

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 990 237**

51 Int. Cl.:

C07D 317/46 (2006.01)

A01N 43/30 (2006.01)

A01P 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.09.2020** **PCT/CN2020/112749**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.03.2021** **WO21043115**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2020** **E 20860373 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2024** **EP 4026831**

54 Título: **Derivado del ácido pipérico y su uso como insecticida**

30 Prioridad:

06.09.2019 CN 201910842263

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

29.11.2024

73 Titular/es:

SHENYANG SINOCEM AGROCHEMICALS R&D CO., LTD. (50.0%)

**No.8-1 Shenliao Dong RoadTiexi District
Shenyang, Liaoning 110021, CN y
JIANGSU YANGNONG CHEMICAL CO., LTD.
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**WU, HONGFEI;
XU, JINGBO;
LIU, SHAOWU;
YU, HAIBO;
BAN, LANFENG;
XU, LIBAO;
CHENG, XUEMING;
GUO, CHUNXIAO y
SUN, NINGNING**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 990 237 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

Derivado del ácido pipérico y su uso como insecticida

5 Campo técnico

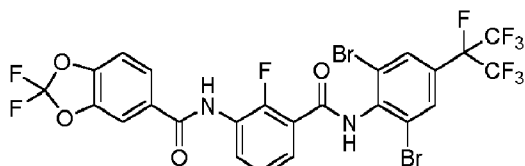
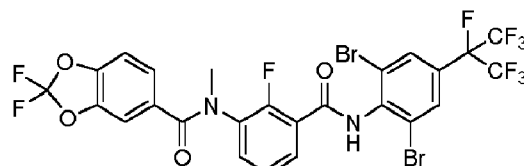
[0001] La presente invención pertenece a los campos de los insecticidas y acaricidas, y particularmente se refiere a un derivado del ácido piperonílico y a su aplicación.

10 Antecedentes

[0002] Los objetos de control correspondientes serán resistentes a los insecticidas o acaricidas que se usan durante un periodo de tiempo. Por lo tanto, es necesario desarrollar continuamente insecticidas o acaricidas y composiciones de estos con mejor actividad y dosis menores.

15

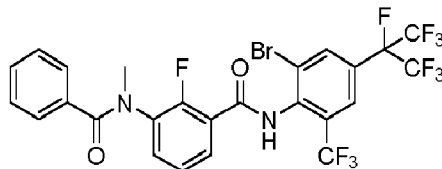
[0003] En el documento CN109206397 (WO2019/001361) se describen derivados del ácido piperonílico KC₁ (número de compuesto en la patente: compuesto I-8) y KC₂ (número de compuesto en la patente: compuesto I-51) y sus actividades insecticidas y acaricidas.

KC₁KC₂

20

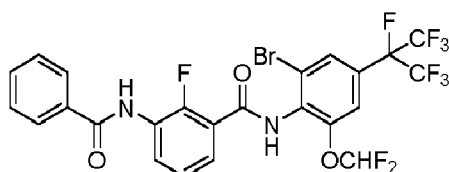
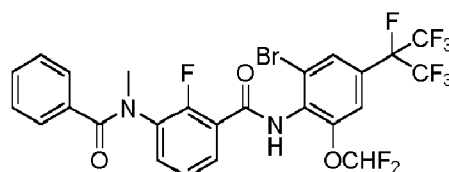
[0004] En el documento US8853440B2 se describe que un compuesto KC₃ (nombre común del plaguicida: broflanilida, número de compuesto en la patente: compuesto 3-1) muestra actividades superiores o iguales al 70 % contra *Spodoptera litura* y *Plutella xylostella* a una concentración de 1 ppm.

25

KC₃

[0005] En el documento US9839216B2 (WO2015097094) se describe que un compuesto KC₄ (número de compuesto en la patente: compuesto 31) muestra actividades superiores o iguales al 80 % contra *Plutella xylostella*, *Spodoptera littoralis*, *Tetranychus urticae* koch y *Trips tabaci* a una concentración de 200 ppm. El alcance de las reivindicaciones en la descripción de patente también incluye compuestos no listados, es decir, el compuesto MC, el KC₄ metilado.

30

KC₄

MC

35

[0006] Otros compuestos relacionados se describen en el documento WO2019/059412. Estos compuestos descritos muestran actividad insecticida o acaricida, pero el efecto insecticida no es ideal a dosis bajas. En este campo, sigue siendo necesario desarrollar activamente nuevos insecticidas con alta actividad insecticida a bajas dosis para satisfacer las necesidades de los sectores de la agricultura, la silvicultura o la salud.

40

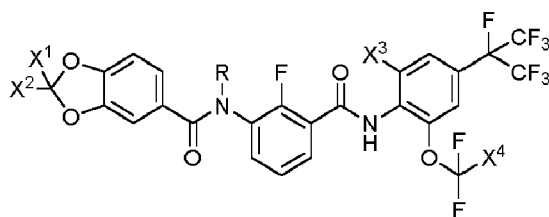
[0007] En la presente invención, el compuesto con la fórmula general I se obtiene introduciendo moléculas activas naturales de ácido piperonílico y subestructura activa de 4-heptafluoroisopropilanilina especialmente sustituida, y se obtienen resultados inesperados de actividad biológica. No se ha dado a conocer el derivado del ácido piperonílico mostrado en la presente invención ni las actividades insecticida y acaricida.

Resumen

[0008] Teniendo en cuenta los defectos de la técnica anterior, el objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo derivado del ácido piperonílico y su aplicación como insecticida y acaricida. El compuesto puede tener buenos efectos insecticidas y acaricidas a dosis bajas.

[0009] Para lograr el propósito anterior, la presente invención adopta la siguiente solución técnica:

[0010] Un derivado del ácido piperonílico se muestra en la fórmula general I:



I

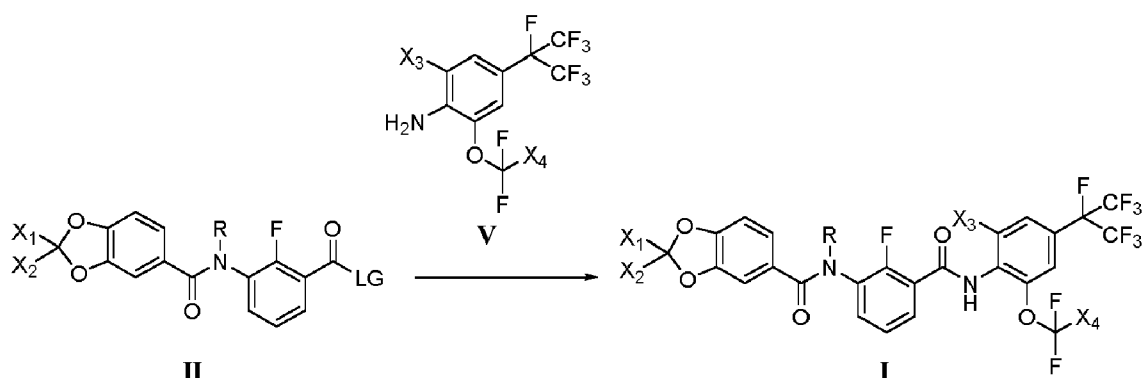
[0011] En donde:

- X¹ se selecciona de entre los halógenos;
 X² se selecciona de entre H o los halógenos;
 X³ se selecciona de entre los halógenos o haloalquilo C₁-C₃;
 X⁴ se selecciona de entre H o los halógenos;
 R se selecciona de entre H, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₆ alquilo C₁-C₆ o alquiltio C₁-C₆ alquilo C₁-C₆.
 Un compuesto preferido en la presente invención es: en la fórmula general I
 X¹ se selecciona de entre F, Cl o Br;
 X² se selecciona de entre H, F, Cl o Br;
 X³ se selecciona de entre F, Cl, Br, I o halometilo;
 X⁴ se selecciona de entre H, F, Cl o Br;
 R se selecciona de entre H, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₆ alquilo C₁-C₆ o alquiltio C₁-C₆ alquilo C₁-C₆.
 Otro compuesto preferido en la presente invención es: en la fórmula general I
 X¹ se selecciona de F;
 X² se selecciona de entre H o F.
 X³ se selecciona de entre F, Cl, Br, I o halometilo;
 X⁴ se selecciona de entre H, F, Cl o Br;
 R se selecciona de entre H, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₆ alquilo C₁-C₆ o alquiltio C₁-C₆ alquilo C₁-C₆.
 Otro compuesto preferido en la presente invención es: en la fórmula I
 X¹ se selecciona de F;
 X² se selecciona de entre H o F.
 X³ se selecciona de entre F, Cl, Br, I o halometilo;
 X⁴ se selecciona de entre H o F.
 R se selecciona de entre H, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₆ alquilo C₁-C₆ o alquiltio C₁-C₆ alquilo C₁-C₆.
 Otro compuesto preferido en la presente invención es: en la fórmula general I
 X¹ se selecciona de F;
 X² se selecciona de entre H o F.
 X³ se selecciona de entre F, Cl, Br, I o halometilo;
 X⁴ se selecciona de entre H o F.
 R se selecciona de entre H, alquilo C₁-C₆ o metiltiopropilo.

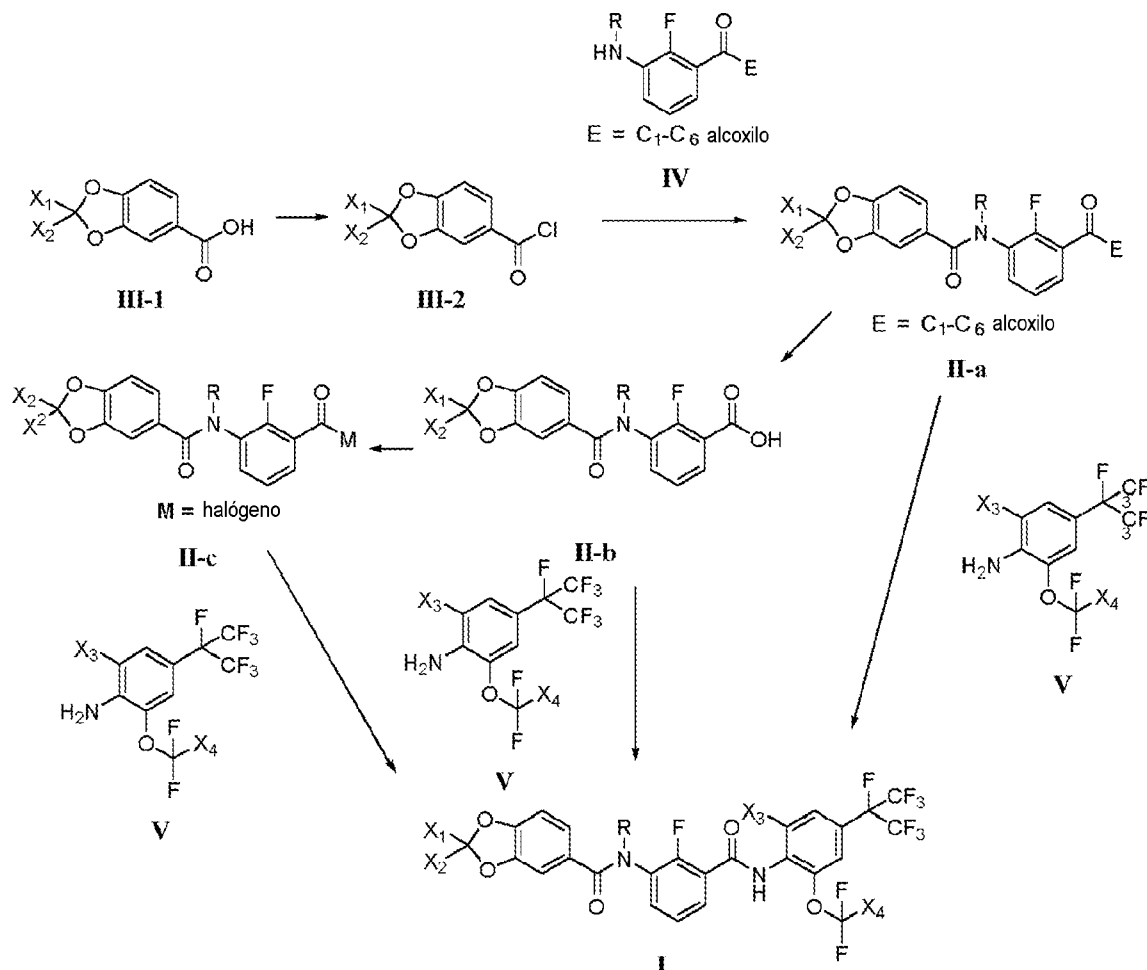
[0012] El compuesto con la fórmula I de la presente invención puede prepararse mediante los métodos del documento CN109206397. A menos que se indique lo contrario, las definiciones de los grupos de la fórmula son las mismas que las anteriores.

