se concentra por evaporación hasta sequedad en el rotavapor.

Purificación por medio de cromatografía en gel de sílice ciclohexano / acetato de etilo = 10 : 1.

Rendimiento: 2 g (62 % del valor teórico)

#### Preparación de sustancias de partida de fórmula (IV)

##### Ejemplo 3

##### 25 3,5-Dicloro-2-amino-N-(2-hidroxietoxi)benzamida:

30 Se disponen 9 g (40,9 mmoles) del 3,5-dicloro-2-aminobenzoato de metilo y 6,3 g (81,8 mmoles) de 2-(aminooxi)etanol en 90 ml de metanol y se añaden, gota a gota, a 20 °C, 22,1 g (122,7 mmoles) de metilato de sodio, en forma de una solución al 30 % en metanol. Se continúa agitando durante la noche a 50 °C. Se refrigera, se vierte sobre 400 ml de agua y se ajusta a pH 3 con ácido clorhídrico 1 N. Se extrae tres veces con 150 ml, cada vez, de acetato de etilo, se seca sobre sulfato de sodio y se concentra en el rotavapor.

Purificación por medio de cromatografía con gel de sílice ciclohexano / acetato de etilo = 3 : 1, después ciclohexano / acetato de etilo = 1 : 1.

Rendimiento: 4 g de (30 % del valor teórico)

#### Preparación de sustancias de partida de fórmula (IIb)

##### 5 Ejemplo 4

2-(5,6-Dihidro-4H-[1,2,4]oxadiazin-3-il)-6-metil-fenilamina:

Se disuelven 3 g (13,6 mmoles) de 3-(3-metil-2-nitrofenil)-5,6-dihidro-4H-[1,2,4]oxadiazina en 40 ml de etanol y se combinan con 0,3 g de Pd/C (al 5 %). A continuación se agita durante 72 h a 21 °C bajo 3 bares de hidrógeno. La mezcla de reacción se filtra a continuación y el etanol se elimina por destilación al vacío.

10 Rendimiento: 2,5 g

#### Preparación de sustancias de partida de fórmula (VII)

##### Ejemplo 5

3-(3-Metil-2-nitrofenil)-5,6-dihidro-4H-[1,2,4]oxadiazina:

15 Se disponen 1,4 g (5,4 mmoles) de 3-metil-N-(2-cloroetoxi)-2-nitrobenzamidina en 45 ml de 1-metil-2-pirrolidona y se combinan, lentamente, con 0,18 g (6 mmoles) de hidruro de sodio (al 80 %). Se agita durante 12 h a 100 °C, se refrigera, se vierte sobre agua y se extrae con acetato de etilo. Tras el secado sobre sulfato de sodio se elimina el disolvente por destilación al vacío.

Rendimiento: 0,75 g

#### Preparación de sustancias de partida de fórmula (VIII)

##### 20 Ejemplo 6

3-Metil-N-(2-cloroetoxi)-2-nitrobenzamidina:

25 Se agitan 4,75 g (19,9 mmoles) de la 3-metil-N-(2-hidroxietoxi)-2-nitrobenzamidina durante 3 h, a 60 °C, en 45 ml (617 mmoles) de cloruro de tionilo. A continuación se refrigera y se vierte cuidadosamente sobre agua. Se extrae con cloruro de metileno, se seca sobre sulfato de sodio y se separa por destilación al vacío. El residuo se cromatografía a través de gel de sílice (ciclohexano : acetato de etilo = 4:1).

Rendimiento: 4,1 g.

#### Preparación de sustancias de partida de fórmula (IX)

##### Ejemplo 7

3-Metil-N-(2-hidroxietoxi)-2-nitrobenzamidina:

30 Se disponen 3,4 g (17,5 mmoles) de éster de 3-metil-2-nitrobenziminometilo y 2,7 g (35 mmoles) de 2-aminoxietanol en 40 ml de etanol. Se añaden aproximadamente 150 mg de cloruro de amonio y se agita durante otras 12 h a 40 °C. A continuación se vierte sobre 300 ml de agua y se extrae tres veces con 100 ml, cada vez, de acetato de etilo, se seca sobre sulfato de sodio y, a continuación, se elimina el disolvente orgánico por destilación al vacío.

