

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 002**

51 Int. Cl.:

C07D 401/04 (2006.01)

C07D 417/04 (2006.01)

C07D 417/14 (2006.01)

A01N 43/56 (2006.01)

A01N 43/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2011 PCT/EP2011/055645**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11128304**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2011 E 11713792 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2558458**

54 Título: **Nuevos compuestos heterocíclicos como pesticidas**

30 Prioridad:

16.04.2010 US 325094 P

16.04.2010 EP 10160189

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

23.01.2018

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

**BRETSCHNEIDER, THOMAS;
KÖHLER, ADELINE;
FISCHER, REINER;
FÜSSLEIN, MARTIN;
JESCHKE, PETER;
KLUTH, JOACHIM;
MÜHLTHAU, FRIEDRICH AUGUST;
VOERSTE, ARND;
MALSAM, OLGA;
GÖRGENS, ULRICH y
SATO, YOSHITAKA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 651 002 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).

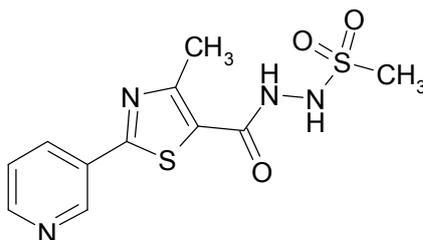
DESCRIPCIÓN

Nuevos compuestos heterocíclicos como pesticidas

La presente solicitud se refiere a nuevas amidas, a procedimientos para la preparación de las mismas y al uso de las mismas para combatir plagas animales, que incluyen artrópodos y, en especial, insectos.

5 Ya se han dado a conocer amidas y tioamidas particulares como compuestos activos como insecticidas (véanse los documentos DE 2221647, WO 2009/149858, WO 2010/129497).

Además, el compuesto de la fórmula

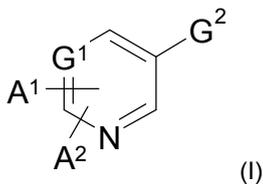


se ha dado a conocer (número de registro CAS 262855-20-9), pero no se ha descrito su uso.

10 Las composiciones para la moderna protección de los cultivos tienen que cumplir muchas demandas, por ejemplo en relación con el nivel, la duración y la amplitud de su acción y uso posible. Las cuestiones de toxicidad y capacidad de combinación con otros principios activos o coadyuvantes de la formulación cumplen una función, como también lo hace la cuestión de los gastos que requiere la síntesis de un principio activo. Además, se pueden producir resistencias. Por todos estos motivos, la búsqueda de nuevas composiciones para la protección de cultivos no se puede considerar completa y existe una constante necesidad de nuevos compuestos que tengan propiedades que, en comparación con los compuestos conocidos, sean mejores al menos en lo que respecta a aspectos individuales.

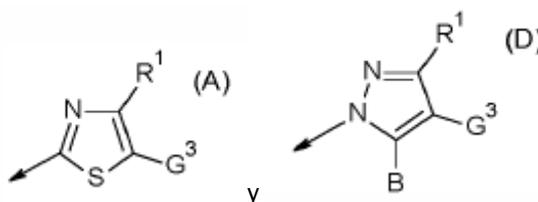
Un objetivo de la presente invención era proporcionar compuestos que ampliaran el espectro de los pesticidas en varios aspectos.

20 Este objetivo, y otros objetivos que no se indican explícitamente pero que se pueden discernir o derivar de las relaciones tratadas en el presente documento, se consiguen mediante nuevos compuestos de la fórmula (I)



en la que

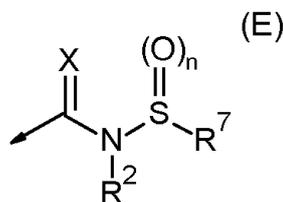
25 A¹ es hidrógeno, halógeno o ciano,
 A² es hidrógeno,
 G¹ es N o C-A¹,
 G² es un radical de la serie



en los que la flecha marca el enlace al anillo adyacente,

30 R¹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
 B es hidrógeno,

G³ es un radical



en el que la flecha marca el enlace a G²,

X es oxígeno,

n es 2,

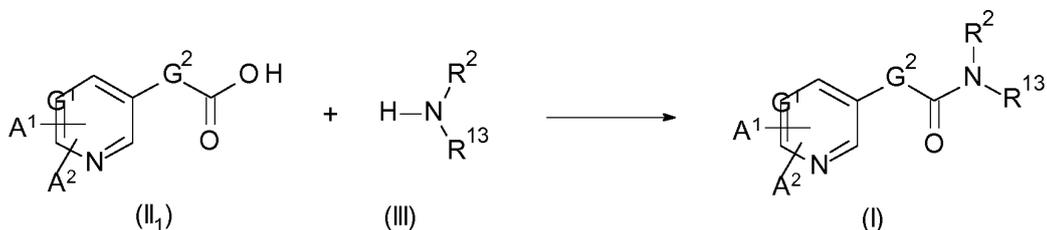
R² es un radical de la serie hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y alcoxi-C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alquilcarbonilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido con halógeno, alcocarbonilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido con halógeno, cicloalquilcarbonilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ y ciano, o un catión, tal como, por ejemplo, un ion metálico mono- o divalente o un ion amonio opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ o arilalquilo C₁-C₄,

R⁷ es un radical de la serie alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, haloalquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, haloalquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄ y haloalquilsulfonilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil-C₃-C₆-alquilo C₁-C₄, cicloalquenilo C₃-C₄ en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, en los que los anillos pueden contener al menos un heteroátomo del grupo de azufre, oxígeno (en los que los átomos de oxígeno no deben ser inmediatamente adyacentes) y nitrógeno, arilo, heteroarilo, arilalquilo C₁-C₄ y heteroarilalquilo C₁-C₄ en cada caso opcionalmente sustituidos con halógeno, ciano (también en la parte de alquilo), nitro, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, haloalquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, haloalquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, haloalquilsulfonilo C₁-C₄, amino, alquilamino C₁-C₄, di(alquil-C₁-C₄)amino, alquil-C₁-C₄-carbonilamino, alcoxi-C₁-C₄-carbonilamino, alcoxi-C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, haloalcoxi-C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄, cicloalquil-C₃-C₆-alquilo C₁-C₄, alquilcarbonilo C₁-C₄, alcocarbonilo C₁-C₄ o aminocarbonilo o es NR'R'' en el que R' y R'' son, cada uno de forma independiente, un radical de la serie hidrógeno y alquilo C₁-C₄,

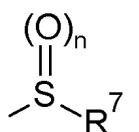
donde halógeno se selecciona de la serie flúor, cloro, bromo y yodo, arilo (también como parte de una unidad mayor, tal como por ejemplo arilalquilo) se selecciona de la serie fenilo, naftilo, antrilo, fenantrenilo y hetarilo (también como parte de una unidad mayor, tal como por ejemplo hetarilalquilo) se selecciona de la serie pirimidilo, oxadiazolilo, oxazolilo, pirazinilo, imidazolilo, tiazolilo y furanilo, y sales y N-óxidos de los compuestos de la fórmula (I).

Adicionalmente se ha descubierto que los nuevos compuestos de la fórmula (I) se pueden obtener por el procedimiento descrito a continuación.