Método I

[0013]



[0014] En la fórmula, LG en el compuesto con la fórmula general II es un grupo saliente tal como E (alcoxilo C₁-C₆) en la fórmula general II-a, OH en la fórmula general II-b o M (halógeno) en la fórmula general II-c de la siguiente fórmula. Un método de síntesis específico es el siguiente:



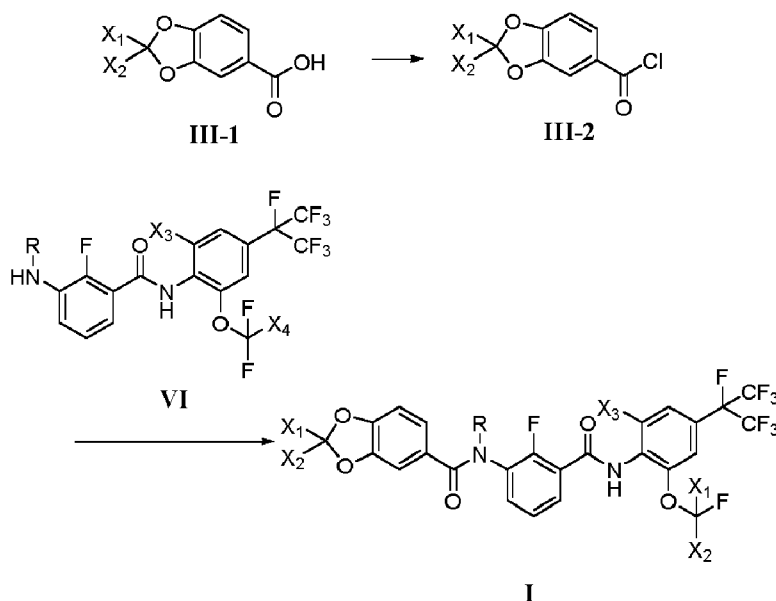
[0015] El compuesto con la fórmula general III-1 se somete a acil cloración con un reactivo de cloruro de acilo apropiado (tal como cloruro de oxalilo y cloruro de tionilo) para preparar cloruro de acilo III-2, y el compuesto (anilina sustituida) con la fórmula general IV se convierte en el compuesto con la fórmula general II-a mediante acilación con cloruro de acilo III-2. El compuesto (benzoato sustituido) con la fórmula general II-a se hidroliza para obtener el compuesto (ácido benzoico sustituido) con la fórmula general II-b. El compuesto (ácido benzoico sustituido) con la fórmula general II-b es acil halogenado con un reactivo de haluro de acilo apropiado (tal como cloruro de oxalilo, cloruro de tionilo, tribromuro de fósforo y oxibromuro de fósforo) para preparar el compuesto (haluro de benzoilo sustituido) con la fórmula general II-c, y el compuesto (anilina sustituida) con la fórmula general V se convierte en el compuesto con la fórmula general I mediante acilación con haluro de acilo del compuesto con la fórmula general II-c.

[0016] Alternativamente, el compuesto con la fórmula general II-a se convierte en el compuesto con la fórmula general I mediante reacción de amonólisis con el compuesto con la fórmula general V

5 [0017] Alternativamente, el compuesto con la fórmula general II-b se convierte en el compuesto con la fórmula general I mediante reacción de condensación con el compuesto con la fórmula general V.

Método II

10 [0018]



15 [0019] El compuesto con la fórmula general III-1 se somete a acil cloración con un reactivo de cloruro de acilo apropiado (tal como cloruro de oxalilo y cloruro de tionilo) para preparar cloruro de acilo III-2, y el compuesto (anilina sustituida) con la fórmula general IV se convierte en el compuesto con la fórmula general I mediante acilación con cloruro de acilo III-2.

20 [0020] En las definiciones de los compuestos de las fórmulas generales proporcionadas anteriormente, los términos usados en la colección generalmente representan los siguientes sustituyentes:
Halógeno: F, Cl, Br o I.

[0021] Alquilo: alquilo lineal, ramificado o cíclico, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o ciclopropilo.

25 [0022] Alquenilo: alquenilo lineal, ramificado o cíclico, tal como vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo y diferentes isómeros de butenilo, pentenilo y hexenilo. El alquenilo también comprende polienos, tales como 1,2-propadienilo y 2,4-hexadienilo.

30 [0023] Haloalquilo: alquilo lineal, ramificado o cíclico en el que los átomos de hidrógeno pueden estar parcial o totalmente reemplazados por los halógenos, tales como clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, pentafluoroetilo o heptafluoroisopropilo.

[0024] Alcoxilo: alcoxilo lineal, ramificado o cíclico, tal como metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, ciclopropiloxilo o n-butoxilo.

35 [0025] Alquiltio: alquiltio lineal, ramificado o cíclico, tal como metiltio, etiltio, n-propiltio, isopropiltio, ciclopropiltio o n-butiltio.

40 [0026] Las fuentes de materias primas y de intermedios implicados en el procedimiento de preparación anterior son las siguientes:

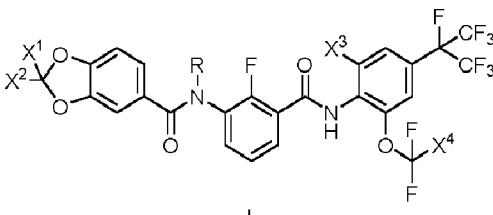
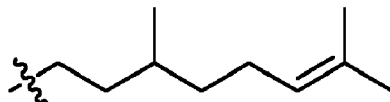
El intermedio IV, el intermedio V y el intermedio VI pueden prepararse de acuerdo con los métodos de los documentos US8853440B2 y US9839216B2.

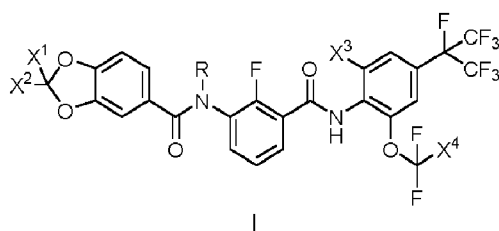
45 [0027] El Intermedio III-1, el reactivo de haluro de acilo y otras materias primas y reactivos convencionales están generalmente disponibles en el mercado o se pueden preparar de acuerdo con un método convencional.

[0028] En los compuestos de la presente invención, el compuesto con la fórmula general I es un compuesto estructural de quiralidad debido a la diferencia entre X^1 y X^2 . En este caso, los compuestos pueden existir en forma de un isómero de quiralidad simple o una mezcla de dos isómeros de quiralidad. El compuesto mostrado en la fórmula general I según la presente invención no está limitado por la forma existente de las estructuras de isómeros anteriores.

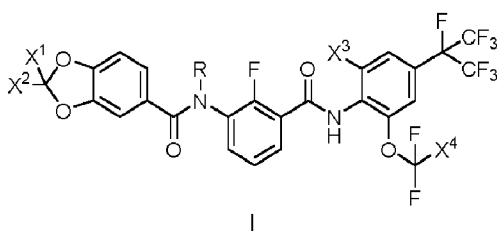
[0029] Los compuestos específicos enumerados en la Tabla 1 pueden usarse para ilustrar la presente invención, pero no para limitar la presente invención.

Tabla 1

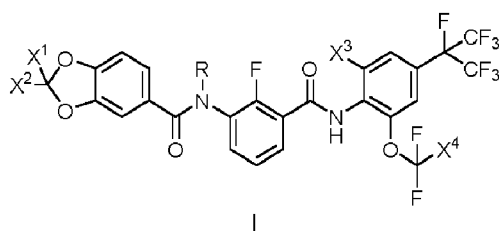
 I					
N.º	X^1	X^2	X^3	X^4	R
I-1	F	F	I	H	H
I-2	F	F	I	H	-CH ₃
I-3	F	F	I	H	-CH ₂ CH ₃
I-4	F	F	I	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-5	F	F	I	H	-CH(CH ₃) ₂
I-6	F	F	I	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-7	F	F	I	H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-8	F	F	I	H	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-9	F	F	I	H	-C(CH ₃) ₃
I-10	F	F	I	H	
I-11	F	F	I	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-12	F	F	I	H	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-13	F	F	I	H	-CH ₂ CF ₃
I-14	F	F	I	H	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-15	F	F	I	H	
I-16	F	F	I	H	
I-17	F	F	I	H	
I-18	F	F	I	H	



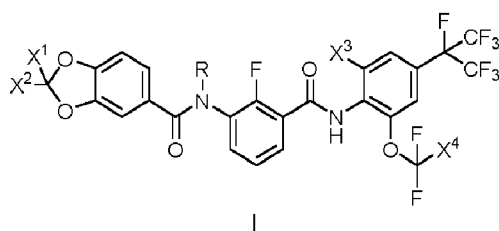
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-19	F	F	I	H	
I-20	F	F	I	H	
I-21	F	F	I	F	H
I-22	F	F	I	F	-CH ₃
I-23	F	F	I	F	-CH ₂ CH ₃
I-24	F	F	I	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-25	F	F	I	F	-CH(CH ₃) ₂
I-26	F	F	I	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-27	F	F	I	F	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-28	F	F	I	F	-CH(CH ₃) (CH ₂ CH ₃)
I-29	F	F	I	F	-C(CH ₃) ₃
I-30	F	F	I	F	
I-31	F	F	I	F	- CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-32	F	F	I	F	- CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-33	F	F	I	F	-CH ₂ CF ₃
I-34	F	F	I	F	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-35	F	F	I	F	
I-36	F	F	I	F	
I-37	F	F	I	F	



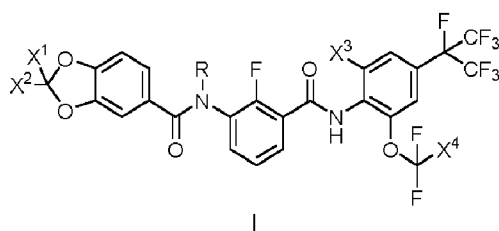
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-38	F	F	I	F	
I-39	F	F	I	F	
I-40	F	F	I	F	
I-41	F	F	Br	H	H
I-42	F	F	Br	H	-CH ₃
I-43	F	F	Br	H	-CH ₂ CH ₃
I-44	F	F	Br	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-45	F	F	Br	H	-CH(CH ₃) ₂
I-46	F	F	Br	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-47	F	F	Br	H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-48	F	F	Br	H	-CH(CH ₃) (CH ₂ CH ₃)
I-49	F	F	Br	H	-C(CH ₃) ₃
I-50	F	F	Br	H	
I-51	F	F	Br	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-52	F	F	Br	H	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-53	F	F	Br	H	-CH ₂ CF ₃
I-54	F	F	Br	H	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-55	F	F	Br	H	
I-56	F	F	Br	H	
I-57	F	F	Br	H	



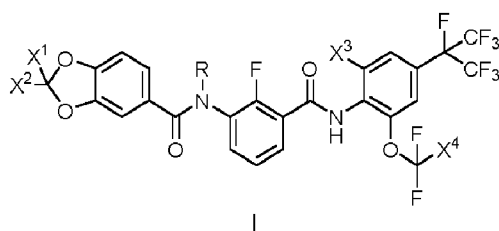
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-58	F	F	Br	H	
I-59	F	F	Br	H	
I-60	F	F	Br	H	
I-61	F	F	Br	F	H
I-62	F	F	Br	F	-CH ₃
I-63	F	F	Br	F	-CH ₂ CH ₃
I-64	F	F	Br	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-65	F	F	Br	F	-CH(CH ₃) ₂
I-66	F	F	Br	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-67	F	F	Br	F	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-68	F	F	Br	F	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-69	F	F	Br	F	-C(CH ₃) ₃
I-70	F	F	Br	F	
I-71	F	F	Br	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-72	F	F	Br	F	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-73	F	F	Br	F	-CH ₂ CF ₃
I-74	F	F	Br	F	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-75	F	F	Br	F	
I-76	F	F	Br	F	
I-77	F	F	Br	F	



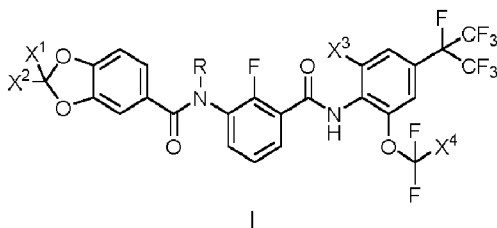
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-78	F	F	Br	F	
I-79	F	F	Br	F	
I-80	F	F	Br	F	
I-81	F	F	Cl	H	H
I-82	F	F	Cl	H	-CH ₃
I-83	F	F	Cl	H	-CH ₂ CH ₃
I-84	F	F	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-85	F	F	Cl	H	-CH(CH ₃) ₂
I-86	F	F	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-87	F	F	Cl	H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-88	F	F	Cl	H	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-89	F	F	Cl	H	-C(CH ₃) ₃
I-90	F	F	Cl	H	
I-91	F	F	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-92	F	F	Cl	H	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-93	F	F	Cl	H	-CH ₂ CF ₃
I-94	F	F	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-95	F	F	Cl	H	
I-96	F	F	Cl	H	



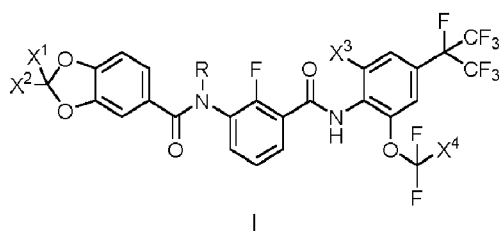
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-97	F	F	Cl	H	
I-98	F	F	Cl	H	
I-99	F	F	Cl	H	
I-100	F	F	Cl	H	
I-101	F	F	Cl	F	H
I-102	F	F	Cl	F	-CH ₃
I-103	F	F	Cl	F	-CH ₂ CH ₃
I-104	F	F	Cl	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-105	F	F	Cl	F	-CH(CH ₃) ₂
I-106	F	F	Cl	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-107	F	F	Cl	F	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-108	F	F	Cl	F	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-109	F	F	Cl	F	-C(CH ₃) ₃
I-110	F	F	Cl	F	
I-111	F	F	Cl	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-112	F	F	Cl	F	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-113	F	F	Cl	F	-CH ₂ CF ₃
I-114	F	F	Cl	F	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-115	F	F	Cl	F	
I-116	F	F	Cl	F	