35 Rendimiento: 4,3 g (99 % del valor teórico)

#### Ejemplos de aplicación

##### Ejemplo N.º 1

##### Ensayo con *Myzus persicae*

40

Disolvente:	1 % de N-metilpirrolidona (NMP)
	1 % de diacetonalcohol
Colorante:	sulfoflavina brillante para colorear el agua

Para la obtención de una preparación de principio activo conveniente se mezcla el principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y se diluye el concentrado con agua coloreada hasta la concentración deseada.

Se pone a disposición del *Myzus persicae* una preparación de principio activo de la concentración deseada, para su absorción.

Al cabo del tiempo deseado se determina la eficacia en %. En este caso, 100 % significa que se han destruido todos los pulgones; 0 % significa que no se ha destruido ningún pulgón.

- 5 En este ensayo muestran una buena eficacia, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación: I-1-7, I-1-8, I-1-9.

Tabla 2

Ensayo con Myzus		
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de destrucción al cabo de 6-7 <sup>d</sup> en %
I-1-7	30	100
I-1-8	30	100
I-1-9	30	100

**Ejemplo N.º 2**

10 **Ensayo con Aedes aegypti**

Colorante: sulfoflavina brillante para colorear el agua  
 Disolvente: 1 % de N-metilpirrolidona (NMP)  
 1 % de diacetonalcohol

15 Para la obtención de una preparación de principio activo conveniente, el principio activo se mezcla con las cantidades indicadas de disolvente y se diluye el concentrado con agua coloreada hasta la concentración deseada.

Se tratan las larvas (*Aedes aegypti*) con una preparación del principio activo de la concentración deseada.

Al cabo del tiempo deseado se determina la eficacia en %. En este caso 100 % significa que se han destruido todas las larvas; 0 % significa que no se ha destruido ninguna larva.

- 20 En este ensayo muestra una buena eficacia, por ejemplo, el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación: I-1-8.

Tabla 3

Ensayo con Aedes aegypti		
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de destrucción al cabo de 2-4 <sup>d</sup> en %
I-1-8	30	100

**Ejemplo N.º 3**

**Diabrotica undecimpunctata (DIABUN)**

- 25 Colorante: sulfoflavina brillante para colorear el agua  
 Disolvente: 1 % de N-metilpirrolidona (NMP)  
 1 % de diacetonalcohol

Para la obtención de una preparación de principio activo conveniente, se mezcla el principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y se diluye el concentrado con agua coloreada hasta la concentración deseada.

- 30 Se tratan los huevos (*Diabrotica undecimpunctata*) con una preparación del principio activo de la concentración deseada.

Al cabo del tiempo deseado se determina la eficacia en %. En este caso 100 % significa que se han destruido todos los animales; 0 % significa que no se ha destruido ningún animal.

- 35 En este ensayo muestran, por ejemplo una buena eficacia los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación: I-1-5, I-1-8, I-1-9.









**Ejemplo N.º 9****Ensayo con *Spodoptera exigua***

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida  
 Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

5 Para la obtención de una preparación conveniente de principio activo se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua, que contiene emulsionante, hasta la concentración deseada.

10 Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) por inmersión en la preparación del principio activo de la concentración deseada y se cubren con orugas del gusano invasor (*Spodoptera exigua*), en tanto en cuanto las hojas estén aún húmedas.

Al cabo del tiempo deseado se determina la eficacia en %. En este caso 100 % significa que se han destruido todas las orugas; 0 % significa que no se ha destruido ninguna oruga.

En este ensayo muestran una buena eficacia, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación: I-1-1, I-1-6, I-1-10, I-1-11, I-1-16, I-1-17, I-1-18, I-1-19, I-1-20.

