



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900564822
Data Deposito	20/12/1996
Data Pubblicazione	20/06/1998

Priorità	60/008.913
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	01	N		

Titolo

PESTICIDI

MI 96 A 2693

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: RHONE-POULENC AGROCHIMIE

di nazionalità: francese

con sede in: LIONE (FRANCIA)

o = o = o



BASE DELLA PRESENTE INVENZIONE

1. Settore dell'invenzione

La presente invenzione riguarda nuovi composti di 5-ammino-4-etilsolfenil-1-arilpirazoli, riguarda composizioni che li contengono, procedimenti per la loro preparazione ed il loro impiego come insetticidi.

2. Descrizione delle tecniche precedenti

Pirazoli contenenti gruppi di 5-ammino-4-etil-solfuro sono noti in letteratura. La pubblicazione di brevetto europeo NO. 0295117 descrive il 5-ammino-3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometil-fenil)-4-etil-solfenilpirazolo e il 5-ammino-3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-4-etansolfonilpirazolo (composti 70 e 81, rispettivamente) che sono descritti come dotati di proprietà pesticide generalmente buone e in particolare come efficaci contro Plutella xylostella (falena a forma di diamante) in una prova di spruzzatura per contatto. Tuttavia, l'azione sistemica provocata da insetticidi è una proprietà

molto meno frequente rispetto a tale azione di contatto tipica. Il termine 'sistemico' descrive un prodotto chimico che viene assorbito da una pianta per effetto di una spruzzatura sulle foglie, di un trattamento di semi, di una immersione dei semi, di una applicazione sul suolo per mezzo di un rivestimento con granuli, praticando solchi con granuli oppure trattando a spruzzo solchi, e che viene trasportato attraverso il sistema della pianta. È altamente vantaggioso avere un composto che possa venire applicato alle porzioni di terreno al di sotto e al di sopra di una pianta e che possieda attività sistemica in modo da rendere la pianta tossica nei confronti di organismi nocivi. L'importanza dell'attività insetticida sistemica è che essa può realizzare un controllo degli insetti nel quale un contatto diretto, in pratica, non è efficace oppure è molto difficile per il controllo di insetti che succhiano che spesso attaccano altre porzioni della pianta che non sono facilmente accessibili, per esempio il lato inferiore delle foglie. Gli insetti di questo tipo, per esempio sono afidi e cimici delle piante, cimici puzzolenti, che si trovano su cotone, cereali, vegetali, alberi da frutta. Mentre la pubblicazione di brevetto europeo NO. 0295117

descrive, in termini generali la possibilità che N-fenilpirazoli abbiano proprietà sistemiche, non vengono dati esempi riguardanti tali proprietà. La domanda di brevetto PCT WO 87/03781 descrive anche essa N-fenilpirazoli attivi come pesticidi, ma non descrive specificamente la loro attività sistemica.

Pertanto, uno scopo della presente invenzione consiste nel mettere a disposizione nuovi composti aventi proprietà insetticide sistemiche.

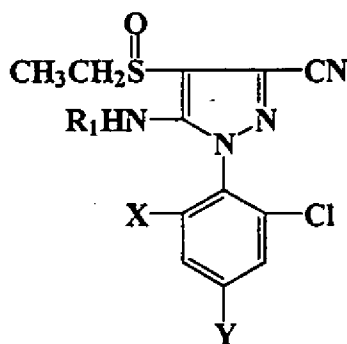
Un ulteriore scopo della presente è mettere a disposizione nuovi composti aventi un buon livello di sicurezza nei confronti di mammiferi e di organismi acquatici.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è mettere a disposizione composti aventi proprietà utili contro organismi nocivi che si trovano in aree non-agricole.

Questi ed altri scopi della presente invenzione risulteranno evidenti dalla descrizione che segue e possono venire realizzati in tutto oppure in parte, dalla presente invenzione.

RIASSUNTO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione mette a disposizione 5-ammino-4-etilsolfinilpirazoli di formula (I):



(I)

in cui X è cloro oppure bromo; Y è trifluorometile oppure trifluorometossi e R₁ è idrogeno, metile oppure etile.