Los compuestos de la fórmula (I) se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar los ácidos carboxílicos heterocíclicos de la fórmula (II₁) o los cloruros de ácido de los mismos con derivados de amina de la fórmula (III).



en la que R¹³ es



Por último, se ha descubierto que los nuevos compuestos de la fórmula (I) tienen propiedades biológicas muy pronunciadas y son adecuados, en particular, para combatir plagas animales, especialmente insectos, arácnidos y nematodos, que se encuentran en agricultura, en bosques, en la protección de productos y materiales almacenados y en el sector de la higiene.

Cuando sea adecuado, los compuestos de la fórmula (I) pueden, en función de la naturaleza de los sustituyentes, estar en forma de isómeros geométricos y/u ópticamente activos o las correspondientes mezclas de isómeros en diferentes composiciones. La invención se refiere tanto a los isómeros puros como a las mezclas de isómeros.

5 Los compuestos de la invención pueden también estar presentes en forma de complejos metálicos, como se ha descrito para otras amidas, por ejemplo en el documento DE 2221647.

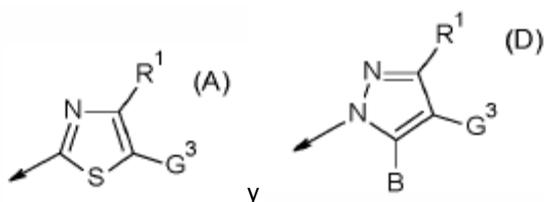
Se prefieren compuestos de la fórmula (I) en la que

A¹ es un radical de la serie hidrógeno, flúor y cloro,

A² es hidrógeno,

G¹ es un radical de la serie N, C-H, C-F y C-Cl,

10 G² es un radical de la serie

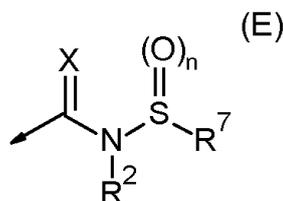


en los que la flecha marca el enlace al anillo adyacente,

R¹ es hidrógeno o metilo,

B es hidrógeno,

15 G³ es el radical



en el que la flecha marca el enlace a G²,

X es oxígeno,

n es 2,

20 R² es un radical de la serie hidrógeno, metilo, etilo, CH₂OCH₃, CH₂OCH₂CH₃, COCH₃, COCH₂CH₃, ciclopropilo, Na⁺, K⁺ y ⁺NMe₄ y

R⁷ es un radical de la serie metilo, etilo, i-propilo, CF₃, CHF₂, CH₂F, CH₂CF₃, ciclopropilo, dimetilamino, dietilamino, fenilo y bencilo.

25 Los radicales sustituidos con halógeno, por ejemplo haloalquilo (=halogenoalquilo), están mono o polihalogenados hasta el máximo número posible de sustituyentes. En el caso de la polihalogenación, los átomos de halógeno pueden ser idénticos o diferentes. En este caso, halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo, especialmente flúor, cloro o bromo.

30 Los radicales hidrocarbilo saturados o insaturados, tales como alquilo o alquenilo, pueden ser, en cada caso, de cadena lineal o ramificada cuanto sea posible, incluidos en combinación con heteroátomos como, por ejemplo, en alcoxi.

Los radicales opcionalmente sustituidos pueden estar mono o polisustituidos, en los que, en el caso de polisustitución, los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes.

En los radicales (A) y (D) que G² puede representar, la flecha, en cada caso, marca el enlace al anillo adyacente.

35 Las definiciones o ilustraciones de radicales dadas antes en términos generales o en áreas de preferencia son de aplicación a los productos finales y, de forma correspondiente, a los materiales de partida e intermedios.

En un grupo destacado de compuestos de la invención, G² es el radical (A).

En otro grupo destacado de compuestos de la invención, G² es el radical (D).

En otro grupo destacado de compuestos de la invención, G¹ es C-H.

En otro grupo destacado de compuestos de la invención, G¹ es C-F.

En otro grupo destacado de compuestos de la invención, G¹ es nitrógeno.

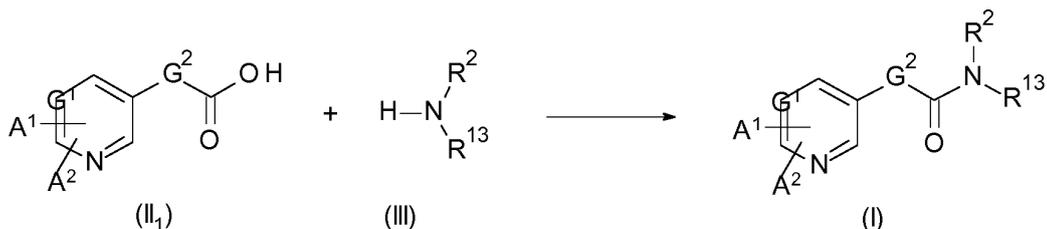
En otro grupo destacado de compuestos de la invención, A¹ es hidrógeno.

En otro grupo destacado de compuestos de la invención, R¹ es hidrógeno.

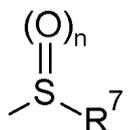
En otro grupo destacado de compuestos de la invención, R¹ es metilo.

- 5 La preparación de los compuestos de la invención de la fórmula (I) en la que G² es el radical (A) y los precursores correspondientes se aclara en el siguiente esquema de reacción.

Esquema de reacción 1



en la que R¹³ es



- 10 Los compuestos de la fórmula (I) se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar los ácidos carboxílicos de la fórmula (II₁) o los cloruros de ácido de los mismos con derivados amina de la fórmula (III).
- Los ácidos de la fórmula (II₁) en la que G² representa el radical (A), que se requieren como materiales de partida, se pueden preparar de forma análoga a los procedimientos descritos en el documento WO 2009/149858.
- 15 Los ácidos de la fórmula (II₁) en la que G² es el radical (D), que se requieren como materiales de partida, se pueden preparar de forma análoga a los procedimientos descritos para G¹ = CH y R¹ = H en Journal of Heterocyclic Chemistry 1981, 18, 9-14 y en Journal of Organic Chemistry 2004, 69, 5578-5587.
- Los derivados amina de la fórmula (III) requeridos como materiales de partida se conocen o se pueden preparar mediante procedimientos conocidos en principio.
- 20 Los ácidos de la fórmula (II₁) se pueden hacer reaccionar, tras activación, por ejemplo, para dar el cloruro de ácido (véase, por ejemplo, Bioorg & MedChem Letters 15, 4354 (2005)), o por medio de reactivos de activación, tales como CDI (carbonyldiimidazol; véase, por ejemplo, Bioorg & MedChem 9, 1543 (2001)), EDC (1-etil-3-[dimetilaminopropil]carbodiimida clorhidrato) en presencia de DMAP (dimetilaminopiridina; véase, por ejemplo, J. Med. Chem. 50, 3101 (2007)), o DCC (diciclohexilcarbodiimida) en presencia de HOBT (1-hidroxibenzotriazol; véase, por ejemplo, J. Med. Chem. 50, 3101 (2007)), con sulfonamidas de la fórmula (III), opcionalmente en presencia de una base tal como hidruro metálico (especialmente hidruro sódico) o DBU (diazabicycloundeceno), para dar los compuestos de la invención de la fórmula (I).
- Se pueden obtener N-óxidos mediante, por ejemplo, reacción de compuestos de la fórmula (I) con mCPBA (ácido meta-cloroperbenzoico). Se pueden obtener sales de compuestos de la fórmula (I) mediante reacción de compuestos de la fórmula (I) con compuestos de la fórmula RX, en la que X es, por ejemplo, halógeno tal como cloro o bromo, y R es, por ejemplo, un radical alquilo, alqueno o alquino, en cada caso opcionalmente sustituido.
- 30 Los ingredientes activos de acuerdo con la invención, dada la buena tolerancia de las plantas, la toxicidad homeotérmica favorable y la buena compatibilidad ambiental, son adecuados para proteger plantas y órganos de plantas, para aumentar el rendimiento de las cosechas, para mejorar la calidad del producto cosechado y para combatir plagas animales, en particular insectos, arácnidos, helmintos, nematodos y moluscos que se encuentran en agricultura, en horticultura, en la cría de animales, en bosques, en jardines e instalaciones de recreo, en la protección de productos almacenados y de materiales y en el sector de la higiene. Preferentemente, se pueden usar como composiciones para la protección de cultivos. Son activos contra especies normalmente sensibles y resistentes y contra todas o algunas fases del desarrollo. Las plagas mencionadas anteriormente incluyen:
- 35 Del orden de los anopluros (Phthiraptera), por ejemplo, Damalinia spp., Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Trichodectes spp.
- 40