15

Tabla 10

<b>Ensayo con <i>Spodoptera exigua</i></b>		
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de destrucción al cabo de 7 <sup>d</sup> en %
I-1-1	20	100
I-1-6	100	100
I-1-10	20	100
I-1-11	20	100
I-1-16	20	100
I-1-17	4	100
I-1-18	100	100
I-1-19	4	80
I-1-20	4	100

**Ejemplo N.º 10****Ensayo con *Heliothis armigera***

20 Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida  
 Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la obtención de una preparación conveniente de principio activo se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua, que contiene emulsionante, hasta la concentración deseada.

25 Se tratan hojas de soja (*Glycine max.*) mediante inmersión en la preparación del principio activo de la concentración deseada y se cubren con orugas del cogollero del algodón (*Heliothis armigera*), en tanto en cuanto las hojas estén aún húmedas.

Al cabo del tiempo deseado se determina la eficacia en %. En este caso 100 % significa que se han destruido todas las orugas; 0 % significa que no se ha destruido ninguna oruga.

30 En este ensayo muestran una buena eficacia, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación: I-1-1, I-1-8, I-1-9, I-1-10, I-1-11, I-1-16, I-1-17, I-1-18, I-1-19, I-1-20

Tabla 11

Ensayo con <i>Heliothis armigera</i>		
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de destrucción al cabo de 7 <sup>d</sup> en %
I-1-1	20	100
I-1-8	20	100
I-1-9	20	80
I-1-10	20	100
I-1-11	20	100
I-1-16	20	100
I-1-17	4	100
I-1-18	20	100
I-1-19	4	100
I-1-20	4	100

**Ejemplo N.º 11****Ensayo con *Spodoptera exigua*; cepa resistente**

- 5 Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida  
Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la obtención de una preparación conveniente de principio activo se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua, que contiene emulsionante, hasta la concentración deseada.

- 10 Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) por inmersión en la preparación del principio activo de la concentración deseada y se cubren con orugas del gusano invasor (*Spodoptera exigua*, cepa resistente), en tanto en cuanto las hojas estén aún húmedas.

Al cabo del tiempo deseado se determina la eficacia en %. En este caso 100 % significa que se han destruido todas las orugas; 0 % significa que no se ha destruido ninguna oruga.

- 15 En este ensayo muestran una buena eficacia, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación: I-1-1, I-1-6, I-1-10, I-1-11, I-1-17, I-1-18, I-1-19.

Tabla 12

Ensayo con <i>Spodoptera exigua</i> ; cepa resistente		
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de destrucción al cabo de 7 <sup>d</sup> en %
I-1-1	100	100
I-1-6	20	100
I-1-10	20	100
I-1-11	20	80
I-1-17	4	100
I-1-18	100	100
I-1-19	20	100

**Ejemplo N.º 12****20 Ensayo con *Plutella***

- Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida  
Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

Para la obtención de una preparación conveniente de principio activo se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua, que contiene emulsionante, hasta la concentración deseada.

25

Se tratan hojas de col (*Brassica oleracea*) por inmersión en la preparación del principio activo de la concentración deseada y se cubren con orugas de la polilla de la col (*Plutella xylostella*), en tanto en cuanto las hojas estén aún húmedas.

5 Al cabo del tiempo deseado se determina la eficacia en %. En este caso 100 % significa que se han destruido todas las orugas; 0 % significa que no se ha destruido ninguna oruga.

En este ensayo muestran una buena eficacia, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación: I-1-1, I-1-6, I-1-11, I-1-16, I-1-17, I-1-18, I-1-19, I-1-20

Tabla 13

Ensayo con Plutella		
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de destrucción al cabo de 7 <sup>d</sup> en %
I-1-1	100	100
I-1-6	20	100
I-1-11	20	80
I-1-16	100	100
I-1-17	4	100
I-1-18	20	100
I-1-19	0,8	100
I-1-20	4	100

#### 10 Ejemplo N.º 13

##### Ensayo con Myzus persicae; tratamiento sistémico

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida  
Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

15 Para la obtención de una preparación conveniente de principio activo se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua, hasta la concentración deseada.