Sorprendentemente, si è trovato che questi composti realizzano una attività sistemica molto efficace e molto vantaggiosa contro insetti nocivi. Inoltre, i composti presentano un elevato grado di sicurezza nei confronti di mammiferi e di organismi acquatici.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Composti preferiti di formula (I) di cui sopra sono quelli nei quali X è cloro e Y è trifluorometile.

Composti di formula (I) di cui sopra nei quali R₁ è idrogeno oppure metile sono anch'essi preferiti.

Tra i composti di formula (I) particolarmente preferiti sono compresi i seguenti:

1. 5-ammino-3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-4-etilsolfinilpirazolo;

2. 5-ammino-3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometossi-fenil)-4-etilsolfinilpirazolo;
3. 5-ammino-1-(2-bromo-6-cloro-4-trifluorometilfenil)-4-etilsolfonilpirazolo;
4. 5-ammino-1-(2-bromo-6-cloro-4-trifluorometossi-fenil)-4-etilsolfinilpirazolo;
5. 3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometil)fenil-4-etilsolfinil-5-metilamminopirazolo;
6. 3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometil)fenil-4-etilsolfinil-5-etilamminopirazolo; e
7. 1-(2-bromo-6-cloro-4-trifluorometossi)fenil-4-etilsolfinil-5-etilamminopirazolo.

I numeri 1 fino a 7 vengono assegnati a questi composti per riferimento e per identificazione qui di seguito.

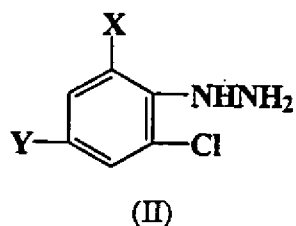
Tra questi composti i più preferiti sono i composti indicati con i numeri 1 e 5.

METODI OPPURE PROCEDIMENTI DI PREPARAZIONE

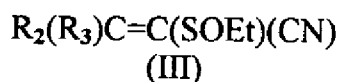
Si possono preparare i composti di formula (I) di cui sopra adottando metodi noti, ossia, metodi usati fino ad ora oppure descritti in letteratura, per esempio, come descritti di seguito.

Secondo una caratteristica della presente invenzione, si possono preparare composti di formula I di cui sopra, in cui R_1 è idrogeno, mediante reazione di

una idrazina di formula II oppure di un suo sale di addizione con acidi:



in cui X e Y sono come definiti sopra, con un composto di formula III:

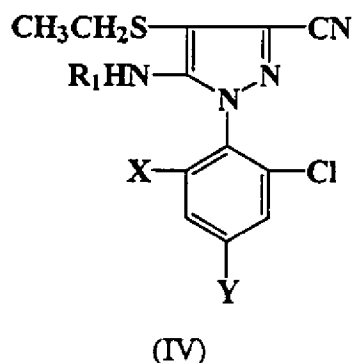


in cui R₂ è ciano e R₃ è cloro oppure fluoro (preferibilmente cloro).

In generale, si effettua la reazione in un solvente inerte, preferibilmente etere oppure tetra-idrofurano e, eventualmente, in presenza di una base (per esempio trietilammina oppure acetato di sodio) e ad una temperatura compresa tra 0°C e la temperatura di riflusso del solvente. Quando si impiega un sale di addizione con acidi dell'idrazina, preferibilmente il cloridrato, si effettua la reazione in generale in presenza di una base, per esempio un sale di un metallo alcalino (per esempio acetato, carbonato oppure bicarbonato di sodio oppure di potassio).

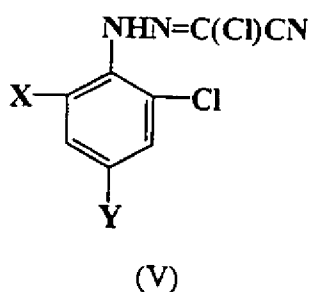
Secondo un'ulteriore caratteristica della presente invenzione, si possono anche preparare

composti di formula (I) ossidando un composto di formula (IV):

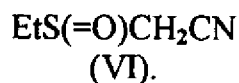


in cui R_1 , X e Y sono come definiti sopra, usando un ossidante. In generale, si effettua la reazione in un solvente (per esempio acido trifluoroacetico, diclorometano oppure metanolo) usando un ossidante per esempio perossido di idrogeno oppure acido metacloroperbenzoico, ad una temperatura compresa tra -30°C e la temperatura di ebollizione del solvente. In condizioni più preferibili si impiega perossido di idrogeno in metanolo.