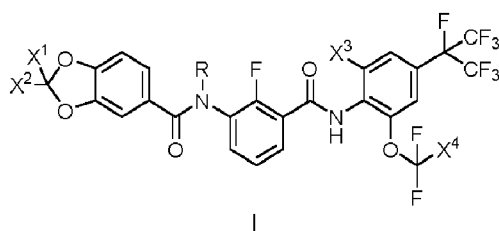
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-117	F	F	Cl	F	
I-118	F	F	Cl	F	
I-119	F	F	Cl	F	
I-120	F	F	Cl	F	
I-121	F	F	CF ₃	H	H
I-122	F	F	CF ₃	H	-CH ₃
I-123	F	F	CF ₃	H	-CH ₂ CH ₃
I-124	F	F	CF ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-125	F	F	CF ₃	H	-CH(CH ₃) ₂
I-126	F	F	CF ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-127	F	F	CF ₃	H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-128	F	F	CF ₃	H	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-129	F	F	CF ₃	H	-C(CH ₃) ₃
I-130	F	F	CF ₃	H	
I-131	F	F	CF ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-132	F	F	CF ₃	H	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-133	F	F	CF ₃	H	-CH ₂ CF ₃
I-134	F	F	CF ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-135	F	F	CF ₃	H	
I-136	F	F	CF ₃	H	



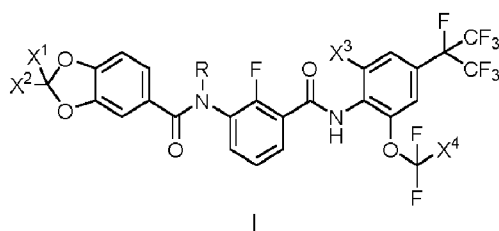
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-137	F	F	CF ₃	H	
I-138	F	F	CF ₃	H	
I-139	F	F	CF ₃	H	
I-140	F	F	CF ₃	H	
I-141	F	F	CF ₃	F	H
I-142	F	F	CF ₃	F	-CH ₃
I-143	F	F	CF ₃	F	-CH ₂ CH ₃
I-144	F	F	CF ₃	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-145	F	F	CF ₃	F	-CH(CH ₃) ₂
I-146	F	F	CF ₃	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-147	F	F	CF ₃	F	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-148	F	F	CF ₃	F	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-149	F	F	CF ₃	F	-C(CH ₃) ₃
I-150	F	F	CF ₃	F	
I-151	F	F	CF ₃	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-152	F	F	CF ₃	F	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-153	F	F	CF ₃	F	-CH ₂ CF ₃
I-154	F	F	CF ₃	F	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-155	F	F	CF ₃	F	
I-156	F	F	CF ₃	F	



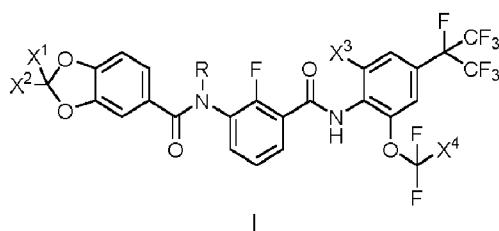
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-157	F	F	CF ₃	F	
I-158	F	F	CF ₃	F	
I-159	F	F	CF ₃	F	
I-160	F	F	CF ₃	F	
I-161	Cl	Cl	I	H	H
I-162	Cl	Cl	I	H	-CH ₃
I-163	Cl	Cl	I	H	-CH ₂ CH ₃
I-164	Cl	Cl	I	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-165	Cl	Cl	I	H	-CH(CH ₃) ₂
I-166	Cl	Cl	I	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-167	Cl	Cl	I	H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-168	Cl	Cl	I	H	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-169	Cl	Cl	I	H	-C(CH ₃) ₃
I-170	Cl	Cl	I	H	
I-171	Cl	Cl	I	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-172	Cl	Cl	I	H	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-173	Cl	Cl	I	H	-CH ₂ CF ₃
I-174	Cl	Cl	I	H	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-175	Cl	Cl	I	H	
I-176	Cl	Cl	I	H	



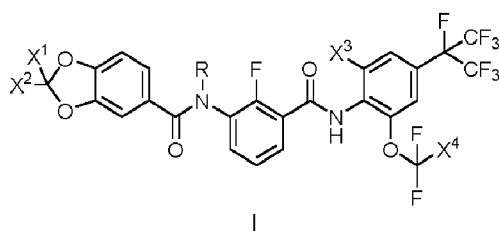
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-177	Cl	Cl	I	H	
I-178	Cl	Cl	I	H	
I-179	Cl	Cl	I	H	
I-180	Cl	Cl	I	H	
I-181	Cl	Cl	I	F	H
I-182	Cl	Cl	I	F	-CH ₃
I-183	Cl	Cl	I	F	-CH ₂ CH ₃
I-184	Cl	Cl	I	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-185	Cl	Cl	I	F	-CH(CH ₃) ₂
I-186	Cl	Cl	I	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-187	Cl	Cl	I	F	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-188	Cl	Cl	I	F	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-189	Cl	Cl	I	F	-C(CH ₃) ₃
I-190	Cl	Cl	I	F	
I-191	Cl	Cl	I	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-192	Cl	Cl	I	F	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-193	Cl	Cl	I	F	-CH ₂ CF ₃
I-194	Cl	Cl	I	F	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-195	Cl	Cl	I	F	



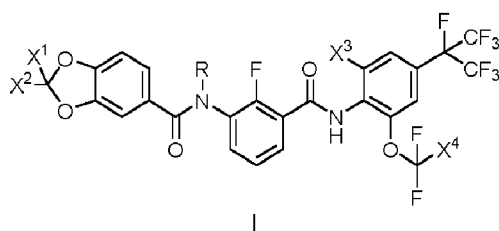
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-196	Cl	Cl	I	F	
I-197	Cl	Cl	I	F	
I-198	Cl	Cl	I	F	
I-199	Cl	Cl	I	F	
I-200	Cl	Cl	I	F	
I-201	Cl	Cl	Br	H	H
I-202	Cl	Cl	Br	H	-CH ₃
I-203	Cl	Cl	Br	H	-CH ₂ CH ₃
I-204	Cl	Cl	Br	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-205	Cl	Cl	Br	H	-CH(CH ₃) ₂
I-206	Cl	Cl	Br	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-207	Cl	Cl	Br	H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-208	Cl	Cl	Br	H	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-209	Cl	Cl	Br	H	-C(CH ₃) ₃
I-210	Cl	Cl	Br	H	
I-211	Cl	Cl	Br	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-212	Cl	Cl	Br	H	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-213	Cl	Cl	Br	H	-CH ₂ CF ₃
I-214	Cl	Cl	Br	H	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-215	Cl	Cl	Br	H	



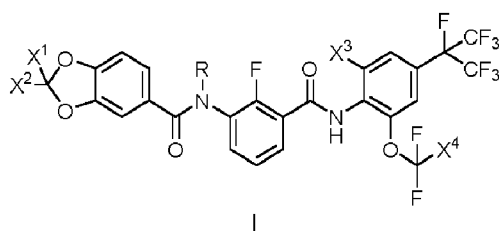
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-216	Cl	Cl	Br	H	
I-217	Cl	Cl	Br	H	
I-218	Cl	Cl	Br	H	
I-219	Cl	Cl	Br	H	
I-220	Cl	Cl	Br	H	
I-221	Cl	Cl	Br	F	H
I-222	Cl	Cl	Br	F	-CH ₃
I-223	Cl	Cl	Br	F	-CH ₂ CH ₃
I-224	Cl	Cl	Br	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-225	Cl	Cl	Br	F	-CH(CH ₃) ₂
I-226	Cl	Cl	Br	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-227	Cl	Cl	Br	F	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-228	Cl	Cl	Br	F	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-229	Cl	Cl	Br	F	-C(CH ₃) ₃
I-230	Cl	Cl	Br	F	
I-231	Cl	Cl	Br	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-232	Cl	Cl	Br	F	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-233	Cl	Cl	Br	F	-CH ₂ CF ₃
I-234	Cl	Cl	Br	F	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-235	Cl	Cl	Br	F	



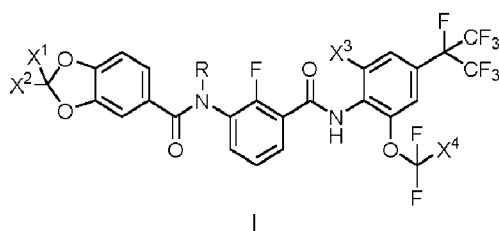
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-236	Cl	Cl	Br	F	
I-237	Cl	Cl	Br	F	
I-238	Cl	Cl	Br	F	
I-239	Cl	Cl	Br	F	
I-240	Cl	Cl	Br	F	
I-241	Cl	Cl	Cl	H	H
I-242	Cl	Cl	Cl	H	-CH ₃
I-243	Cl	Cl	Cl	H	-CH ₂ CH ₃
I-244	Cl	Cl	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-245	Cl	Cl	Cl	H	-CH(CH ₃) ₂
I-246	Cl	Cl	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-247	Cl	Cl	Cl	H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-248	Cl	Cl	Cl	H	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-249	Cl	Cl	Cl	H	-C(CH ₃) ₃
I-250	Cl	Cl	Cl	H	
I-251	Cl	Cl	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-252	Cl	Cl	Cl	H	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-253	Cl	Cl	Cl	H	-CH ₂ CF ₃
I-254	Cl	Cl	Cl	H	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-255	Cl	Cl	Cl	H	



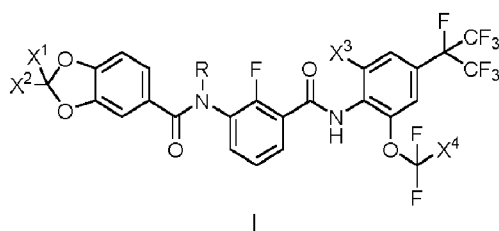
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-256	Cl	Cl	Cl	H	
I-257	Cl	Cl	Cl	H	
I-258	Cl	Cl	Cl	H	
I-259	Cl	Cl	Cl	H	
I-260	Cl	Cl	Cl	H	
I-261	Cl	Cl	Cl	F	H
I-262	Cl	Cl	Cl	F	-CH ₃
I-263	Cl	Cl	Cl	F	-CH ₂ CH ₃
I-264	Cl	Cl	Cl	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-265	Cl	Cl	Cl	F	-CH(CH ₃) ₂
I-266	Cl	Cl	Cl	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-267	Cl	Cl	Cl	F	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-268	Cl	Cl	Cl	F	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-269	Cl	Cl	Cl	F	-C(CH ₃) ₃
I-270	Cl	Cl	Cl	F	
I-271	Cl	Cl	Cl	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-272	Cl	Cl	Cl	F	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-273	Cl	Cl	Cl	F	-CH ₂ CF ₃
I-274	Cl	Cl	Cl	F	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-275	Cl	Cl	Cl	F	



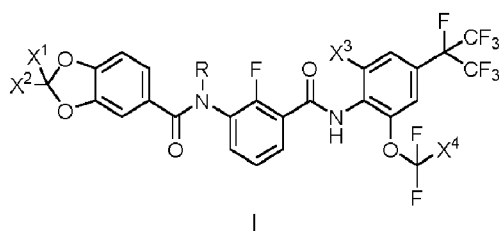
N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-276	Cl	Cl	Cl	F	
I-277	Cl	Cl	Cl	F	
I-278	Cl	Cl	Cl	F	
I-279	Cl	Cl	Cl	F	
I-280	Cl	Cl	Cl	F	
I-281	Cl	Cl	CF ₃	H	H
I-282	Cl	Cl	CF ₃	H	-CH ₃
I-283	Cl	Cl	CF ₃	H	-CH ₂ CH ₃
I-284	Cl	Cl	CF ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-285	Cl	Cl	CF ₃	H	-CH(CH ₃) ₂
I-286	Cl	Cl	CF ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-287	Cl	Cl	CF ₃	H	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-288	Cl	Cl	CF ₃	H	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-289	Cl	Cl	CF ₃	H	-C(CH ₃) ₃
I-290	Cl	Cl	CF ₃	H	
I-291	Cl	Cl	CF ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-292	Cl	Cl	CF ₃	H	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-293	Cl	Cl	CF ₃	H	-CH ₂ CF ₃
I-294	Cl	Cl	CF ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-295	Cl	Cl	CF ₃	H	



N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-296	Cl	Cl	CF ₃	H	
I-297	Cl	Cl	CF ₃	H	
I-298	Cl	Cl	CF ₃	H	
I-299	Cl	Cl	CF ₃	H	
I-300	Cl	Cl	CF ₃	H	
I-301	Cl	Cl	CF ₃	F	H
I-302	Cl	Cl	CF ₃	F	-CH ₃
I-303	Cl	Cl	CF ₃	F	-CH ₂ CH ₃
I-304	Cl	Cl	CF ₃	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-305	Cl	Cl	CF ₃	F	-CH(CH ₃) ₂
I-306	Cl	Cl	CF ₃	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-307	Cl	Cl	CF ₃	F	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂
I-308	Cl	Cl	CF ₃	F	-CH(CH ₃)(CH ₂ CH ₃)
I-309	Cl	Cl	CF ₃	F	-C(CH ₃) ₃
I-310	Cl	Cl	CF ₃	F	
I-311	Cl	Cl	CF ₃	F	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
I-312	Cl	Cl	CF ₃	F	-CH ₂ C(CH ₃) ₃
I-313	Cl	Cl	CF ₃	F	-CH ₂ CF ₃
I-314	Cl	Cl	CF ₃	F	-CH ₂ CH ₂ CF ₃
I-315	Cl	Cl	CF ₃	F	