La preparación del principio activo se mezcla con agua. La concentración indicada se refiere a la cantidad de principio activo por unidad de volumen de agua (mg/l = ppm). Se carga el agua tratada en recipientes con una planta de guisante (*Pisum sativum*), a continuación se infesta con el pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*).

20 Al cabo del tiempo deseado se determina la eficacia en %. En este caso 100 % significa que se han destruido todos los pulgones; 0 % significa que no se ha destruido ningún pulgón.

En este ensayo muestran una buena eficacia, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación: I-1-16, I-1-18, I-1-19.

Tabla 14

Ensayo con Myzus persicae; tratamiento sistémico		
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de destrucción al cabo de 6 <sup>d</sup> en %
I-1-16	20	100
I-1-18	20	95
I-1-19	20	90

25

#### Ejemplo N.º 14

##### Ensayo con Myzus; oral;

Disolvente: 80 partes en peso de acetona

30 Para la obtención de una preparación conveniente del principio activo, se mezcla 1 parte en peso del principio activo con la cantidad indicada de disolvente y se diluye el concentrado con agua hasta la concentración deseada.

Se cubren recipientes con todos los estadios del pulgón verde del duraznero (*Myzus persicae*), llevándose a cabo el tratamiento por chupado de la preparación del principio activo de la concentración deseada.

Al cabo del tiempo deseado se determina la eficacia en %. En este caso 100 % significa que se han destruido todos los pulgones; 0 % significa que no se ha destruido ningún pulgón.

- 5 En este ensayo muestran una buena eficacia, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación: I-1-1, I-1-16, I-1-22, I-1-23, I-1-24.

Tabla 15

Ensayo con <i>Myzus persicae</i> ; oral		
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de destrucción al cabo de 5 <sup>d</sup> en %
I-1-16	100	100
I-1-22	100	100
I-1-23	100	100
I-1-24	100	100

**Ejemplo N.º 15**

10 **Ensayo con *Aphis gossypii***

Disolvente: 7 partes en peso de dimetilformamida  
Emulsionante: 2 partes en peso de alquilarilpoliglicoléter

- 15 Para la obtención de una preparación conveniente de principio activo se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y de emulsionante y se diluye el concentrado con agua, que contiene emulsionante, hasta la concentración deseada.

Se tratan hojas de algodón (*Gossypium hirsutum*), que están fuertemente afectadas por el pulgón del algodón (*Aphis gossypii*), por inmersión en la preparación del principio activo de la concentración deseada.

Al cabo del tiempo deseado se determina la eficacia en %. En este caso 100 % significa que se han destruido todos los pulgones; 0 % significa que no se ha destruido ningún pulgón.

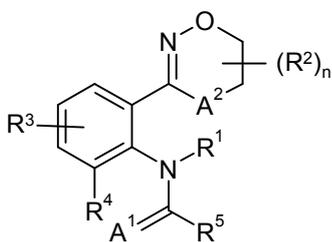
- 20 En este ensayo muestran una buena eficacia, por ejemplo, los siguientes compuestos de los ejemplos de preparación: I-1-19, I-1-20.

Tabla 16

Ensayo con <i>Aphis gossypii</i>		
Principio activo	Concentración del principio activo en ppm	Grado de destrucción al cabo de 6 <sup>d</sup> en %
I-1-19	100	80
I-1-20	100	80

REIVINDICACIONES

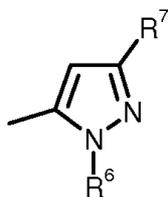
1. Compuestos de fórmula (I)