De la clase de los arácnidos 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., *Epitrimerus pyri*, *Eutetranychus* spp., *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Latrodectus mactans*, *Metatetranychus* spp., *Oligonychus* spp., *Ornithodoros* spp., *Panonychus* spp.,

5 *Phyllocoptruta oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes* spp., *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Scorpio maurus*, *Stenotarsonemus* spp., *Tarsonemus* spp., *Tetranychus* spp., *Vasates lycopersici*.

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

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

Del orden de los coleópteros, por ejemplo, *Acanthoscelides obtectus*, *Adoretus* spp., *Agelastica alni*, *Agriotes* spp.,

10 *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*,

15 *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*, *Premnotrypes* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Ptinus* spp., *Rhizobius ventralis*, *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus* spp., *Sphenophorus* spp., *Sternechus* spp., *Symphyletes* spp., *Tenebrio molitor*, *Tribolium* spp., *Trogoderma* spp.,

20 *Tychius* spp., *Xylotrechus* spp., *Zabrus* spp.

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

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

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

Del orden de los dípteros, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*,

25 *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 gasterópodos, por ejemplo, *Arion* spp., *Biomphalaria* spp., *Bulinus* spp., *Deroceras* spp., *Galba* spp., *Lymnaea* spp., *Oncomelania* spp., *Succinea* spp.

De la clase de los helmintos, por ejemplo, *Ancylostoma duodenale*, *Ancylostoma ceylanicum*, *Acylostoma braziliensis*, *Ancylostoma* spp., *Ascaris lubricoides*, *Ascaris* spp., *Brugia malayi*, *Brugia timori*, *Bunostomum* spp., *Chabertia* spp., *Clonorchis* spp., *Cooperia* spp., *Dicrocoelium* spp., *Dictyocaulus filaria*, *Diphyllobothrium latum*,

35 *Dracunculus medinensis*, *Echinococcus granulosus*, *Echinococcus multilocularis*, *Enterobius vermicularis*, *Faciola* spp., *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*.

40 Además, es posible combatir protozoos, tales como *Eimeria*.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Blissus* spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., *Creontiades dilutus*, *Dasynus piperis*, *Dichelops furcatus*,

45 *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.

Del orden de los homópteros, por ejemplo, *Acyrtosiphon* spp., *Aeneolamia* spp., *Agonoscena* spp., *Aleurodes* spp., *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus* spp., *Amrasca* spp., *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., *Aphanostigma piri*,

50 *Aphis* spp., *Arboridia apicalis*, *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., *Atanus* spp., *Aulacorthum solani*, *Bemisia* spp., *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycolus* spp., *Brevicoryne brassicae*, *Calligypona marginata*, *Carneiocephala fulgida*, *Ceratovacuna lanigera*, *Cercopidae*, *Ceroplastes* spp., *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis tegalensis*, *Chlorita onukii*, *Chromaphis juglandicola*, *Chrysomphalus ficus*, *Cicadulina mbila*, *Coccoomytilus 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, Nephrotettix 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,
- 5 Pseudaulacaspis pentagona, Pseudococcus spp., Psylla spp., Pteromalus spp., Pyrilla spp., Quadraspidiotus 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., Typhlocyba spp., Unaspis spp., Viteus vitifolii.
- 10 Del orden de los himenópteros, por ejemplo, Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis y Vespa spp.
- Del orden de los isópodos, por ejemplo, Armadillidium vulgare, Oniscus asellus y Porcellio scaber.
- Del orden de los isópteros, por ejemplo, Reticulitermes spp. y Odontotermes spp.
- 15 Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, Acronicta major, Aedia leucomelas, Agrotis spp., Alabama argillacea, Anticarsia spp., Barathra brassicae, Bucculatrix thurberiella, Bupalus piniarius, Cacoecia podana, Capua reticulana, Carpocapsa pomonella, Cheimantobia brumata, Chilo spp., Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Cnaphalocerus spp., Earias insulana, Ephestia kuehniella, Euproctis chrysoorrhoea, 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 gemmatilis, Tinea pellionella, Tineola bisselliella, Tortrix viridana, Trichoplusia spp.
- 20 Del orden de los ortópteros, por ejemplo, Acheta domesticus, Blatta orientalis, Blattella germanica, Gryllotalpa spp., Leucophaea maderae, Locusta spp., Melanoplus spp., Periplaneta americana, Schistocerca gregaria.
- 25 Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, Ceratophyllus spp. y Xenopsylla cheopis.
- Del orden de los sínfilos, por ejemplo, Scutigera immaculata.
- Del orden de los tisanópteros, por ejemplo, Balaiothrips biformis, Enneothrips flavens, Frankliniella spp., Heliothrips spp., Hercinothrips femoralis, Kakothrips spp., Rhipiphorothrips cruentatus, Scirtothrips spp., Taeniothrips cardamoni y Thrips spp.
- 30 Del orden de los tisanuros, por ejemplo, Lepisma saccharina.
- Los nematodos fitoparásitos incluyen, por ejemplo, Anguina spp., Aphelenchoides spp., Belonoaimus spp., Bursaphelenchus spp., Ditylenchus dipsaci, Globodera spp., Helicocotylenchus spp., Heterodera spp., Longidorus spp., Meloidogyne spp., Pratylenchus spp., Radopholus similis, Rotylenchus spp., Trichodorus spp., Tylenchorhynchus spp., Tylenchulus spp., Tylenchulus semipenetrans y Xiphinema spp.
- 35 Los compuestos de acuerdo con la invención pueden, a determinadas concentraciones o tasas de aplicación, usarse también como herbicidas, protectores, reguladores del crecimiento o agentes para mejorar las propiedades de la planta, o como microbicidas, por ejemplo como fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (incluidos agentes contra viroides) o como agentes contra MLO (organismos similares a micoplasma) y RLO (organismos similares a rickettsia). Pueden también usarse como intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.
- 40 Los principios activos pueden convertirse en las formulaciones habituales tales como soluciones, emulsiones, polvos humectables, suspensiones basadas en agua o en aceite, polvos, agentes de espolvoreo, pastas, polvos solubles, gránulos solubles, gránulos dispersables, concentrados de suspensión-emulsión, sustancias naturales impregnadas con principio activo, sustancias sintéticas impregnadas con principio activo, fertilizantes y microencapsulaciones en sustancias poliméricas.
- 45 Estas formulaciones se producen de forma conocida, es decir, mezclando los ingredientes activos con extensores, es decir disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, opcionalmente con el uso de tensioactivos, es decir emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes de formación de espuma. Las formulaciones se producen en plantas adecuadas o si no antes o durante la aplicación.
- 50 Los coadyuvantes usados pueden ser las sustancias que son adecuadas para conferir a la composición en sí y/o a las preparaciones derivadas de la misma (por ejemplo, licores para pulverizar, recubrimientos de semillas) propiedades particulares tales como unas propiedades técnicas determinadas y/o unas propiedades biológicas particulares. Coadyuvantes típicos incluyen: diluyentes, disolventes y vehículos.
- Diluyentes adecuados son, por ejemplo, agua, líquidos químicos orgánicos polares y no polares, por ejemplo de las