N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-316	Cl	Cl	CF ₃	F	
I-317	Cl	Cl	CF ₃	F	
I-318	Cl	Cl	CF ₃	F	
I-319	Cl	Cl	CF ₃	F	
I-320	Cl	Cl	CF ₃	F	
I-321	F	H	Br	H	H
I-322	F	H	Br	H	-CH ₃
I-323	F	H	Br	H	-CH ₂ CH ₃
I-324	F	H	Br	F	H
I-325	F	H	Br	F	-CH ₃
I-326	F	H	Br	F	-CH ₂ CH ₃
I-327	F	H	Cl	H	H
I-328	F	H	Cl	H	-CH ₃
I-329	F	H	Cl	F	H
I-330	F	H	Cl	F	-CH ₃
I-331	F	H	F	H	H
I-332	F	H	F	F	H
I-333	F	H	I	H	H
I-334	F	H	I	H	-CH ₃
I-335	F	H	I	F	H
I-336	F	H	I	F	-CH ₃
I-337	Br	Br	Br	H	H
I-338	Br	Br	Br	H	-CH ₃



N.º	X ¹	X ²	X ³	X ⁴	R
I-339	Br	Br	Br	H	-CH ₂ CH ₃
I-340	Br	Br	Br	F	H
I-341	Br	Br	Br	F	-CH ₃
I-342	Br	Br	Br	F	-CH ₂ CH ₃
I-343	Br	Br	Cl	H	H
I-344	Br	Br	Cl	H	-CH ₃
I-345	Br	Br	Cl	F	H
I-346	Br	Br	Cl	F	-CH ₃
I-347	Br	Br	F	H	H
I-348	Br	Br	F	F	H
I-349	Br	Br	I	H	H
I-350	Br	Br	I	H	-CH ₃
I-351	Br	Br	I	F	H
I-352	Br	Br	I	F	-CH ₃
I-353	I	I	Br	H	H
I-354	I	I	Br	H	-CH ₃
I-355	I	I	Br	H	-CH ₂ CH ₃
I-356	I	I	Br	F	H
I-357	I	I	Br	F	-CH ₃
I-358	I	I	Br	F	-CH ₂ CH ₃
I-359	I	I	Cl	H	H
I-360	I	I	Cl	H	-CH ₃
I-361	I	I	Cl	F	H
I-362	I	I	Cl	F	-CH ₃
I-363	I	I	F	H	H
I-364	I	I	F	F	H
I-365	I	I	I	H	H
I-366	I	I	I	H	-CH ₃
I-367	I	I	I	F	H
I-368	I	I	I	F	-CH ₃

[0030] Las propiedades de RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃, ppm) y fisicoquímicas de algunos compuestos son como sigue:

Compuesto	Datos nucleares magnéticos	Propiedad física
I-1	8,60 (t, 1H), 8,04-7,98 (m, 3H), 7,87 (t, 1H), 7,70-7,68 (m, 2H), 7,53 (s, 1H), 7,39 (t, 1H), 7,22 (d, 1H), 6,58 (t, 1H),	Sólido blanco
I-2	8,03 (t, 1H), 7,99 (d, 1H), 7,91 (d, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,45 (t, 1H), 7,31 (t, 1H), 7,21 (s, 1H), 7,04 (s, br, 1H), 6,89 (d, br, 1H), 6,52 (t, 1H), 3,49 (s, 3H),	Sólido blanco
I-41	8,60 (t, 1H), 8,07-8,03 (m, 2H), 7,86 (t, 1H), 7,81 (s, 1H), 7,69-7,68 (m, 2H), 7,52 (s, 1H), 7,38 (t, 1H), 7,21 (d, 1H), 6,61 (t, 1H),	Sólido blanco
I-42	8,03 (t, 1H), 7,96 (d, 1H), 7,80 (d, 1H), 7,50 (s, 1H), 7,43 (t, 1H), 7,31 (t, 1H), 7,20 (s, 1H), 7,05 (s, br, 1H), 6,89 (d, br, 1H), 6,55 (t, 1H), 3,48 (s, 3H),	Sólido blanco
I-43	8,03 (t, 1H), 7,94 (d, 1H), 7,79 (d, 1H), 7,49 (s, 1H), 7,44 (t, 1H), 7,32 (t, 1H), 7,19 (s, 1H), 7,03 (s, br, 1H), 6,87 (s, br, 1H), 6,55 (t, 1H), 3,99-3,93 (m, br, 2H), 1,27 (t, 3H),	Sólido blanco
I-44	8,02 (t, 1H), 7,94 (d, 1H), 7,79 (d, 1H), 7,49 (s, 1H), 7,45 (t, 1H), 7,32 (t, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,01 (s, br, 1H), 6,87 (d, br, 1H), 6,55 (t, 1H), 3,84 (s, br, 2H), 1,68 (s, br, 1H), 0,98 (s, br, 3H),	Sólido amarillo claro
I-46	8,03 (t, 1H), 7,94 (d, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,49 (s, 1H), 7,46 (t, 1H), 7,32 (t, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,01 (s, br, 1H), 6,86 (s, br, 1H), 6,55 (t, 1H), 3,88 (t, br, 2H), 1,65-1,62 (m, br, 2H), 1,41-1,38 (m, br, 2H), 0,95 (t, 3H),	Sólido amarillo claro
I-47	8,01 (t, 1H), 7,89 (s, br, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,49 (s, br, 2H), 7,32 (t, 1H), 7,17 (s, 1H), 6,98 (s, br, 1H), 6,85 (s, br, 1H), 6,54 (t, 1H), 3,84-3,73 (m, br, 2H), 1,94 (s, br, 1H), 1,00 (s, br, 6H),	Sólido amarillo claro
I-50	8,04 (t, 1H), 7,95 (d, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,52-7,49 (m, 2H), 7,32 (t, 1H), 7,20 (s, 1H), 7,05 (s, br, 1H), 6,87 (s, br, 1H), 6,55 (t, 1H), 3,84-3,73 (m, br, 2H), 1,09 (s, br, 1H), 0,50 (s, br, 2H), 0,14-0,19 (m, br, 2H),	Sólido blanco
I-57	8,03 (s, br, 1H), 7,92 (s, br, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,49 (s, 1H), 7,45 (s, br, 1H), 7,32 (s, br, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,00 (s, br, 1H), 6,85 (s, br, 1H), 6,55 (t, 1H), 5,06 (s, br, 1H), 3,90 (s, br, 2H), 1,99-1,93 (m, 2H), 1,69-1,19 (m, 11H), 0,94 (s, br, 3H),	Sólido amarillo claro
I-60	8,03 (t, 1H), 7,92 (d, 1H), 7,79 (d, 1H), 7,52-7,49 (m, 2H), 7,33 (t, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,01 (s, br, 1H), 6,86 (s, br, 1H), 6,55 (t, 1H), 3,97 (s, br, 2H), 2,57 (s, br, 2H), 2,08 (s, 3H), 1,97 (s, br, 2H),	Sólido amarillo claro
I-62	8,04 (t, 1H), 7,94 (d, br, 1H), 7,87 (s, 1H), 7,56 (s, 1H), 7,46 (t, 1H), 7,32 (t, 1H), 7,20 (s, 1H), 7,03 (s, br, 1H), 6,88 (d, br, 1H), 3,49 (s, 3H),	Sólido blanco
I-81	8,60 (t, 1H), 8,06-8,01 (m, 2H), 7,87 (t, 1H), 7,69-7,68 (m, 2H), 7,65 (s, 1H), 7,48 (s, 1H), 7,39 (t, 1H), 7,22 (d, 1H), 6,62 (t, 1H),	Sólido blanco
I-82	8,02 (t, 1H), 7,98 (d, 1H), 7,64 (s, 1H), 7,45 (s, 1H), 7,42 (t, 1H), 7,30 (t, 1H), 7,20 (s, 1H), 7,05 (s, br, 1H), 6,90 (d, br, 1H), 6,56 (t, 1H), 3,48 (s, 3H),	Sólido blanco
I-121	8,60 (t, 1H), 8,14 (d, 1H), 8,03 (s, br, 1H), 7,85-7,83 (m, 2H), 7,78 (s, 1H), 7,69-7,68 (m, 2H), 7,38 (t, 1H), 7,22 (d, 1H), 6,62 (t, 1H),	Sólido blanco
I-122	8,05-8,00 (m, 2H), 7,82 (s, 1H), 7,75 (s, 1H), 7,47 (t, 1H), 7,32 (t, 1H), 7,20 (s, 1H), 7,01 (s, br, 1H), 6,87 (d, br, 1H), 6,56 (t, 1H), 3,49 (s, 3H).	Sólido blanco

[0031] En las moléculas orgánicas, debido a la diferencia en la electronegatividad, el volumen o la configuración espacial de los sustituyentes, la molécula entera puede tener una gran diferencia en las propiedades de transporte o unión a los receptores de organismos tales como insectos y plantas, y también puede mostrar una gran diferencia en la actividad biológica. Las propiedades de transporte y la idoneidad para la unión a los receptores de la molécula son impredecibles y se pueden conocer mediante mucho trabajo creativo.

[0032] En comparación con los compuestos KC₁, KC₂, KC₃, KC₄ y MC, el derivado del ácido piperonílico (el compuesto con la fórmula general I) de la presente invención muestra una actividad insecticida inesperadamente alta y una actividad acaricida alta, y puede controlar las siguientes plagas: plagas de lepidópteros tales como el gusano cogollero, el gusano cogollero de la remolacha y la polilla de la col; plagas de homópteros tales como el pulgón verde del duraznero, los cicadélidos y los fulgoromorfos; plagas de hemípteros tales como la chinche del maíz, el pulgón del tomate y la chinche del arroz; plagas de tisanópteros como el trips occidental de las flores, el

trips de la cebolla, el trips de la alfalfa y el trips de la soja; plagas de coleópteros como el escarabajo de la patata y los elatéridos; plagas de dípteros como moscas y mosquitos; plagas de himenópteros como abejas y hormigas. El derivado del ácido piperonílico puede controlar los siguientes ácaros: *tetranychidae* (*tetranychus urticae* koch, *tetranychus cinnabarinus*, *panonychus ulmi* y *panonychus citri*), *eriphyidae* y *tarsonemidae*. Por tanto, la presente invención también comprende una finalidad del compuesto con la fórmula general I para controlar plagas y ácaros en los campos de la agricultura, la silvicultura y la sanidad.

[0033] La presente invención también comprende una composición insecticida y acaricida que comprende el compuesto mostrado en la fórmula general I anterior y un vehículo aceptable en el campo de la agricultura, la silvicultura o la sanidad. El compuesto mostrado en la fórmula general I se toma como un componente activo, y el contenido en porcentaje en peso del componente activo en la composición es del 1-99 %. La composición puede incluir el compuesto mostrado en la fórmula general I anterior en la forma existente de las estructuras de isómeros.

[0034] La composición puede usarse en forma de polvo seco, polvo humectable, un concentrado emulsionable, una microemulsión, una pasta, un gránulo, una disolución, un agente de suspensión, etc., y la selección del tipo de la composición depende de la aplicación específica.

[0035] La composición se prepara de manera conocida, por ejemplo, diluyendo o disolviendo la sustancia activa con un medio disolvente y/o un diluyente sólido, opcionalmente en presencia de un tensioactivo.

[0036] Un diluyente o vehículo sólido disponible puede ser sílice, caolín, bentonita, talco, diatomita, dolomita, carbonato cálcico, magnesita, creta, arcilla, silicato sintético, atapulgita, sepiolita, etc.

[0037] Además del agua, otros diluyentes líquidos disponibles son los disolventes orgánicos aromáticos (mezcla de xileno o alquilbenceno, clorobenceno, etc.), las parafinas (fracciones de petróleo), los alcoholes (metanol, propanol, butanol, octanol y glicerina), los ésteres (acetato de etilo y acetato de isobutilo), las cetonas (ciclohexanona, acetona, acetofenona, isoforona y etilamiloctona) y las amidas (N,N-dimetilformamida y N-metilpirrolidona).

[0038] Como tensioactivos disponibles están el sulfonato de alquilo, el sulfonato de alquilarilo, el etoxilato de alquilfenol, el éster de ácido graso de polioxietilensorbitán y el lignosulfonato.

[0039] La composición también puede comprender aditivos especiales para fines específicos tales como aglutinantes, por ejemplo, goma arábiga, alcohol polivinílico y polivinilpirrolidona.

[0040] La concentración del componente activo en la composición anterior puede variar dentro de un amplio intervalo según el componente activo, el objetivo de uso, las condiciones ambientales y el tipo de preparación adoptada. Generalmente, el intervalo de concentración del componente activo es del 1-90 %, preferiblemente del 5-50 %.

[0041] La solución técnica de la presente invención también comprende un método para controlar plagas: aplicar la composición insecticida de la presente invención a una plaga o a un medio de crecimiento de la plaga. La dosis eficaz más apropiada que se selecciona a menudo es de 10 a 1000 gramos por hectárea y, preferiblemente, la dosis eficaz es de 20 a 500 gramos por hectárea.