(I)

en la que

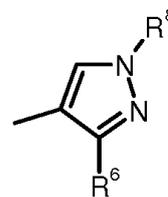
- 5 A<sup>1</sup> representa oxígeno,  
 A<sup>2</sup> representa amino,  
 R<sup>1</sup> representa hidrógeno, metilo, ciclopropilo, cianometilo, metoximetilo, metiltiometilo, metilsulfinilmetilo o metilsulfonilmetilo,  
 10 R<sup>2</sup> representa, independientemente entre sí, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> sustituido, en caso dado, una o varias veces, de forma igual o diferente, pudiéndose elegir los sustituyentes, independientemente entre sí, de entre halógeno, ciano, nitro, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 n representa 0,  
 R<sup>3</sup> representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, halógeno, ciano o haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>,  
 15 R<sup>4</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halocicloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquinilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro o trialquilsililo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>,  
 R<sup>5</sup> representa un anillo pirazol o pirrol de la serie R<sup>5</sup>-3 a R<sup>5</sup>-8, estando sustituido cada R<sup>5</sup> con R<sup>6</sup> y pudiendo estar sustituido dado el caso con R<sup>7</sup> o R<sup>8</sup> o tanto R<sup>7</sup> como R<sup>8</sup>,



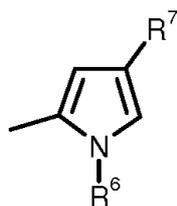
R<sup>5</sup>-3



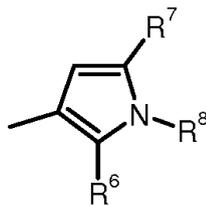
R<sup>5</sup>-4



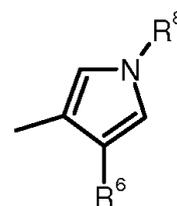
R<sup>5</sup>-5



R<sup>5</sup>-6



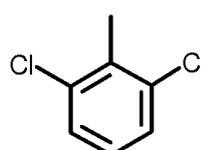
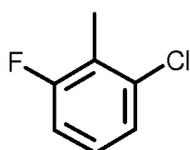
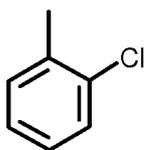
R<sup>5</sup>-7

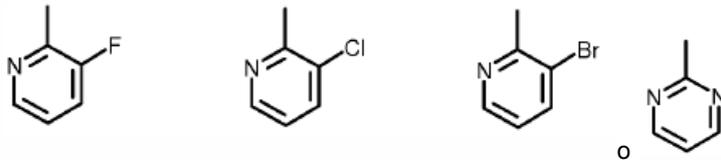


R<sup>5</sup>-8

20

R<sup>6</sup> representa

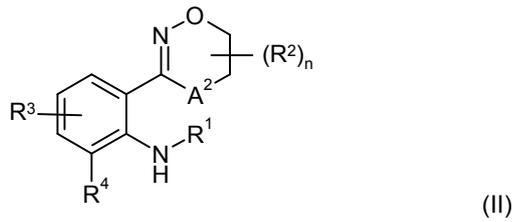




$R^7$  representa hidrógeno, halógeno o haloalquilo  $C_1-C_4$ ,  
 $R^8$  representa hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$  o haloalquilo  $C_1-C_4$ ,

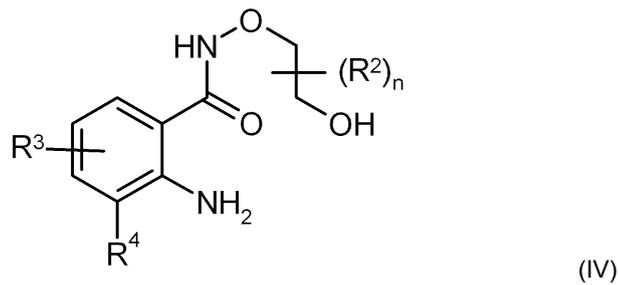
así como sus N-óxidos y sales.