5 clases de los hidrocarburos aromáticos y no aromáticos (tales como parafinas, alquilbencenos, alquilnaftalenos, clorobencenos), de los alcoholes y polioles (que pueden, opcionalmente, estar sustituidos, eterificados o esterificados), de las cetonas (tales como acetona, ciclohexanona), ésteres (incluidos grasos y oleaginosos) y (poli)éteres; aminas, amidas, lactamas (como la N-alquilpirrolidona) y lactonas, no sustituidas o sustituidas, sulfonas y sulfóxidos (tales como dimetilsulfóxido).

10 Si el diluyente que se usa es agua, también es posible usar, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Disolventes líquidos adecuados incluyen esencialmente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol y también sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletacetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilsulfóxido y agua.

Vehículos sólidos útiles incluyen:

15 por ejemplo sales de amonio y polvos minerales naturales, tales como caolines, arcillas, talco, tiza, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y polvos minerales sintéticos, tales como sílice finamente dividido, alúmina y silicatos; vehículos sólidos útiles para gránulos incluyen: por ejemplo, piedras trituradas y fraccionadas naturales tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita y también gránulos sintéticos de polvos minerales inorgánicas y orgánicas, así como gránulos de material orgánico como papel, aserrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; emulsionantes y/o formadores de espuma útiles
20 incluyen: por ejemplo, emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de ácido graso de polioxietileno, éteres de alcohol graso de polioxietileno, por ejemplo alquilarilpoliglicoléteres, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo y también hidrolizados de proteína; son dispersantes adecuados sustancias no iónicas y/o iónicas, por ejemplo de las clases de los éteres alcohólicos POE y/o POP, ésteres de ácidos y/o POP POE, éteres de alquilarilo y/o POP-POE, aductos de grasas y/o POP-POE, derivados de poliol
25 POE y/o POP, aductos de azúcar o sorbitán POE y/o POP, sulfatos de alquilo o arilo, arilsulfonatos de alquilo y fosfatos de alquilo o arilo o los correspondientes aductos de éter PO. Además, oligómeros o polímeros adecuados son, por ejemplo, los derivados de monómeros vinílicos, de ácido acrílico, de EO y/o PO solos o en combinación con, por ejemplo, (poli)alcoholes o (poli)aminas. Es también posible usar lignina y sus derivados de ácido sulfónico, celulosa modificada o no modificada, ácidos sulfónicos aromáticos y/o alifáticos y también sus
30 aductos con formaldehído.

En las formulaciones se pueden usar agentes de adherencia, tales como carboximetilcelulosa y polímeros naturales y sintéticos en forma de polvos, gránulos o látex, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico) y poli(acetato de vinilo), u otros fosfolípidos naturales tales como cefalinas y lecitinas, y fosfolípidos sintéticos.

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

Otros aditivos pueden ser perfumes, aceites minerales o vegetales opcionalmente modificados, ceras y nutrientes (incluidos oligonutrientes) tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc

40 Componentes adicionales pueden ser estabilizantes, tales como crioestabilizantes, conservantes, antioxidantes, fotoestabilizantes u otros agentes que mejoran la estabilidad química y/o física.

45 Si se considera apropiado, las formulaciones y las formas de uso derivadas de las mismas también pueden comprender otros adyuvantes. Ejemplos de tales aditivos incluyen coloides protectores, ligantes, adhesivos, espesantes, agentes tixotrópicos, coadyuvantes de penetración, promotores de retención, secuestrantes, agentes complejantes, humectantes y dispersantes. En general, los principios activos pueden estar combinados con cualquier aditivo sólido o líquido usado comúnmente para fines de formulación.

Promotores de retención útiles incluyen todas aquellas sustancias que reducen la tensión superficial dinámica, por ejemplo, dioctil sulfosuccinato, o aumentan la viscoelasticidad, por ejemplo, polímeros de hidroxipropilgumar.

50 Coadyuvantes de penetración en el presente contexto son todas aquellas sustancias que de forma típica se usan para mejorar la penetración de los ingredientes activos agroquímicos en las plantas. En este contexto, coadyuvantes de penetración se definen por su capacidad para penetrar desde un licor de aplicación (en general acuoso) y/o desde el revestimiento de pulverización en la cutícula de la planta y, de este modo, aumentar la movilidad de los ingredientes activos en la cutícula. El procedimiento descrito en la bibliografía (Baur y col., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) puede usarse para determinar esta propiedad. Ejemplos incluyen alcoxilatos de alcoholes tales como etoxilato de grasa de coco (10 o etoxilato de isotridecilo (12), ésteres de ácidos grasos, éster metílico de aceite de semilla de colza o éster metílico de aceite de soja, alcoxilatos de aminas grasas, por ejemplo, etoxilato de amina de sebo (15) o sales de amonio y/o de fosfonio, por ejemplo, sulfato amónico o hidrogenofosfato de diamonio.

Las formulaciones generalmente contienen de 0,01 a 98% en peso de compuesto activo, preferentemente de 0,5 a

90%.

5 El ingrediente activo de la invención puede estar presente en sus formulaciones disponibles de forma comercial y en las formas de uso, preparado a partir de estas formulaciones, como mezcla con otros ingredientes activos, tales como insecticidas, atrayentes, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas, reguladores del crecimiento, herbicidas, protectores, fertilizantes o productos semioquímicos.

Es también posible una mezcla con otros ingredientes activos, tales como herbicidas, fertilizantes, reguladores del crecimiento, protectores, productos semioquímicos, o si no con agentes que mejoran las propiedades de la planta.

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

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

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

Los compuestos se aplican de una forma habitual apropiada para las formas de uso.