Secondo un'ulteriore caratteristica della presente invenzione, si possono preparare composti di formula I di cui sopra in cui R_1 è idrogeno anche mediante reazione di un composto di formula V:

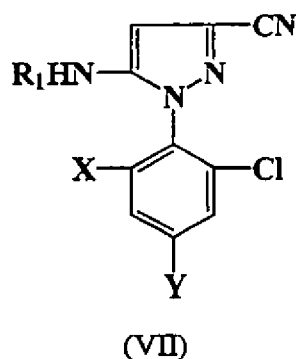


in cui X e Y sono come definiti sopra, con un composto avente la formula VI:



Preferibilmente, il rapporto molare tra i reagenti è circa 1:1. In generale, si effettua la reazione in presenza di un solvente organico inerte (per esempio etanolo) e di un equivalente molare di una base (per esempio etossido di sodio) ad una temperatura compresa tra 0°C e 50°C.

Secondo un'ulteriore caratteristica della presente invenzione, si possono preparare i composti di formula (I) di cui sopra mediante reazione di un composto di formula (VII):

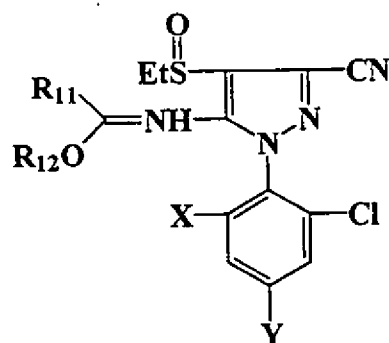


in cui X, Y e R₁ sono come definiti sopra, con un composto di formula EtS(O)Z₁, in cui Z₁ è un gruppo uscente. Preferibilmente, il gruppo uscente è un alogeno, in particolare cromo, cloro, iodio oppure fluoro.

Secondo un'ulteriore caratteristica della presente invenzione, si possono preparare composti di formula (I) di cui sopra, in cui R_1 è metile oppure etile mediante reazione del corrispondente composto di formula (I) di cui sopra, in cui R_1 è idrogeno con un agente metilante oppure etilante, in presenza di una base. Tra gli agenti metilanti preferiti sono compresi metil-alogenuri, per esempio, iodometano, bromometano e clorometano; tra gli agenti etilanti preferiti è compreso ioduro di etile. Si può effettuare la reazione in svariati mezzi, ivi compresi i solventi aprotici e solventi protici. Esempi di solventi aprotici sono tetraidrofurano (THF), dimetilformammide (DMF), toluene e etere; tra gli esempi di solventi protici sono compresi acqua e alcoli (per esempio etanolo e alcol isopropilico). Usualmente, si effettua la reazione ad una temperatura compresa tra -20°C e $+250^{\circ}\text{C}$, preferibilmente compresa tra -5°C e 150°C . Tra le basi adatte sono compresi idruri (per esempio idruro di sodio oppure idruro di potassio), un carbonato (per esempio carbonato di potassio) ed una base organica (per esempio trietilammina oppure guanidina per esempio tetrametil guanidina), un'ammide (per esempio sodio oppure potassio amide) oppure un

alcossido (per esempio metossido di sodio oppure metossido di potassio).

Secondo un'ulteriore caratteristica della presente invenzione, si possono anche preparare composti di formula (I) di cui sopra, in cui R_1 è metile oppure etile, facendo reagire il corrispondente composto di formula (I) in cui R_1 è idrogeno con un ortoformiato di formula $CH(OR_{12})_3$ oppure $MeC(OR_{12})_3$, in cui R_{12} è alchile, ottenendo così un composto di formula (VIII):

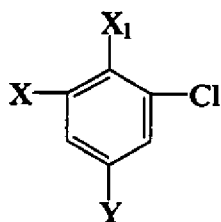


(VIII)

in cui R_{12} , X e Y sono come definiti sopra e R_{11} è idrogeno oppure metile, che viene quindi trattato con un riducente. Preferibilmente, si effettua la reazione con l'ortoformiato di formula $CH(OR_{12})_3$ o $MeC(OR_{12})_3$ in presenza di catalizzatori acidi come acido cloridrico, acido p-toluensolfonico, un acido di Lewis (per esempio cloruro di alluminio, tricloruro di boro, trifluoruro di boro e cloruro di zinco).