5 2. Compuestos de fórmula (II)



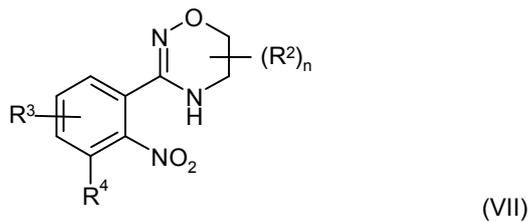
en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $A^2$  y  $n$  tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

3. Compuestos de fórmula (IV)



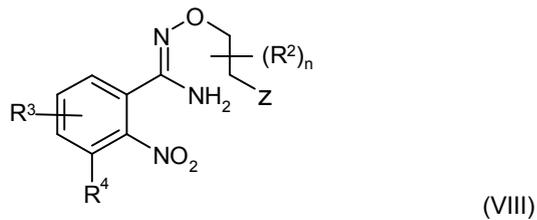
10 en la que  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $n$  tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

4. Compuestos de fórmula (VII)



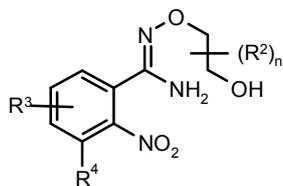
en la que  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $n$  tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

5. Compuestos de fórmula (VIII)



15 en la que  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $n$  tienen los significados indicados en la reivindicación 1 y  $Z$  representa cloro, bromo, yodo, metilsulfonilo o toilsulfonilo.

6. Compuestos de fórmula (IX)

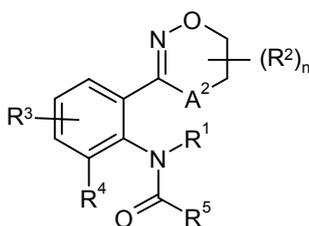


(IX)

en la que  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $n$  tienen los significados indicados en la reivindicación 1.

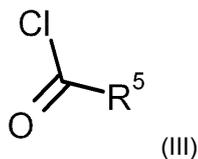
7. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**

(A) se obtienen compuestos de fórmula (I-a)



(I-a)

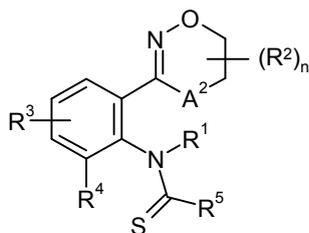
en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $A^2$  y  $n$  tienen los significados indicados en la reivindicación 1, haciendo reaccionar compuestos de fórmula (II) de acuerdo con la reivindicación 3 con un cloruro de ácido de fórmula (III)



(III)

y porque

(B) se obtienen compuestos de fórmula (I-b)



(I-b)

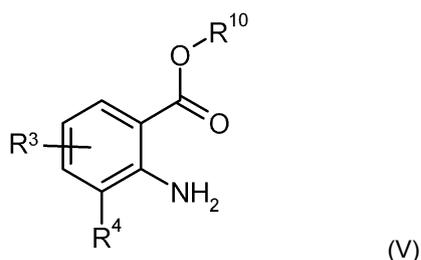
en la que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $A^2$  y  $n$  tienen los significados indicados en la reivindicación 1, haciendo reaccionar compuestos de fórmula (I-a) con un reactivo para la sulfuración.

8. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (II) de acuerdo con la reivindicación 2, en los que  $R^1$  no es hidrógeno, caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de fórmula (II), en los que  $R^1$  es hidrógeno,

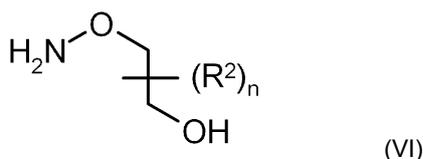
(A) con un agente de alquilación en presencia de una base, en presencia de un diluyente o

(B) en primer lugar en una reacción de condensación en presencia de un diluyente y, a continuación, con un agente reductor en presencia de un diluyente.