25 Todas las plantas y partes de plantas pueden tratarse de acuerdo con la invención. Se entiende que plantas significa, en el presente documento, todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo, (incluidas las plantas de cultivo naturales). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que pueden estar protegidas o pueden no estar protegidas por los derechos de los cultivadores de plantas. Se entenderá que partes de las plantas significa todas las partes y órganos de las plantas por encima y debajo de la tierra, tales como brotes, hojas, flores y raíces, incluidos como ejemplos las hojas, acúculos, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutas y semillas y también raíces, tubérculos y rizomas. Las partes de las plantas también incluyen el material recolectado y el material de propagación vegetativa y por generación, por ejemplo plantones, tubérculos, rizomas, esquejes y semillas.

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

40 Como ya se ha mencionado anteriormente, es posible tratar todas las plantas y sus partes de acuerdo con la invención. En una forma de realización preferida, se tratan especies de plantas silvestres y variedades de plantas, o las obtenidas mediante procedimientos de cultivo biológico convencionales, tales como cruzamiento o fusión de protoplastos, y también sus partes. En otra forma de realización preferida se tratan plantas transgénicas y cultivos de plantas obtenidos mediante ingeniería genética, si es adecuado en combinación con procedimientos convencionales (Genetically Modified Organisms), y sus plantas. Los términos "partes", "partes de plantas" y "partes de la planta" se han explicado anteriormente.

45 Más preferentemente, las plantas de las variedades de plantas de cultivo que están disponibles comercialmente o en uso se tratan de acuerdo con la invención. Variedades de plantas de cultivo se entiende que significa plantas que tienen características novedosas ("rasgos") y que se han obtenido mediante cultivo convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Estas pueden ser variedades de cultivo, biotipos y genotipos.

50 Dependiendo de las especies de plantas o de las variedades de plantas de cultivo, y de su localización y condiciones de crecimiento (tierra, clima, periodo vegetativo, alimentación), el tratamiento de acuerdo con la invención puede provocar también efectos superaditivos ("sinérgicos"). Por ejemplo, las posibilidades incluyen tasas de aplicación reducidas y/o una ampliación del espectro de actividad y/o un aumento de la actividad de los compuestos y composiciones que se usan según la invención, mejor crecimiento de la planta, mayor tolerancia a temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia a la sequía o a niveles de salinidad en agua o suelo, mayor floración, mayor facilidad de recolección, maduración acelerada, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o un mayor valor nutricional de los productos recolectados, mayor duración en almacenamiento y/o capacidad de procesado de los

productos recolectados, que exceden los efectos que normalmente deben esperarse.

Las plantas o variedades de plantas de cultivo transgénicas (obtenidas mediante ingeniería genética) que se tratan con preferencia de acuerdo con la invención incluyen todas las plantas que, mediante la modificación genética, recibieron material genético que confiere propiedades útiles ("rasgos") particularmente ventajosas a estas plantas.

5 Ejemplos de dichas características son mejor crecimiento de la planta, mayor tolerancia a temperaturas altas o bajas, mayor tolerancia a la sequía o a niveles de salinidad del agua o el suelo, mayor floración, mayor facilidad de recolección, maduración acelerada, mayores rendimientos de la cosecha, calidad más alta y/o un mayor valor nutricional de los productos recolectados, mayor vida útil de almacenamiento y/o mejor capacidad de procesamiento de los productos recolectados. Otros ejemplos y particularmente destacados de dichas propiedades son una mejor

10 defensa de las plantas contra plagas animales y microbianas, tales como contra insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus, y también mayor tolerancia de las plantas a determinados ingredientes con actividad herbicida. Ejemplos de plantas transgénicas que pueden mencionarse son las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patatas, remolacha azucarera, tomates, guisantes y otros tipos de vegetales como algodón, tabaco, colza aceitera y también plantas frutales (con frutas como manzanas, peras, cítricos y uvas) y se destaca particularmente en el maíz, soja, patatas, algodón, tabaco y colza. Los rasgos que se destacan de forma particular son, resistencia mejorada de las plantas frente a insectos, arácnidos, nematodos y babosas y caracoles gracias a toxinas formadas en las plantas, en especial las formadas en las plantas mediante el material genético procedente de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo, por medio de los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF y también de sus combinaciones) (a las que se hace referencia a continuación como "plantas Bt") Los rasgos sobre los que también se pone particular

20 énfasis son la defensa mejorada de las plantas contra hongos, bacterias y virus por resistencia sistémica adquirida (SAR), genes de sistemina, de fitoalexinas, facilitadores y de resistencia y las proteínas y toxinas expresadas correspondientemente. Los rasgos que se enfatizan adicionalmente de forma particular son la mayor tolerancia de las plantas a determinados ingredientes con actividad herbicida, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfotricina (por ejemplo el gen "PAT"). Los genes que confieren los rasgos deseados en cuestión también pueden estar presentes combinados entre sí en las plantas transgénicas. Los ejemplos de "plantas Bt" incluyen variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patatas que se comercializan con los nombres comerciales de YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas incluyen variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se venden con los nombres comerciales de Roundup Ready® (tolerancia a glifosato, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia a fosfotricina, por ejemplo colza aceitera), IML® (tolerancia a imidazolinonas) y STS® (tolerancia a sulfonilureas, por ejemplo maíz). Las plantas resistentes a herbicidas (plantas reproducidas de forma convencional para la tolerancia a herbicida) que pueden mencionarse incluyen las variedades que se venden con el nombre Clearfield® (por ejemplo maíz). Por supuesto, estas afirmaciones también se aplican a las variedades de plantas cultivadas que tienen estos rasgos genéticos o rasgos genéticos que todavía deben desarrollarse; plantas que se desarrollarán y/o comercializarán en el futuro.

Las plantas enumeradas pueden tratarse de acuerdo con la invención de un modo particularmente ventajoso con los compuestos de la fórmula general (I) y/o las mezclas de ingrediente activo de acuerdo con la invención. Los intervalos preferidos indicados en lo que antecede para los ingredientes activos o mezclas también se aplican para el tratamiento de estas plantas. El tratamiento de plantas con los compuestos o mezclas indicados especialmente en el presente texto es particularmente destacado.

Los principios activos de acuerdo con la invención no solo son activos contra plagas de plantas, plagas higiénicas y plagas de productos almacenados, sino que, en el sector de la medicina veterinaria, también contra parásitos animales (ecto- y endoparásitos) tales como garrapatas duras, garrapatas blandas, ácaros de la sarna, ácaros rojos, moscas (picadoras y lamedoras), larvas de moscas parásitas, piojo, piojo de la cabeza, piojo de las aves y pulgas. Estos parásitos incluyen:

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

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

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

60 Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp. (*Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*), *Xenopsylla* spp. y *Ceratophyllus* spp.

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

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

5 De la subclase de los ácaros (Acarina) y de los órdenes Meta- y 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., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp. y Varroa spp.

10 Del orden de los actinédidos (Prostigmata) y acarídidos (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. y Laminosioptes spp.

15 Los principios activos de la invención de la fórmula (I) de acuerdo con la invención son también adecuados para combatir artrópodos que atacan al ganado agrícola tal como, por ejemplo, ganado vacuno, ovejas, cabras, caballos, cerdos, burros, camellos, búfalos, conejos, pollos, pavos, patos, gansos, abejas de miel, otros animales domésticos tales como, por ejemplo, perros, gatos, pájaros de jaula, peces de acuario y animales experimentales tales como, por ejemplo, hámsteres, conejillos de Indias, ratas y ratones. El combate de estos artrópodos desea reducir los casos de muertes y menor productividad (en el caso de carne, leche, lana, cueros, huevos, miel y similares), de tal forma que sea más económico y que se haga posible el mantenimiento animal más económico y simple por el uso de los principios activos de acuerdo con la invención.