[0042] La solución técnica de la presente invención también comprende un método para controlar los ácaros: aplicar la composición insecticida de la presente invención a un ácaro o a un medio de crecimiento del ácaro. La dosis eficaz más apropiada que se selecciona a menudo es de 10 a 1000 gramos por hectárea y, preferiblemente, la dosis eficaz es de 20 a 500 gramos por hectárea.

[0043] Para algunas aplicaciones, por ejemplo, en agricultura, la adición de uno o más fungicidas, insecticidas, acaricidas, herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas o fertilizantes a la composición insecticida, acaricida y fungicida de la presente invención puede producir ventajas y efectos adicionales.

[0044] Debe entenderse que pueden hacerse diversas modificaciones y cambios dentro del alcance limitado por las reivindicaciones de la presente invención.

[0045] La presente invención tiene las siguientes ventajas:

En la presente invención, el compuesto con la fórmula general I se obtiene introduciendo moléculas activas naturales de ácido piperonílico y subestructura activa de 4-heptafluoroisopropilnilina sustituida con 2-halometoxi. En comparación con KC₄ y MC, así como KC₁ y KC₂, la estructura molecular del compuesto con la fórmula general I es obviamente diferente. Estas diferencias conducen a cambios en las oportunidades de que las moléculas interactúen con y se unan a receptores, y se obtengan efectos inesperados. Es decir, el compuesto con la fórmula general I muestra una excelente actividad de destrucción contra una variedad de plagas y ácaros, y también muestra inesperadamente un buen efecto de control sobre las plagas de *thylanoptera*, como

frankliniella occidentalis, que es difícil de gestionar en el mundo. Por lo tanto, el compuesto con la fórmula general I tiene un valor de aplicación práctica importante.

Descripción detallada

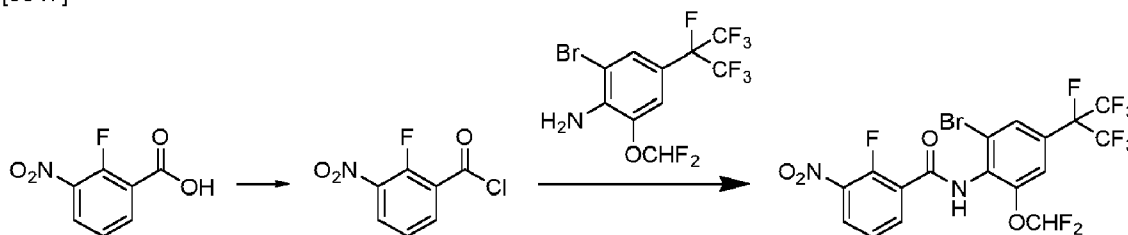
[0046] Las siguientes formas de realización específicas se usan para ilustrar adicionalmente la presente invención, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Formas de realización de síntesis

Forma de realización 1: Preparación del compuesto I-42

1) Preparación de N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-nitrobenzamida

[0047]

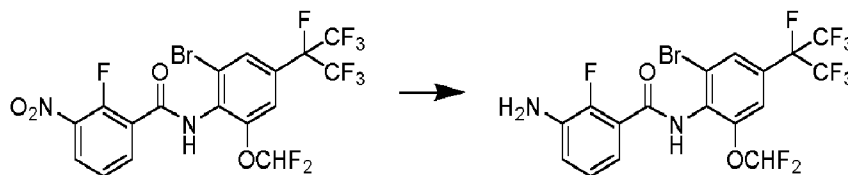


[0048] Se añadieron ácido 2-fluoro-3-nitrobenzoico (3,71 g, 20,0 mmol), cloruro de tionilo (16,05 g) y DMF (0,20 g) a un matraz de reacción. La mezcla de reacción se calentó hasta los 80 °C para hacerla reaccionar durante 6 horas, y se descomprimió para separar por destilación el cloruro de tionilo. El cloruro de acilo obtenido se disolvió en acetonitrilo (40 ml) y después se añadieron 2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenilamina (4,06 g, 10,0 mmol) y yoduro potásico (0,42 g). La mezcla resultante se calentó hasta los 85 °C para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, con una duración de aproximadamente 12 horas, la solución de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente, se filtró para eliminar los insolubles y se descomprimió para eliminar por destilación el acetonitrilo. Se añadió acetato de etilo (30 ml) para disolver el residuo. La solución se lavó sucesivamente con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico y una solución salina saturada para separar una fase orgánica. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 5,32 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 92 % (calculado en función de la 2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenilamina).

[0049] RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃, ppm): 8,42 (t, 1H), 8,28 (t, 1H), 8,12 (d, 1H), 7,82 (s, 1H), 7,52-7,50 (m, 2H), 6,60 (t, 1H).

2) Preparación de N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-aminobenzamida

[0050]

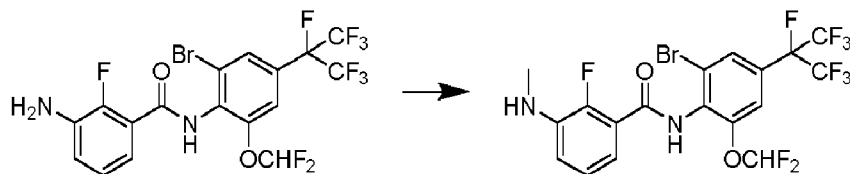


[0051] A un matraz de reacción se le añadieron N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-nitrobenzamida (2,89 g, 5,0 mmol), dioxano (20 ml) y cloruro estannoso (4,60 g, 20,0 mmol) y después se añadió lentamente gota a gota ácido clorhídrico concentrado (4 ml). La mezcla de reacción se calentó hasta los 60-65 °C para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante control por cromatografía en capa fina, la mezcla se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y después se vertió en agua con hielo (30 ml). Se añadió acetato de etilo (50 ml). Se añadió lentamente hidróxido sódico para neutralizar a pH = 8-9. Después de filtrar la mezcla resultante con precipitado a través de diatomita, la torta de filtración se lavó con acetato de etilo y el filtrado se colocó en capas. La fase orgánica se secó en sulfato de magnesio anhidro y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 2,56 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color amarillo, con un rendimiento del 93 %.

[0052] RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,14 (d, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,45 (t, 1H), 7,09 (t, 1H), 7,00 (t, 1H), 6,60 (t, 1H), 3,93 (s, br, 2H).

3) Preparación de N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-(metilamino) benzamida

[0053]

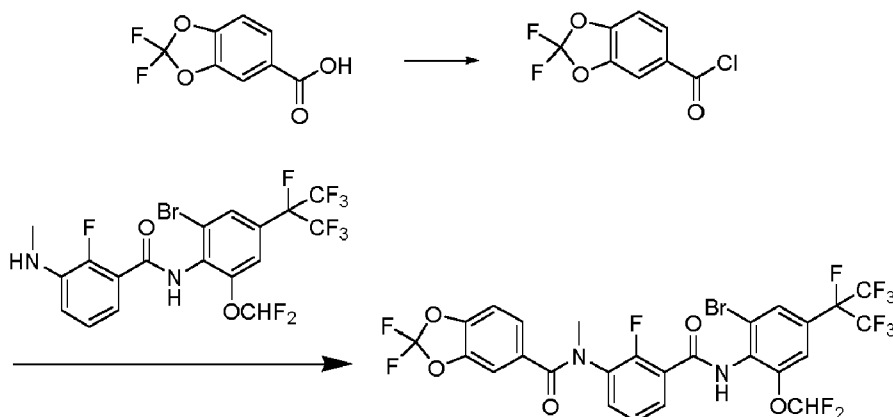


[0054] Se añadieron ácido sulfúrico concentrado (3 ml) y N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-aminobenzamida (0,55 g, 1,0 mmol) a un matraz de reacción, y se agitaron completamente para su disolución. Se añadió lentamente gota a gota una solución acuosa de formaldehído (2 ml) a 30-35 °C, y después la temperatura se aumentó hasta los 40 °C para continuar la reacción. Después de que la reacción se completara mediante control por cromatografía en capa fina, la mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y se vertió lentamente en agua con hielo (10 ml) y se agitó completamente. El sólido se precipitó, y se filtró, y la torta de filtración se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,51 g del compuesto deseado como un sólido blanco, con un rendimiento del 90 %.

[0055] RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,13 (d, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,35 (t, 1H), 7,17 (t, 1H), 6,89 (t, 1H), 6,60 (t, 1H), 4,14 (s, br, 1H), 2,94 (s, 3H).

4) Preparación de N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-(N-metil-2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxamido) benzamida (compuesto I-42)

[0056]

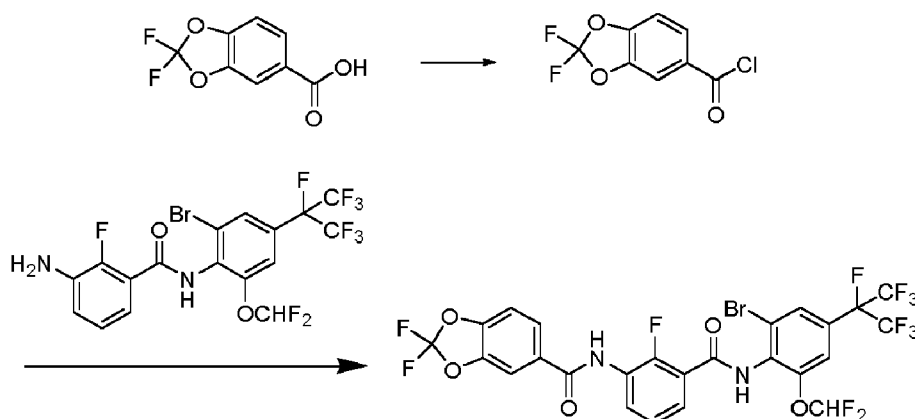


[0057] Se añadieron ácido 2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxílico (0,21 g, 1,0 mmol), cloruro de tionilo (1,01 g), tolueno (10 ml) y DMF (1 gota) a un matraz de reacción. La mezcla de reacción se calentó hasta los 80 °C para hacerla reaccionar durante 4 horas, y se descomprimió para separar por destilación el cloruro de tionilo. El cloruro de acilo obtenido se disolvió en tolueno (20 ml) y después se añadió N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-metilaminobenzamida (0,50 g, 8,90 mmol). La mezcla resultante se calentó hasta los 110 °C para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, la mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y se agitó completamente. El sólido precipitó gradualmente y se filtró. La torta de filtración se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,57 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 85 % (calculado basado en la N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-metilaminobenzamida)

[0058] RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,03 (t, 1H), 7,96 (d, 1H), 7,80 (d, 1H), 7,50 (s, 1H), 7,43 (t, 1H), 7,31 (t, 1H), 7,20 (s, 1H), 7,05 (s, br, 1H), 6,89 (d, a, 1H), 6,55 (t, 1H), 3,48 (s, 3H).

Forma de realización 2: Preparación del compuesto I-41

[0059]



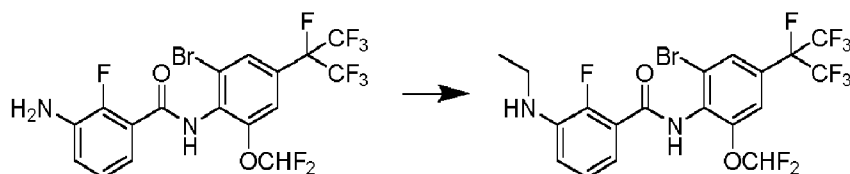
[0060] Se añadieron ácido 2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxílico (0,21 g, 1,0 mmol), cloruro de tionilo (1,06 g), tolueno (10 ml) y DMF (1 gota) a un matraz de reacción. La mezcla de reacción se calentó hasta los 80 °C para hacerla reaccionar durante 4 horas, y se descomprimió para separar por destilación el cloruro de tionilo. El cloruro de acilo obtenido se disolvió en tolueno (20 ml) y después se añadió N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-aminobenzamida (0,50 g, 0,9 mmol). La mezcla resultante se calentó hasta los 110 °C para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, la mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y se agitó completamente. El sólido precipitó gradualmente y se filtró. La torta de filtración se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,52 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 78 % (calculado basado en la N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-aminobenzamida).

[0061] RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃, ppm): 8,60 (t, 1H), 8,07-8,03 (m, 2H), 7,86 (t, 1H), 7,81 (s, 1H), 7,69-7,68 (m, 2H), 7,52 (s, 1H), 7,38 (t, 1H), 7,21 (d, 1H), 6,61 (t, 1H).

Forma de realización 3: Preparación del compuesto I-43

1) Preparación de N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-etilaminobenzamida

[0062]

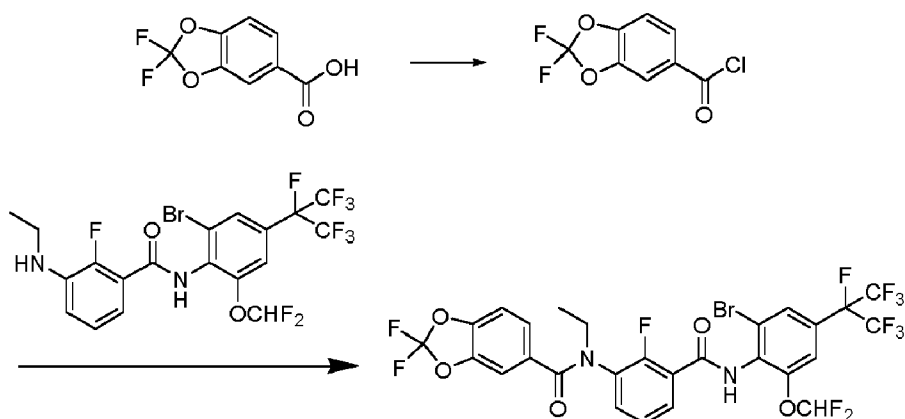


[0063] Se añadieron N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-aminobenzamida (2,20 g, 4,0 mmol), solución acuosa de acetaldehído al 40 % (0,67 g, 6,0 mmol), ácido acético (0,2 ml) y metanol (20 ml) a un matraz de reacción y se agitaron completamente para su disolución, y se añadió poco a poco cianoborohidruro de sodio (0,39 g, 6,0 mmol) a 25-30 °C, y después la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, la mezcla de reacción se descomprimió para separar por destilación el metanol, y se añadió acetato de etilo (30 ml) para su disolución. La mezcla resultante se lavó sucesivamente con solución de hidróxido de sodio 4 M y una solución salina saturada para separar una fase orgánica. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 2,12 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 91 %.