9. Procedimiento para la preparación de los compuestos de fórmula (IV) de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos de fórmula (V)

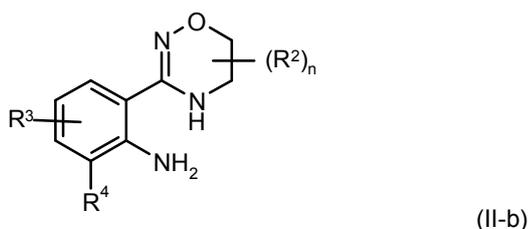


en la que R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden tener los significados indicados en la reivindicación 1 y R<sup>10</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, con compuestos de fórmula (VI)

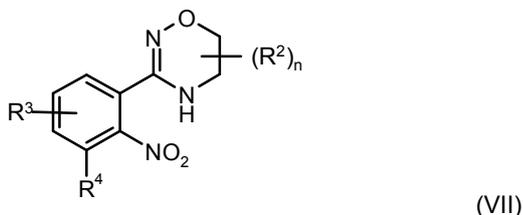


5 en la que R<sup>2</sup> y n pueden tener los significados indicados en la reivindicación 1, en presencia de una base así como, en caso dado, en presencia de un diluyente.

10. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (II-b)



10 en la que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y n tienen los significados indicados en la reivindicación 1, **caracterizado porque** se hacen reaccionar compuestos de fórmula (VII)

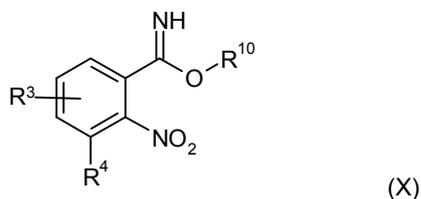


en la que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y n tienen los significados indicados en la reivindicación 1, con un agente reductor en presencia de un diluyente.

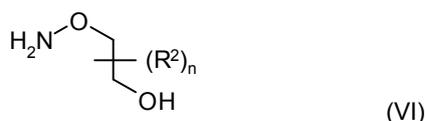
15 11. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (VII) de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** se hacen reaccionar compuestos de fórmula (VIII) de acuerdo con la reivindicación 5 con una base en presencia de un disolvente.

20 12. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (VIII) de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** se hacen reaccionar compuestos de fórmula (IX) de acuerdo con la reivindicación 6 con un cloruro de sulfonilo o con un agente para la halogenación en caso dado en presencia de un disolvente y, en caso dado, en presencia de una base.

13. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (IX) de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** se hacen reaccionar compuestos de fórmula (X)

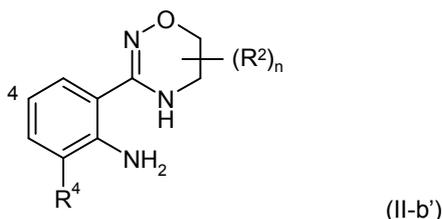


en la que  $R^3$  y  $R^4$  tienen los significados indicados en la reivindicación 1 y  $R^{10}$  representa alquilo  $C_1-C_4$ , con compuestos de fórmula (VI)



5 en la que  $R^2$  y n tienen los significados indicados en la reivindicación 1, en presencia de una sal inorgánica así como en presencia de un diluyente.

14. Procedimiento para la preparación de compuestos de fórmula (II-b) de acuerdo con la reivindicación 10, en donde  $R^3$  representa 4-cloro, 4-bromo o 4-yodo, **caracterizado porque** se hacen reaccionar compuestos de la fórmula general (II-b')



10 en la que  $R^2$ ,  $R^4$  y n tienen los significados indicados en la reivindicación 1, con un agente de halogenación en presencia de un diluyente.

15. Empleo de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de agentes pesticidas.

15 16. Empleo de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para combatir plagas animales, a excepción del tratamiento terapéutico del cuerpo animal o humano.

17. Agentes pesticidas **caracterizados por** un contenido de al menos un compuesto de la fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1.

20 18. Procedimiento para combatir plagas animales, a excepción del tratamiento terapéutico del cuerpo animal o humano, **caracterizado porque** se dejan actuar compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 sobre las plagas y/o sobre su hábitat.

19. Procedimiento para la preparación de agentes pesticidas, **caracterizado porque** se mezclan compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 con diluyentes y/o sustancias tensioactivas.

20. Empleo de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para el tratamiento de las semillas.

25 21. Empleo de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para el tratamiento de plantas transgénicas.

22. Empleo de compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 para el tratamiento de las semillas de las plantas transgénicas.

23. Semillas revestidas con un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1.