20 En el sector veterinario y en la cría de animales, los ingredientes activos según la invención se aplican de modo conocido mediante administración enteral en forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, pociones, bebidas, gránulos, pastas, bolos, procedimiento a través de la alimentación, supositorios, mediante administración parenteral, tal como, por ejemplo, mediante inyección (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal y similares), implantes, mediante aplicación nasal, por medio de aplicación dérmica en forma de, por ejemplo, baño o inmersión, pulverización, vertido en dorso y en la cruz, lavado, espolvoreo y, con ayuda de artículos moldeados que comprenden compuesto activo, tales como collares, etiquetas para las orejas, etiquetas para el rabo, brazaletes para las extremidades, ronzales, dispositivos de marcado y similares.

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

30 También se ha encontrado que los compuestos de la invención tienen una fuerte acción insecticida contra insectos que destruyen los materiales industriales.

Ejemplos preferidos pero no limitantes incluyen los insectos siguientes:

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

Dermápteros, tales como Sirex juvenicus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur;

40 termitas, tales como Kaloterme flavicollis, Cryptoterme brevis, Heteroterme indicola, Reticuliterme flavipes, Reticuliterme santonensis, Reticuliterme lucifugus, Mastoterme darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptoterme formosanus;

tisanuros, tales como Lepisma saccharina.

45 Los materiales industriales en la presente relación se entiende que significan materiales inanimados, tales como, preferentemente, plásticos, adhesivos, tamaños, papeles y cartones, cuero, madera, productos de madera procesada y composiciones de recubrimiento.

Las composiciones listas para usar pueden comprender, opcionalmente, otros insecticidas y, opcionalmente, uno o más fungicidas.

50 Respecto a posibles asociados de mezcla adicionales se hace referencia a los insecticidas y fungicidas mencionados anteriormente.

Al mismo tiempo, los compuestos de acuerdo con la invención pueden usarse también para proteger objetos que están en contacto con agua marina o salobre, especialmente cascos de barcos, tamices, redes, edificios, instalaciones de atraque y sistemas de señalización, de la formación de incrustación.

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

5 Los principios activos son también útiles para combatir plagas animales en el sector doméstico, en el sector de la higiene y en la protección de productos almacenados, en especial insectos, arácnidos y ácaros, que se encuentran en los espacios cerrados, por ejemplo, domicilios, naves industriales, oficinas, cabinas de vehículos y similares. Estos se pueden usar para combatir estas plagas solos o combinados con otros principios activos y agentes auxiliares en productos insecticidas domésticos. Son efectivos contra especies sensibles y resistentes y contra todos los estadios de desarrollo. Estas plagas incluyen:

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

10 Del orden de los ácaros, 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 las arañas, por ejemplo, *Aviculariidae*, *Araneidae*.

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

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

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

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

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

20 Del orden de los blatarios, 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 saltatorios, por ejemplo, *Acheta domesticus*.

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

25 Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Kaloterms* spp., *Reticuliterms* spp.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Se usan en aerosoles, productos de pulverización sin presión, por ejemplo pulverizadores de bomba y atomizadores,

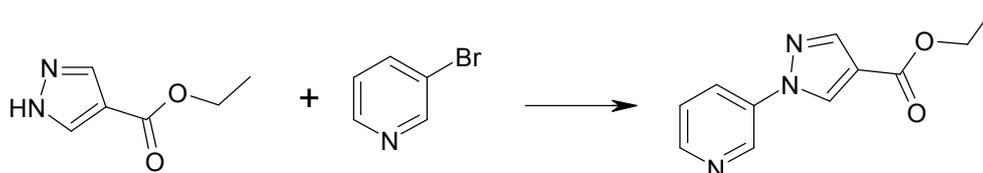
sistemas automáticos de nebulización, nebulizadores, espumas, geles, productos de vaporización con placas de vaporización realizadas en celulosa o polímero, vaporizadores de líquido, vaporizadores de gel y membrana, vaporizadores con propulsores, sistemas de vaporización carentes de energía o pasivos, papeles antipolillas, bolsitas antipolillas y geles antipolillas, en forma de gránulos o polvos, en cebos para dispersar o en trampas con cebo.

5

Ejemplos de preparación

Ejemplo D: N-(Dimetilsulfamoil)-1-(piridin-3-il)-1H-pirazol-4-carboxamida

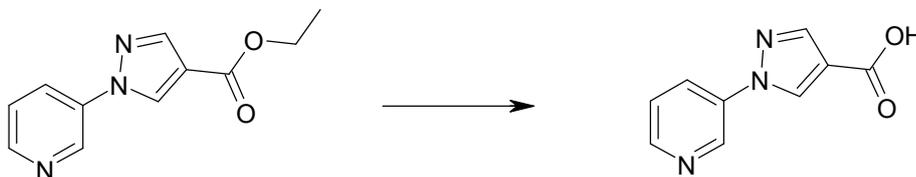
Etapas 1: 1-(Piridin-3-il)-1H-pirazol-4-carboxilato de etilo



10 Se disolvieron 0,412 ml (4,28 mmol) de 3-bromopiridina en 2 ml de dimetilformamida. Seguidamente, se añadieron 1,035 g (7,49 mmol) de carbonato potásico, 0,034 g (0,017 mmol) de yoduro de cobre, 0,081 g (0,71 mmol) de trans-N,N'-dimetil-1,2-ciclohexanodiamina y 0,500 g (5,371 mmol) de pirazol-4-carboxilato de etilo. La mezcla se calentó hasta 110 °C durante 24 h y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. Se añadió agua y el precipitado formado se separó por filtración.

15 Rendimiento: 600 mg (77% del teórico), logP¹ (HCOOH) 1,55
RMN de ¹H((CD₃)₂SO): 1,31 (t, 3H), 4,29 (q, 2H), 7,57-7,60 (m, 1H), 8,20 (s, 1H), 8,31-8,34 (m, 1H), 8,61 (s ancho, 1H), 9,19 (s ancho, 2H) ppm.

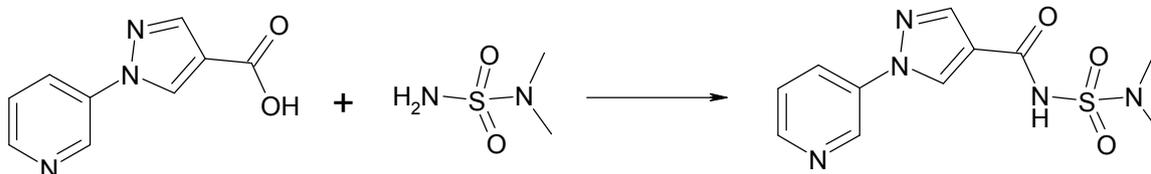
Etapas 2: Ácido 1-(piridin-3-il)-1H-pirazol-4-carboxílico



20 Se disolvieron 9,10 g (41,8 mmol) de 1-(piridin-3-il)-1H-pirazol-4-carboxilato de etilo en 170 ml de dioxano, y se añadieron 17 ml de agua y 8,94 g de una solución acuosa al 45% de hidróxido sódico. La mezcla se calentó a reflujo durante 5 h. La solución se enfrió hasta temperatura ambiente y se eliminó el dioxano a presión reducida. Se añadió un poco de agua fría al residuo. La fase acuosa se ajustó hasta pH 3 con HCl concentrado y el precipitado formado se separó por filtración.