[0064] RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃, ppm): 8,13 (d, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,34 (t, 1H), 7,15 (t, 1H), 6,90 (t, 1H), 6,60 (t, 1H), 3,99 (s, br, 1H), 3,25 (c, 2H), 1,33 (t, 3H).

2) Preparación de N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-(N-etil-2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxamido) benzamida (compuesto I-43)

[0065]



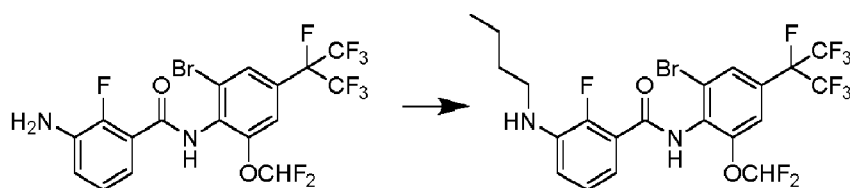
[0066] Se añadieron ácido 2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxílico (0,21 g, 1,0 mmol), cloruro de tionilo (1,01 g), tolueno (10 ml) y DMF (1 gota) a un matraz de reacción. La mezcla de reacción se calentó hasta los 80 °C para hacerla reaccionar durante 4 horas, y se descomprimió para separar por destilación el cloruro de tionilo. El cloruro de acilo obtenido se disolvió en tetrahidrofurano (20 ml) y se añadió N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-etilaminobenzamida (0,52 g, 0,9 mmol). La mezcla de reacción se calentó hasta los 70 °C para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, el mezclador de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y se descomprimió para separar por destilación el tetrahidrofurano y después se añadió acetato de etilo (30 ml) para su disolución. La mezcla resultante se lavó sucesivamente con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico y una solución salina saturada para separar una fase orgánica. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,62 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 90 % (calculado basado en la N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-etilaminobenzamida).

[0067] RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃, ppm): 8,03 (t, 1H), 7,94 (d, 1H), 7,79 (d, 1H), 7,49 (s, 1H), 7,44 (t, 1H), 7,32 (t, 1H), 7,19 (s, 1H), 7,03 (s, br, 1H), 6,87 (s, br, 1H), 6,55 (t, 1H), 3,99-3,93 (m, a, 2H), 1,27 (t, 3H).

Forma de realización 4: Preparación del compuesto I-46

1) Preparación de N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-n-butilaminobenzamida

[0068]

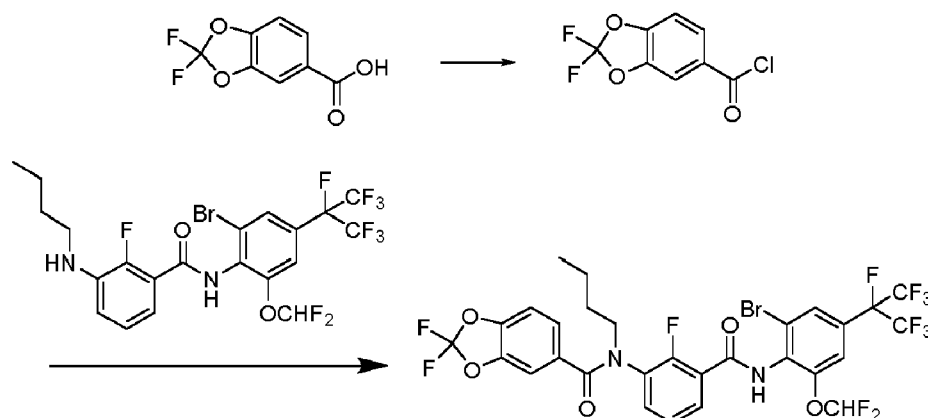


[0069] Se añadieron N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-aminobenzamida (2,20 g, 4,0 mmol), n-butilaldehído (0,44 g, 6,0 mmol), ácido acético (0,2 ml) y metanol (20 ml) a un matraz de reacción, y se agitó completamente para su disolución, y se añadió poco a poco cianoborohidruro de sodio (0,39 g, 6,0 mmol) a 25-30 °C, y después la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, la mezcla de reacción se descomprimió para separar por destilación el metanol, y se añadió acetato de etilo (30 ml) para su disolución. La mezcla resultante se lavó sucesivamente con solución de hidróxido de sodio 4 M y una solución salina saturada para separar una fase orgánica. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 2,09 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 86 %.

[0070] RMN ¹H (600MHz CDCl₃, ppm): 8,13 (d, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,32 (t, 1H), 7,14 (t, 1H), 6,90 (t, 1H), 6,60 (t, 1H), 4,04 (s, br, 1H), 3,19 (t, 2H), 1,70-1,65 (m, 2H), 1,50-1,44 (m, 2H), 0,99 (t, 3H).

2) Preparación de N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-(N-n-butil-2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxamido)benzamida (compuesto I-46)

[0071]



5

[0072] Se añadieron ácido 2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxílico (0,21 g, 1,0 mmol), cloruro de tionilo (1,01 g), tolueno (10 ml) y DMF (1 gota) a un matraz de reacción. La mezcla de reacción se calentó hasta los 80 °C para hacerla reaccionar durante 4 horas, y se descomprimió para separar por destilación el cloruro de tionilo. El cloruro de acilo obtenido se disolvió en tetrahydrofurano (20 ml) y se añadió N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-n-butil aminobenzamida (0,55 g, 0,9 mmol). La mezcla de reacción se calentó hasta los 70 °C para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, el mezclador de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y se descomprimió para separar por destilación el tetrahydrofurano y después se añadió acetato de etilo (30 ml) para su disolución. La mezcla resultante se lavó sucesivamente con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico y una solución salina saturada para separar una fase orgánica. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,58 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 81 % (calculado basado en la N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-n-butilaminobenzamida).

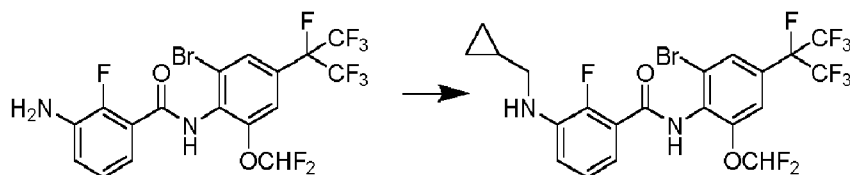
20

[0073] RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃, ppm): 8,03 (t, 1H), 7,94 (d, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,49 (s, 1H), 7,46 (t, 1H), 7,32 (t, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,01 (s, br, 1H), 6,86 (s, br, 1H), 6,55 (t, 1H), 3,88 (t, a, 2H), 1,65-1,62 (m a, 2H), 1,41-1,38 (m, a, 2H), 0,95 (t, 3H).

25 Forma de realización 5: Preparación del compuesto I-50

1) Preparación de N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-(ciclopropilmetilamino) benzamida

[0074]



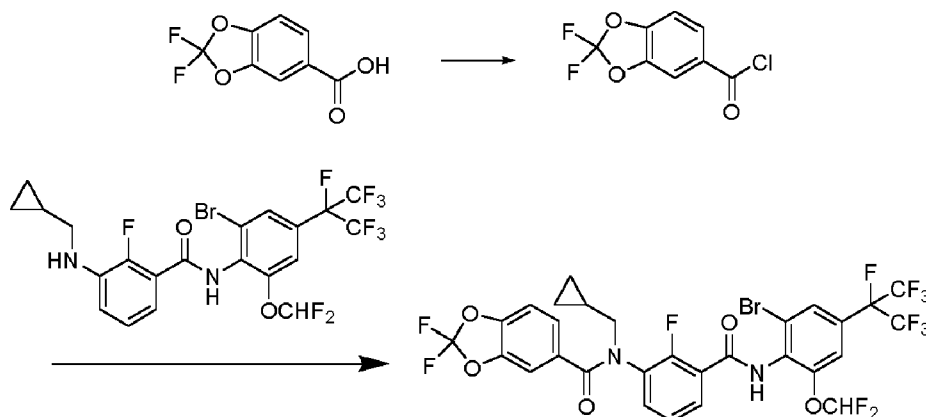
[0075] Se añadieron N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-aminobenzamida (2,20 g, 4,0 mmol), ciclopropanocarboxaldehído (0,44 g, 6,0 mmol), ácido acético (0,2 ml) y metanol (20 ml) a un matraz de reacción, y se agitó completamente para su disolución, y se añadió poco a poco cianoborohidruro de sodio (0,39 g, 6,0 mmol) a 25-30 °C, y después la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, la mezcla de reacción se descomprimió para separar por destilación el metanol, y se añadió acetato de etilo (30 ml) para su disolución. La mezcla resultante se lavó sucesivamente con solución de hidróxido de sodio 4 M y una solución salina saturada para separar una fase orgánica. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 2,11 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 87 %.

45

[0076] RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,15 (d, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,33 (t, 1H), 7,13 (t, 1H), 6,88 (t, 1H), 6,60 (t, 1H), 4,21 (s, br, 1H), 3,04 (d, 2H), 1,18-1,12 (m, 1H), 0,63-0,60 (m, 2H), 0,31-0,28 (m, 2H).

2) Preparación de N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-(N-ciclopropilmetil-2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxamido)benzamida (compuesto I-50)

[0077]



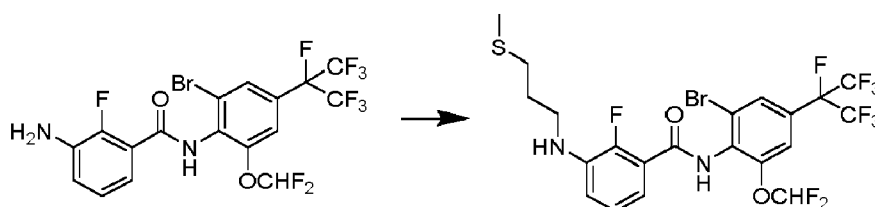
[0078] Se añadieron ácido 2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxílico (0,21 g, 1,0 mmol), cloruro de tionilo (1,01 g), tolueno (10 ml) y DMF (1 gota) a un matraz de reacción. La mezcla de reacción se calentó hasta los 80 °C para hacerla reaccionar durante 4 horas, y se descomprimió para separar por destilación el cloruro de tionilo. El cloruro de acilo obtenido se disolvió en tetrahidrofurano (20 ml) y se añadió N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-ciclopropilmetilaminobenzamida (0,54 g, 0,9 mmol). La mezcla de reacción se calentó hasta los 70 °C para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, la mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y se descomprimió para separar por destilación el tetrahidrofurano y después se añadió acetato de etilo (30 ml) para su disolución. La mezcla resultante se lavó sucesivamente con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico y una solución salina saturada para separar una fase orgánica. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,57 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 80 % (calculado basado en la N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-(ciclopropilmetilamino)benzamida).

[0079] RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,04 (t, 1H), 7,95 (d, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,52-7,49 (m, 2H), 7,32 (t, 1H), 7,20 (s, 1H), 7,05 (s, br, 1H), 6,87 (s, br, 1H), 6,55 (t, 1H), 3,84-3,73 (m, a, 2H), 1,09 (s, br, 1H), 0,50 (s, br, 2H), 0,14-0,19 (m, a, 2H).

Realización 6: Preparación del compuesto I-60

1) Preparación de N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-(3-metiltiopropilamino)benzamida

[0080]



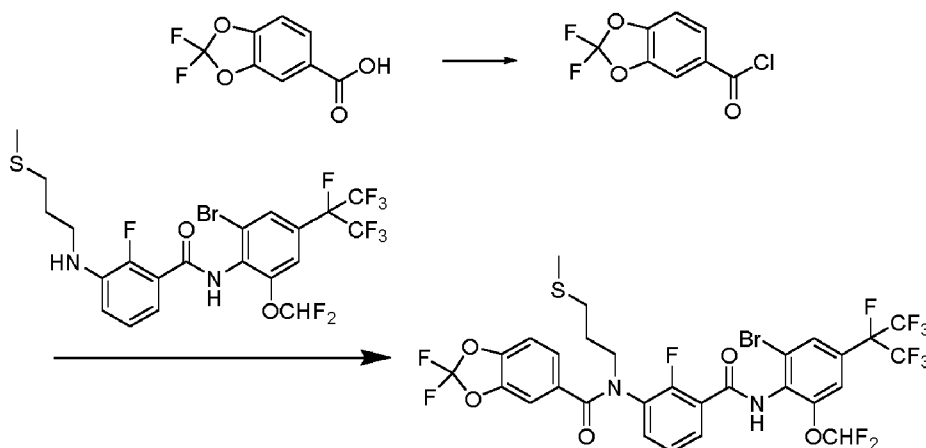
[0081] Se añadieron N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-aminobenzamida (2,20 g, 4,0 mmol), 3-metiltiopropional (0,64 g, 6,0 mmol), ácido acético (0,2 ml) y metanol (20 ml) a un matraz de reacción, y se agitaron completamente para su disolución, y se añadió poco a poco cianoborohidruro de sodio (0,39 g, 6,0 mmol) a 25-30 °C, y después la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, la mezcla de reacción se descomprimió para separar por destilación el metanol, y se añadió acetato de etilo (30 ml) para su disolución, la mezcla resultante se lavó sucesivamente con solución de hidróxido de sodio 4 M y una

solución salina saturada para separar una fase orgánica. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 2,19 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 85 %.