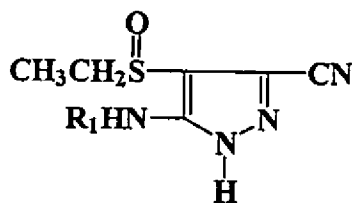
Si può effettuare la reazione eventualmente in un mezzo avente una differente polarità e un differente potere di solvatazione. Tipicamente, si effettua la reazione tra -20°C e 350°C , preferibilmente tra 50°C e 200°C . Si può facilitare la reazione mediante allontanamento azeotropico dell'alcol formato come sottoprodotto durante la reazione. I composti di formula (VIII) di cui sopra sono nuovi e, come tali, costituiscono un'ulteriore caratteristica della presente invenzione.

Secondo un'ulteriore caratteristica della presente invenzione, i composti di formula (I) possono anche venire preparati mediante reazione di un composto di formula (IX):



(IX)

in cui X e Y sono come definiti sopra e X_1 è alogeno, con un composto di formula (X):



(X)

in cui R_1 è come definito sopra. Si può effettuare la reazione di copulazione in un solvente inerte che può solvolizzare entrambi i reagenti per la copulazione e che può essere organico, inorganico oppure una miscela di entrambi. Tra i solventi adatti sono compresi DMF, THF, metanolo ed acqua. Si può catalizzare la reazione usando un catalizzatore base, per esempio un carbonato di un metallo, un idrossido di un metallo, una base organica come una ammina oppure una guanidina oppure un idruro come idruro di sodio. Si può effettuare la reazione ad una temperatura compresa tra -20°C e 250°C .

I composti aventi le formule (III), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (IX) e (X) sono noti oppure possono venire preparati adottando metodi noti.

Gli esempi non limitativi e gli esempi di riferimento che seguono illustrano la preparazione di composti della presente invenzione e gli intermedi nella loro preparazione.

Esempio 1:

Preparazione del 5-ammino-3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-4-etil-solfinilpirazolo (composto 1)

Ad una soluzione di 5-ammino-3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-4-etiltiopirazolo (22,25 g, 0,058 moli) in metanolo si è aggiunta una

soluzione di acido solforico (1,5 g) in isopropanolo. Si è aggiunto perossido di idrogeno (6,95 g, 0,2 moli, soluzione acquosa al 30%) e si è fatta aumentare la temperatura a 60°C. Dopo due ore, la miscela di reazione è stata filtrata ed i prodotti solidi raccolti sono stati lavati con metanolo. Il filtrato è stato aggiunto all'acqua e si è sottoposto ad agitazione per 30 minuti. Il prodotto solido è stato raccolto ed essiccato all'aria. Tutti i solidi riuniti sono stati ricristallizzati da metanolo ottenendo così il composto del titolo (18,4 g) con punto di fusione circa 174°C.

Procedendo in modo simile, si sono preparati i seguenti composti:

5-ammino-3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometossifenil)-4-etilsolfinilpirazolo (composto 2), p.f. 178°C;

5-ammino-1-(2-bromo-6-cloro-4-trifluorometilfenil)-4-etilsolfinilpirazolo (composto 3), p.f. 157°C;

5-ammino-1-(2-bromo-6-cloro-4-trifluorometossifenil)-4-etilsolfinilpirazolo (composto 4), p.f. 173°C.