25 Rendimiento: 7,54 g (95% del teórico), logP¹ (HCOOH) 0,50
RMN de ¹H((CD₃)₂SO): 7,55 (m, 1H), 8,08 (s, 1H), 8,28 (m, 1H), 8,57 (m, 1H), 8,98 (s, 1H), 9,13 (m, 1H) ppm.

Etapas 3: N-(Dimetilsulfamoil)-1-(piridin-3-il)-1H-pirazol-4-carboxamida



30 Se cargaron 0,250 g (1,32 mmol) de ácido 1-(piridin-3-il)-1H-pirazol-4-carboxílico inicialmente en 5 ml de tetrahidrofurano, y se añadieron 0,43 ml (1,98 mmol) de N,N'-carbonyldiimidazol. La mezcla se calentó a reflujo durante 1 hora, se disolvieron 0,246 g (1,98 mmol) de N,N-dimetilsulfonamida en 3 ml de tetrahidrofurano y se añadió gota a gota a la primera solución. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos. Después de la adición de 0,30 ml (1,98 mmol) de 1,8-diazabicyclo(5,4,0)undec-7-eno, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. El disolvente se eliminó en un evaporador rotatorio y se añadió agua al residuo. La fase acuosa se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se descartó y la fase acuosa se acidificó con HCl concentrado. El precipitado formado se separó por filtración con succión.

35

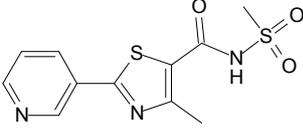
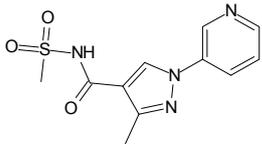
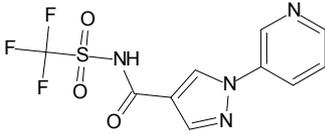
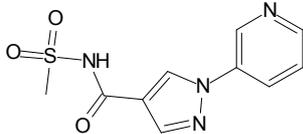
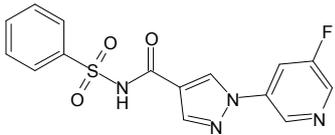
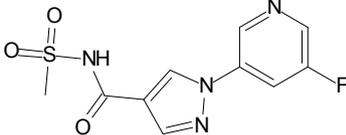
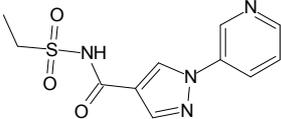
Rendimiento: 0,120 g (30% del teórico), logP¹ (HCOOH) 1,03

RMN de $^1\text{H}((\text{CD}_3)_2\text{SO})$:

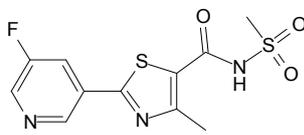
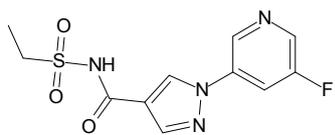
2,89 (s, 6H), 7,58-7,62 (m, 1H), 8,24-8,27 (m, 1H), 8,38 (s, 1H), 8,60-8,62 (m, 1H), 9,10-9,11 (m, 1H), 9,22 (s, 1H) ppm.

| Compuesto número | Estructuras | $\log P^{(1)}$ (HCOOH) | Datos de RMN |
|------------------|-------------|---------------------------|---|
| 4 (Ejemplo D) | | 1,03 | RMN de $^1\text{H}((\text{CD}_3)_2\text{SO})$: 2,89 (s, 6H), 7,58-7,62 (m, 1H), 8,24-8,27 (m, 1H), 8,38 (s, 1H), 8,60-8,62 (m, 1H), 9,10-9,11 (m, 1H), 9,22 (s, 1H) ppm |
| 6 | | 1,71 | RMN de $^1\text{H}((\text{CD}_3)_2\text{SO})$: 2,34 (s, 3H), 7,57-7,72 (m, 4H), 7,98-8,00 (m, 2H), 8,13-8,17 (m, 1H), 8,56-8,58 (m, 1H), 9,00-9,01 (m, 1H), 9,14 (s, 1H), 12,1 (s, 1H) |
| 7 | | 1,42 | RMN de $^1\text{H}((\text{CD}_3)_2\text{SO})$: 2,88 (s, 6H), 8,26-8,30 (m, 1H), 8,40 (s, 1H), 8,63-8,64 (m, 1H), 9,03 (s, 1H), 9,26 (s, 1H), 11,72 (s, 1H) |
| 8 | | 1,28 | RMN de $^1\text{H}((\text{CD}_3)_2\text{SO})$: 1,09-1,19 (m, 4H), 3,08-3,14 (m, 1H), 8,28-8,31 (m, 1H), 8,41 (s, 1H), 8,64-8,65 (m, 1H), 9,04-9,05 (m, 1H), 9,28-9,29 (m, 1H), 12,02 (s, 1H) |
| 9 | | 1,39 | RMN de $^1\text{H}((\text{CD}_3)_2\text{SO})$: 7,54-7,66 (m, 4H), 7,95-7,97 (m, 2H), 8,20-8,24 (m, 2H), 8,56-8,58 (m, 1H), 9,04 (s, 1H), 9,07-9,08 (m, 1H) |
| 11 | | 0,83 | |

(continuación)

| Compuesto número | Estructuras | logP ¹ (HCOOH) | Datos de RMN |
|------------------|---|------------------------------|--------------|
| 12 |  | 0,54 | |
| 13 |  | 0,81 | |
| 15 |  | 0,67 | |
| 16 |  | 0,41 | |
| 17 |  | 1,81 | |
| 18 |  | 0,9 | |
| 19 |  | 0,69 | |

(continuación)

| Compuesto número | Estructuras | logP ¹⁾ (HCOOH) | Datos de RMN |
|------------------|---|-------------------------------|--------------|
| 20 |  | 1,08 | |
| 21 |  | 1,24 | |

1) Descripción del procedimiento para determinar los valores logP (procedimiento del ácido fórmico)

5 Los valores de logP dados en la tabla se determinaron de conformidad con la Directiva de la CEE 79/831 Anexo V.A8 por HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Resolución) usando una columna de fase inversa (C 18). Temperatura: 55 °C.

Eluyentes para la determinación en el intervalo ácido (pH 3,4):

Eluyente A: acetonitrilo+1 ml de ácido fórmico/litro. Eluyente B: agua+0,9 ml de ácido fórmico/litro.

10 Gradiente: desde 10% de eluyente A / 90% de eluyente B hasta 95% de eluyente A / 5% de eluyente B en 4,25 min.

La calibración se efectuó con alcan-2-onas no ramificadas (que tenían 3 a 16 átomos de carbono) con valores conocidos de logP (valores de logP determinados en base a los tiempos de retención por interpolación lineal entre dos alcanonas sucesivas). Los valores de lambda máx se determinaron en el máximo de las señales cromatográficas usando el espectro UV de 200 nm a 400 nm.