[0082] RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,13 (d, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,34 (t, 1H), 7,15 (t, 1H), 6,93 (t, 1H), 6,60 (t, 1H), 4,19 (s, br, 1H), 3,35 (t, 2H), 2,65 (t, 2H), 2,14 (s, 3H), 2,00-1,95 (m, 2H).

2) Preparación de N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-(N-(3-metiltiopropil)-2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxamido)benzamida (compuesto I-60)

[0083]

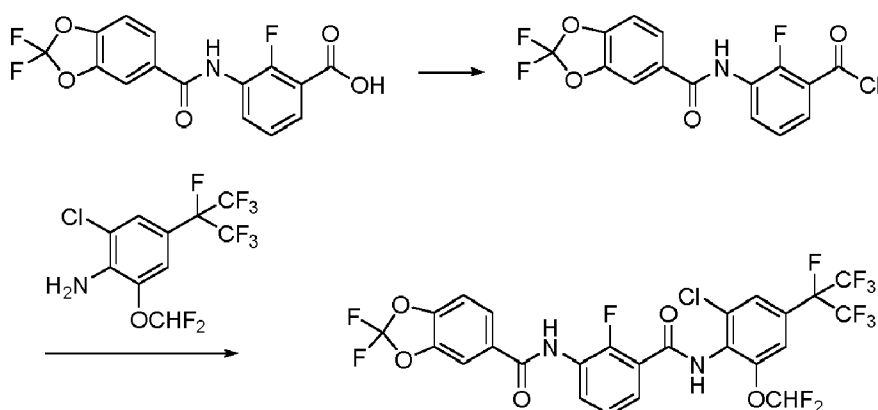


[0084] Se añadieron ácido 2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxílico (0,21 g, 1,0 mmol), cloruro de tionilo (1,01 g), tolueno (10 ml) y DMF (1 gota) a un matraz de reacción. La mezcla de reacción se calentó hasta los 80 °C para hacerla reaccionar durante 4 horas, y se descomprimió para separar por destilación el cloruro de tionilo. El cloruro de acilo obtenido se disolvió en tetrahidrofurano (20 ml) y se añadió N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-(3-metiltiopropilamino)benzamida (0,57 g, 0,9 mmol). La mezcla de reacción se calentó hasta los 70 °C para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, la mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y se descomprimió para separar por destilación el tetrahidrofurano y después se añadió acetato de etilo (30 ml) para su disolución. La mezcla resultante se lavó sucesivamente con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico y una solución salina saturada para separar una fase orgánica. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,61 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 82 % (calculado basado en la N-(2-bromo-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropilfenil)-2-fluoro-3-(3-metiltiopropilamino)benzamida).

[0085] RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,03 (t, 1H), 7,92 (d, 1H), 7,79 (d, 1H), 7,52-7,49 (m, 2H), 7,33 (t, 1H), 7,18 (s, 1H), 7,01 (s, br, 1H), 6,86 (s, br, 1H), 6,55 (t, 1H), 3,97 (s, br, 2H), 2,57 (s, br, 2H), 2,08 (s, 3H), 1,97 (s, br, 2H).

Forma de realización 7: Preparación del compuesto I-81

[0086]

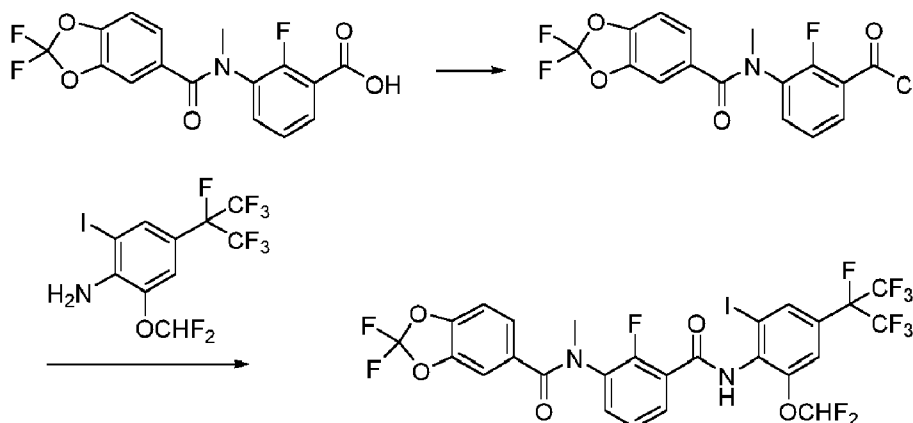


[0087] Se añadieron ácido 2-fluoro-3-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxamido)benzoico (CN109206397) (2,06 g, 6,0 mmol), cloruro de tionilo (3,60 g), tolueno (10 ml) y DMF (1 gota) a un matraz de reacción. La mezcla de reacción se calentó hasta los 100 °C para hacerla reaccionar durante 4 horas, y se descomprimió para separar por destilación el cloruro de tionilo y el tolueno. El cloruro de acilo obtenido se disolvió en acetonitrilo (15 ml) y se añadieron 2-cloro-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropil-anilina (1,46 g, 4,0 mmol) y yoduro potásico (0,17 g, 1,0 mmol). La mezcla de reacción se calentó hasta el reflujo durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y se añadió acetato de etilo (30 ml) para su disolución. La mezcla resultante se lavó sucesivamente con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico y una solución salina saturada para separar una fase orgánica. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 2,21 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 80 % (calculado basado en la 2-cloro-6-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropil-anilina).

[0088] RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃, ppm): 8,60 (t, 1H), 8,06-8,01 (m, 2H), 7,87 (t, 1H), 7,69-7,68 (m, 2H), 7,65 (s, 1H), 7,48 (s, 1H), 7,39 (t, 1H), 7,22 (d, 1H), 6,62 (t, 1H).

Forma de realización 8: Preparación del compuesto I-2

[0089]



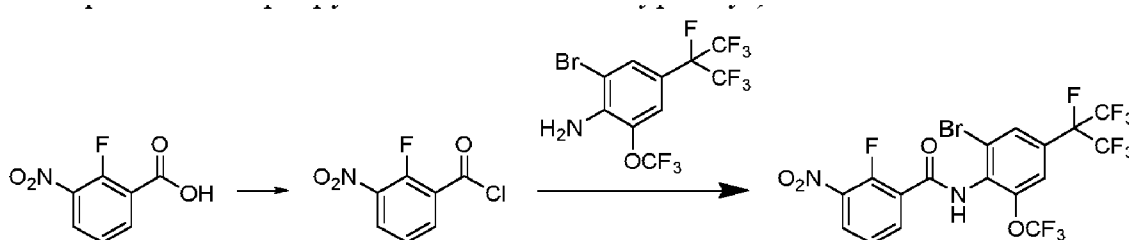
[0090] Se añadieron ácido 2-fluoro-3-(2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxamido)benzoico (CN109206397) (2,14 g, 6,0 mmol), cloruro de tionilo (3,60 g), tolueno (10 ml) y DMF (1 gota) a un matraz de reacción. La mezcla de reacción se calentó hasta los 100 °C para hacerla reaccionar durante 6 horas, y se descomprimió para separar por destilación el cloruro de tionilo y el tolueno. El cloruro de acilo obtenido se disolvió en acetonitrilo (15 ml) y se añadieron 2-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropil-6-yodoanilina (1,83 g, 4,0 mmol) y yoduro potásico (0,17 g, 1,0 mmol). La mezcla de reacción se calentó hasta el reflujo durante 8 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y se añadió acetato de etilo (30 ml) para su disolución. La mezcla resultante se lavó sucesivamente con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico y una solución salina saturada para separar una fase orgánica. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 2,51 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un 78 % de rendimiento (calculado basado en la 2-difluorometoxi-4-heptafluoroisopropil-6-yodoanilina).

[0091] RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,03 (t, 1H), 7,99 (d, 1H), 7,91 (d, 1H), 7,51 (s, 1H), 7,45 (t, 1H), 7,31 (t, 1H), 7,21 (s, 1H), 7,04 (s, br, 1H), 6,89 (d, a, 1H), 6,52 (t, 1H), 3,49 (s, 3H).

Forma de realización 9: Preparación del compuesto I-62

1) Preparación de N-(2-bromo-4-heptafluoroisopropil-6-trifluorometoxifenil)-2-fluoro-3-nitrobenzamida

[0092]

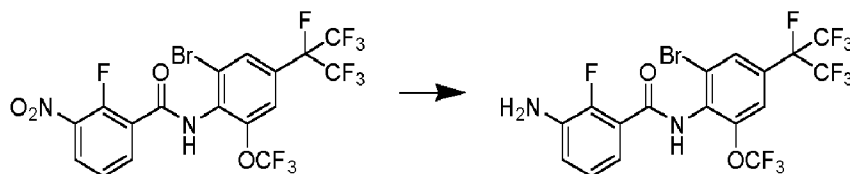


[0093] Se añadieron ácido 2-fluoro-3-nitrobenzoico (3,74 g, 20,0 mmol), cloruro de tionilo (16,05 g) y DMF (0,20 g) a un matraz de reacción. La mezcla de reacción se calentó hasta los 80 °C para hacerla reaccionar durante 6 horas, y se descomprimió para separar por destilación el cloruro de tionilo. El cloruro de acilo obtenido se disolvió en acetonitrilo (40 ml) y después se añadieron 2-bromo-4-heptafluoroisopropil-6-trifluorometoxianilina (4,29 g, 10,0 mmol) y yoduro potásico (0,42 g). La mezcla resultante se calentó hasta los 85 °C para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, que llevaba aproximadamente 12 horas, la solución de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente, se filtró para eliminar los insolubles y se descomprimió para eliminar por destilación el acetonitrilo. Se añadió acetato de etilo (30 ml) para disolver el residuo. La solución se lavó sucesivamente con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico y una solución salina saturada para separar una fase orgánica. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 5,35 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 89 % (calculado basado en la 2-bromo-4-heptafluoroisopropil-6-trifluorometoxianilina).

[0094] RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,44 (t, 1H), 8,29 (t, 1H), 8,08 (d, 1H), 7,89 (s, 1H), 7,60 (s, 1H), 7,53 (t, 1H).

2) Preparación de N-(2-bromo-4-heptafluoroisopropil-6-trifluorometoxifenil)-2-fluoro-3-aminobenzamida

[0095]

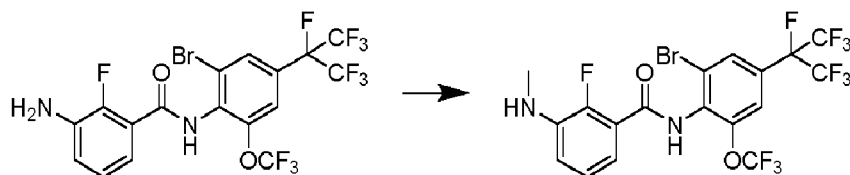


[0096] A un matraz de reacción se le añadieron N-(2-bromo-4-heptafluoroisopropil-6-trifluorometoxifenil)-2-fluoro-3-nitrobenzamida (2,99 g, 5 mmol), dioxano (20 ml) y cloruro estannoso (4,60 g, 20,0 mmol) y después se añadió lentamente gota a gota ácido clorhídrico concentrado (4 ml). La mezcla de reacción se calentó hasta los 60-65 °C para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante control por cromatografía en capa fina, la mezcla se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y después se vertió en agua con hielo (30 ml). Se añadió acetato de etilo (50 ml). Se añadió lentamente hidróxido sódico para neutralizarla a pH = 8-9. Después de filtrar la mezcla resultante mediante precipitado a través de diatomita, la torta de filtración se lavó con acetato de etilo y el filtrado se colocó en capas. La fase orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro y se descomprimió para separar por destilación los disolventes orgánicos. El residuo se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 2,66 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color amarillo, con un rendimiento del 93 %.

[0097] RMN ^1H (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 8,14 (d, 1H), 7,87 (s, 1H), 7,57 (s, 1H), 7,46 (t, 1H), 7,10 (t, 1H), 7,01 (t, 1H), 3,92 (s, br, 2H).

3) Preparación de N-(2-bromo-4-heptafluoroisopropil-6-trifluorometoxifenil)-2-fluoro-3-metilaminobenzamida

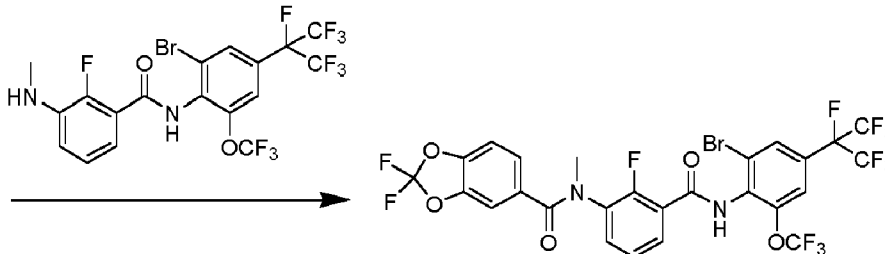
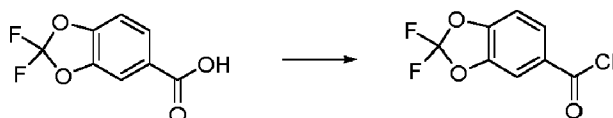
[0098]



[0099] Se añadieron ácido sulfúrico concentrado (3 ml) y N-(2-bromo-4-heptafluoroisopropil-6-trifluorometoxifenil)-2-fluoro-3-aminobenzamida (0,57 g, 1,0 mmol) a un matraz de reacción y se agitaron completamente para su disolución. Se añadió lentamente gota a gota una solución acuosa de formaldehído (2 ml) a 30-35 °C, y después la temperatura se aumentó hasta los 40 °C para continuar la reacción. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, la mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y se vertió lentamente en agua con hielo (10 ml) y se agitó completamente. El sólido precipitó, y se filtró, y la torta de filtración se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,52 g del compuesto deseado como un sólido blanco, con un rendimiento del 89%.

[0100] RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃, ppm): 8,12 (d, 1H), 7,86 (s, 1H), 7,57 (s, 1H), 7,37 (t, 1H), 7,18 (t, 1H), 6,90 (t, 1H), 4,14 (s, br, 1H), 2,94 (s, 3H).

4) Preparación de N-(2-bromo-4-heptafluoroisopropil-6-trifluorometoxifenil)-2-fluoro-3-(N-metil-2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxamido)benzamida (compuesto I-62)



[0102] Se añadieron ácido 2,2-difluoro-1,3-benzodioxol-5-carboxílico (0,21 g, 1,0 mmol), cloruro de tionilo (1,01 g), tolueno (10 ml) y DMF (1 gota) a un matraz de reacción. La mezcla de reacción se calentó hasta los 80 °C para hacerla reaccionar durante 4 horas, y se descomprimió para separar por destilación el cloruro de tionilo. El cloruro de acilo obtenido se disolvió en tolueno (20 ml) y después se añadió N-(2-bromo-4-heptafluoroisopropil-6-trifluorometoxifenil)-2-fluoro-3-metilaminobenzamida (0,52 g, 0,9 mmol). La mezcla resultante se calentó hasta los 110 °C para hacerla reaccionar. Después de que la reacción se completara mediante el control por cromatografía en capa fina, la mezcla de reacción se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente y se agitó completamente. El sólido precipitó gradualmente y se filtró. La torta de filtración se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para obtener 0,60 g del compuesto deseado en forma de un sólido de color blanco, con un rendimiento del 86 % (calculado en base a la N-(2-bromo-4-heptafluoroisopropil-6-trifluorometoxifenil)-2-fluoro-3-metilaminobenzamida).

[0103] RMN ¹H (600 MHz, CDCl₃, ppm): 8,04 (t, 1H), 7,94 (d, a, 1H), 7,87 (s, 1H), 7,56 (s, 1H), 7,46 (t, 1H), 7,32 (t, 1H), 7,20 (s, 1H), 7,03 (s, br, 1H), 6,88 (d, a, 1H), 3,49 (s, 3H).

[0104] Al mismo tiempo, también se pueden preparar otros compuestos mostrados en la fórmula general I de la manera descrita anteriormente.

Determinación de la actividad biológica

[0105] De acuerdo con la solubilidad de los compuestos de ensayo, los compuestos se disuelven con acetona o dimetilsulfóxido, y después se diluyen con solución Tween 80 al 0,1% para formar una concentración requerida de 50 ml de líquido de ensayo. El contenido de acetona o de dimetilsulfóxido en la solución total no supera el 10 %.

Forma de realización 10 Determinación de la actividad contra el gusano cogollero

[0106] Se cortaron las hojas intermedias de maíces frescos en pequeñas secciones de 3 cm y se sumergieron en una solución de la concentración requerida de los compuestos de ensayo durante 10 segundos. Después de secarlas a la sombra, las hojas intermedias se colocaron en una placa petri de 9 cm de diámetro provista de papel de filtro. Se colocaron catorce insectos de prueba sanos normales (tercera fase) en las hojas. Se establecieron cuatro réplicas para cada tratamiento. El tratamiento con agua pura se estableció como comprobación de control. Los discos tratados se colocaron en una cámara de 24 °C, con un 60 %-70 % de humedad relativa y luz diurna. Después de 72 horas, se investigó el número de insectos supervivientes y se calculó la tasa de mortalidad.

[0107] Entre algunos de los compuestos de ensayo, los compuestos I-1, I-2, I-41, I-42, I-43, I-44, I-46, I-47, I-50, I-52, I-57, I-60, I-62, I-81, I-82, I-121 e I-122 mostraron tasas de mortalidad superiores al 90 % contra el gusano cogollero a 10 mg/l.

Forma de realización 11 Determinación de la actividad contra la polilla de la col

[0108] Se seleccionaron las hojas de coles cultivadas en invernadero, se retiraron las capas cerosas superficiales, se perforaron en discos de hojas circulares con un diámetro de 2 cm usando un perforador y se sumergieron en una solución de la concentración requerida de compuestos de ensayo durante 10 segundos. Después de secarlas a la sombra, los discos de hojas circulares se colocaron en una placa petri de 9 cm de diámetro provista de papel de filtro. Se colocaron diez insectos de prueba sanos normales (segunda fase) en los discos de las hojas. Se establecieron cuatro réplicas para cada tratamiento. El tratamiento con agua pura se estableció como comprobación de control. Los discos tratados se colocaron en una cámara de 24 °C, con un 60 %-70 % de humedad relativa y luz diurna. Después de 72 horas, se investigó el número de insectos supervivientes y se calculó la tasa de mortalidad.

[0109] Entre algunos de los compuestos de ensayo, los compuestos I-1, I-2, I-41, I-42, I-43, I-44, I-46, I-47, I-50, I-52, I-57, I-60, I-62, I-81, I-82, I-121 e I-122 mostraron tasas de mortalidad superiores al 90 % contra la polilla de la col a 10 mg/l.

Forma de realización 12 Determinación de la actividad contra ninfas de trips occidental de las flores

[0110] Se seleccionaron hojas frescas de frijol cultivadas en el invernadero y se pulverizaron uniformemente con 1 ml del líquido de prueba usando un aerógrafo portátil. Las hojas se secaron de forma natural y se colocaron en un tubo de ensayo. Se colocaron quince ninfas de trips occidental de las flores sanas en las hojas. Se establecieron tres repeticiones para cada tratamiento. El tratamiento con agua se estableció como comprobación de control. Después del tratamiento, el tubo tratado se colocó en una cámara de 24 °C, con un 60 %-70 % de humedad relativa y luz diurna. Después de 72 horas, se investigó el número de insectos supervivientes y se calculó la mortalidad.

[0111] Parte de los compuestos de ensayo: I-1, I-2, I-41, I-42, I-43, I-44, I-46, I-47, I-50, I-52, I-57, I-60, I-62, I-81, I-82, I-121 e I-122 mostraron tasas de mortalidad superiores al 90 % contra ninfas de trips occidental de las flores a una concentración de 600 mg/l.

[0112] De acuerdo con el método de ensayo anterior, los compuestos I-41 e I-42 así como KC₁, KC₂, KC₃, KC₄ y MC se seleccionaron para la determinación paralela de la actividad contra ninfas de trips occidental de las flores. Véase la Tabla 1 para los resultados de la prueba.

Tabla 1: Resultados de determinación paralela de la actividad de los compuestos I-41, I-42, KC₁, KC₂, KC₃, KC₄ y MC contra ninfas de trips occidental de las flores (Mortalidad, %)

Compuesto	Mortalidad (%)	
	100 mg/l	10 mg/l
Compuesto I-41	95	90
Compuesto I-42	100	91
KC ₁	85	15
KC ₂	90	59
KC ₃	60	33
KC ₄	52	37
MC	76	72

Compuesto	Mortalidad (%)	
	100 mg/l	10 mg/l
Ciantraniliprol	85	25
Spinetoram	100	90

Forma de realización 12 Determinación de la actividad acaricida

[0113] Se colocaron tetraníquidos adultos en dos hojas verdaderas de plantas de frijol. Después de investigar el número de ácaros, la solución de ciertas concentraciones de compuestos de ensayo se pulverizó usando un aerógrafo de mano. Se establecieron tres repeticiones para cada tratamiento. Después, las hojas se mantuvieron en una sala de observación estándar. Después de 72 horas, se investigó el número de ácaros supervivientes y se calculó la tasa de mortalidad. Los compuestos I-41, KC₃, KC₄ y MC se seleccionaron para la determinación paralela de la actividad contra *tetranychus cinnabarinus* adultos. Véase la Tabla 2 para los resultados de la prueba.

Tabla 2: Resultados de determinación paralela de la actividad de los compuestos I-41, KC₃, KC₄ y MC contra *Tetranychus Cinnabarinus* Adulto (Mortalidad, %)

Compuesto	Mortalidad (%)		
	600 mg/l	100 mg/l	10 mg/l
Compuesto I-41	100	100	87
KC ₃	0	0	0
KC ₄	0	0	0
MC	0	0	0

Forma de realización 13 Determinación de *tribolium confusum* adultos

[0114] El líquido de ensayo se preparó en el orden de dosis baja a dosis alta de acuerdo con el diseño del ensayo. A continuación, se añadió el líquido de diferentes concentraciones a salvado para alimentación y se agitó uniformemente y se secó a la sombra. A continuación, el salvado para alimentación resultante se recogió en un vaso de papel. Se colocaron cincuenta *tribolium confusum* adultos de tamaño homogéneo en el vaso de papel. Se establecieron tres repeticiones para cada tratamiento. Se estableció la comprobación de control. Los materiales de ensayo tratados se pusieron en una sala de observación en condiciones controladas. Después de 72 h, se investigó el número de adultos muertos y supervivientes.

[0115] Parte de los compuestos de ensayo: I-1, I-2, I-41, I-42, I-43, I-44, I-46, I-47, I-50, I-52, I-57, I-60, I-62, I-81, I-82, I-121 y I-122 mostraron tasas de mortalidad frente a más del 90 % de los *tribolium confusum* adultos a una concentración de 600 mg/l.

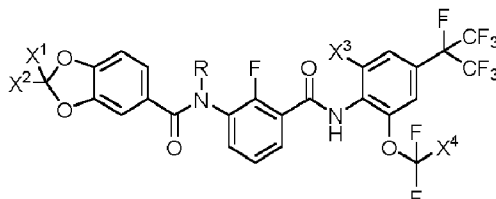
[0116] De acuerdo con el método de ensayo anterior, los compuestos I-42 e I-44, así como KC₂ y KC₃, se seleccionaron para la determinación paralela de la actividad frente a *tribolium confusum* adultos. Véase la Tabla 3 para los resultados de la prueba.

Tabla 3: Resultado de la determinación paralela de la actividad de los compuestos I-42, I-44, KC₂ y KC₃ contra *Tribolium Confusum* adultos (Mortalidad, %)

Compuesto	Mortalidad (%)	
	20 mg/l	5 mg/l
Compuesto I-42	100	81
Compuesto I-44	98	83
KC ₂	76	70
KC ₃	80	69
Ciantraniliprol	5	0

REIVINDICACIONES

1. Derivado del ácido piperonílico, **caracterizado por el hecho de que** la estructura del derivado del ácido piperonílico se muestra en la fórmula general I:



I

donde:

X¹ se selecciona de entre los halógenos;

X² se selecciona de entre H o los halógenos;

X³ se selecciona de entre los halógenos o haloalquilo C₁-C₃; haloalquilo;

X⁴ se selecciona de entre H o los halógenos;

R se selecciona de H, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₁₀, alcoxi C₁-C₆ alquilo C₁-C₆ o alquiltio C₁-C₆ alquilo C₁-C₆.

2. Derivado del ácido piperonílico según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que**, en la fórmula general I:

X¹ se selecciona de entre F, Cl o Br;

X² se selecciona de entre H, F, Cl o Br;

X³ se selecciona de entre F, Cl, Br, I o halometilo;

X⁴ se selecciona de entre H, F, Cl o Br.

3. Derivado del ácido piperonílico según la reivindicación 2, **caracterizado por el hecho de que**, en la fórmula general I:

X¹ se selecciona de F;

X² se selecciona de entre H o F

4. Derivado del ácido piperonílico según cualquiera de las reivindicaciones 2-3, **caracterizado por el hecho de que**, en la fórmula general I:

X⁴ se selecciona de entre H o F

5. Derivado del ácido piperonílico según cualquiera de las reivindicaciones 2-4, **caracterizado por el hecho de que**, en la fórmula general I:

R se selecciona de entre H, alquilo C₁-C₆ o metiltiopropilo.

6. Derivado del ácido piperonílico según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 para su uso como insecticida o acaricida en el campo de la agricultura, la silvicultura o la sanidad.

7. Composición insecticida o acaricida, que comprende el derivado del ácido piperonílico de cualquiera de las reivindicaciones 1-5 como componente activo y un vehículo aceptable en la agricultura, la silvicultura o la sanidad, donde el contenido en porcentaje en peso del componente activo en la composición es del 1-99 %.

8. Método para controlar plagas o ácaros, **caracterizado por el hecho de que** la composición de la reivindicación 7 se aplica a una plaga o un ácaro, o un medio de cultivo a una dosis eficaz de 10 g a 1000 g por hectárea.