2) Medida de los espectros de RMN

Los espectro RMN se

a) determinaron con un equipo Bruker Avance 400 provisto con un cabezal de sonda de flujo (volumen 60 µl). El disolvente usado fue CD₃CN o d₆-DMSO, usándose tetrametilsilano (0,00 ppm) como referencia.

20 b) determinaron con un equipo Bruker Avance II 600. Los disolventes usados fueron CD₃CN o d₆-DMSO, y tetrametilsilano (0,00 ppm) se usó como referencia.

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

Ensayo de Myzus (tratamiento de pulverización)

25 Disolvente: 78 partes en peso de acetona
1,5 partes en peso de dimetilformamida
Emulsionante: 0,5 partes en peso de alquilarilpoliglicol éter

30 Para producir una preparación adecuada de principio activo, se mezcla una parte en peso del principio activo con las cantidades establecidas de disolvente y emulsionante, y se diluye el concentrado con agua que contiene emulsionante hasta la concentración deseada. Discos de hojas de col china (*Brassica pekinensis*) infestadas con todos los estadios del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*) se rocían con una preparación del principio activo a la concentración deseada.

Después de 6 días se determina la eficacia en %: El 100% significa que todos los pulgones han muerto; el 0% significa que ninguno de los pulgones ha muerto.

ES 2 651 002 T3

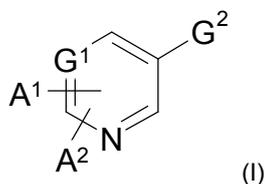
En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los Ejemplos de Preparación presentaron una eficacia del 100% a una tasa de aplicación de 500 g/ha: 7, 6

En este ensayo, por ejemplo, los siguientes compuestos de los Ejemplos de Preparación presentaron una eficacia del 90% a una tasa de aplicación de 500 g/ha: 4, 8

5

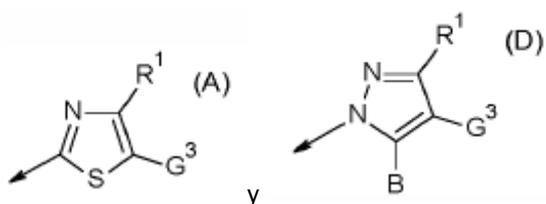
REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I)

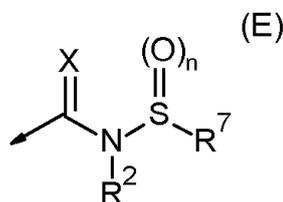


en la que

- 5 A¹ es hidrógeno, halógeno o ciano,
 A² es hidrógeno,
 G¹ es N o C-A¹,
 G² es un radical de la serie



- 10 en los que la flecha marca el enlace al anillo adyacente,
 R¹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
 B es hidrógeno,
 G³ es el radical



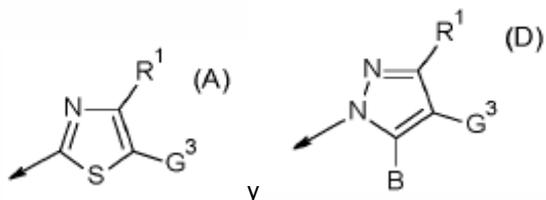
- 15 en el que la flecha marca el enlace a G²,
 X es oxígeno,
 n es 2,
 R² es un radical de la serie hidrógeno, alquilo C₁-C₄ y alcoxi-C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alquilcarbonilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido con halógeno, alcoxicarbonilo C₁-C₄ opcionalmente sustituido con halógeno,
 20 cicloalquilcarbonilo C₃-C₆ opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ y ciano, o un catión, tal como, por ejemplo, un ion metálico mono- o divalente o un ion amonio opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ o arilalquilo C₁-C₄,
 R⁷ es un radical de la serie alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, haloalquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, haloalquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄ y haloalquilsulfonilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil-C₃-C₆-alquilo C₁-C₄, cicloalqueno C₃-C₄ en cada caso opcionalmente sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, en los que los anillos pueden contener al menos un heteroátomo de la serie azufre, oxígeno (en los que los átomos de oxígeno no deben ser inmediatamente adyacentes) y nitrógeno, arilo, heteroarilo, arilalquilo C₁-C₄ y heteroarilalquilo C₁-C₄ en cada caso opcionalmente sustituidos con halógeno, ciano (también en la parte de alquilo), nitro, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, haloalquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, haloalquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, haloalquilsulfonilo C₁-C₄, amino, alquilamino C₁-C₄, di(alquil-C₁-C₄)amino, alquil-C₁-C₄-carbonilamino, alcoxi-C₁-C₄-carbonilamino, alcoxi-C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, haloalcoxi-C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄, alquino C₂-C₄, cicloalquil-C₃-C₆-alquilo C₁-C₄, alquilcarbonilo C₁-C₄, alcoxicarbonilo C₁-C₄ o aminocarbonilo o es NR'R'' en el que R' y R'' son, cada uno de forma independiente, un radical de la serie hidrógeno y alquilo C₁-C₄,

donde halógeno se selecciona de la serie flúor, cloro, bromo y yodo, arilo (también como parte de una unidad mayor, tal como por ejemplo arilalquilo) se selecciona de la serie fenilo, naftilo, antrilo, fenantrenilo y hetarilo (también como parte de una unidad mayor, tal como por ejemplo hetarilalquilo) se selecciona de la serie pirimidilo, oxadiazolilo,

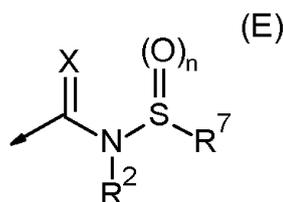
oxazolilo, pirazinilo, imidazolilo, tiazolilo y furanilo, y sales y N-óxidos de los compuestos de fórmula (I).

2. Compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 en la que

- 5 A¹ es un radical de la serie hidrógeno, flúor y cloro,
 A² es hidrógeno,
 G¹ es un radical de la serie N, C-H, C-F y C-Cl,
 G² es un radical de la serie



- 10 en los que la flecha marca el enlace al anillo adyacente,
 R¹ es hidrógeno o metilo,
 B es hidrógeno,
 G³ es el radical



- 15 en el que la flecha marca el enlace a G²,
 X es oxígeno,
 n es 2,
 R² es un radical de la serie hidrógeno, metilo, etilo, CH₂OCH₃, CH₂OCH₂CH₃, COCH₃, COCH₂CH₃, ciclopropilo, Na⁺, K⁺ y ⁺NMe₄ y
 R⁷ es un radical de la serie metilo, etilo, i-propilo, CF₃, CHF₂, CH₂F, CH₂CF₃, ciclopropilo, dimetilamino, dietilamino, fenilo y bencilo.

3. Agente caracterizado por un contenido de al menos un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 y diluyentes y/o tensioactivos habituales.

- 25 4. Procedimiento para combatir plagas de modo no terapéutico, **caracterizado porque** se deja actuar un compuesto de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 o un agente de acuerdo con la reivindicación 3 sobre las plagas y/o su entorno.

5. Uso de compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 o de agentes de acuerdo con la reivindicación 3 para combatir plagas de modo no terapéutico.