Esempio 2:

Preparazione del 3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-4-etilsolfinil-5-metilamminopirazolo (composto 5)

Ad una miscela di 5,3 g di 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometil)fenil-3-cian-4-etilsolfinil-5-etossime-

tilenimminopirazolo in acido acetico si sono aggiunti 1,47 g (23,4 mmoli) di cianboroidruro di sodio in quattro porzioni, a temperatura ambiente, durante un periodo di 2 ore. Si è ripartita la miscela tra acqua e diclorometano. Si è essiccato lo strato organico su solfato di sodio anidro e si è evaporato il solvente. Si è purificato il residuo mediante cromatografia in colonna su gel di silice usando etilacetato al 60% in esano e si sono ottenuti così 2,1 g di 3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-4-etilsolfinil-5-metilamminopirazolo (sotto forma di un solido bianco, punto di fusione 154-155°C).

L'analisi elementare per il prodotto ha indicato i seguenti dati:

Analisi: $C_{14}H_{11}Cl_{12}F_3N_4O_1S_1$

calcolato: C, 40,98; H, 2,70; N, 13,62; Cl 17,24; S, 7,80

trovato: C, 40,52; H, 2,85; N, 12,97; Cl, 17,09; S 7,97.

Procedendo in modo simile, si sono preparati i seguenti composti:

3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometil)fenil-4-etil-solfinil-5-etilamminopirazolo (composto 6), p.f. 142°C;

1-(2-bromo-6-cloro-4-trifluorometossi)fenil-4-etil-solfinil-5-etilamminopirazolo (composto 7), p.f. 133°C.

Esempio di riferimento 1:

Preparazione del 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometil)fenil-3-cian-4-etilsolfinil-5-etossimetilenimminopirazolo

A 5,0 g (12,7 mmoli) di 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometil)fenil-3-cian-4-etilsolfinil-5-amminopirazolo (composto 1) si sono aggiunti 100 ml di trietilortoformiato, 20 ml di THF e 50 ml di toluene. Si è riscaldata la miscela ottenuta su un bagno a vapore. Allo soluzione si è aggiunta una quantità catalitica di acido cloridrico. Si è riscaldata la miscela su un bagno a vapore per 20 minuti, quindi si è evaporata la miscela su un evaporatore ruotante a pressione ridotta, a 70°C. Si sono aggiunti in totale 300 ml di tetracloruro di carbonio a porzioni e si è evaporato in modo continuo la miscela su un evaporatore ruotante a 70°C. Si è continuata l'evaporazione fino a che tutto l'etanolo formato è stato allontanato e il trietil ortoformiato in eccesso è stato allontanato formando un olio denso. Si è analizzato l'olio mediante H_1 -NMR e si è messo in evidenza che questo olio era il 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometil)fenil-3-cian-4-etilsolfinil-5-etossimetilen-imminopirazolo puro che è stato usato senza ulteriore purificazione.

Secondo un'ulteriore caratteristica della

presente invenzione vengono messe a disposizione composizioni che contengono un composto di formula (I) in associazione con, e preferibilmente omogeneamente disperso in, un diluente o una sostanza-veicolo accettabile dal punto di vista pesticida, per esempio accettabile in agricoltura. In pratica, i composti della presente invenzione, più spesso, fanno parte di composizioni. Si possono impiegare queste composizioni per controllare insetti nocivi. Le composizioni possono essere di un qualsiasi tipo noto nel settore, adatto per l'applicazione all'organismo nocivo desiderato oppure al suo habitat. Queste composizioni contengono almeno un composto della presente invenzione, come precedentemente descritto, in qualità di sostanza attiva, in combinazione oppure in associazione con uno o più altri componenti compatibili che, per esempio, sono sostanze-veicolo oppure diluenti solidi oppure liquidi, sostanze ausiliarie, tensioattivi o simili adatti per l'impiego desiderato e che sono accettabili in agronomia.

Queste composizioni possono anche contenere altri tipi di ingredienti, per esempio colloidi protettori, adesivi, addensanti, sostanze tixotropiche agenti di penetrazione, oli da applicare a spruzzo (in particolare per l'impiego contro acari),

stabilizzanti, agenti di conservazione (in particolare sostanze di conservazione contro le muffe, sequestranti oppure prodotti miticidi, nematocidi oppure fungicidi) oppure con proprietà di regolazione della crescita delle piante. In generale, i composti impiegati nella presente invenzione possono venire combinati con tutti gli additivi solidi oppure liquidi corrispondenti alle usuali tecniche di formulazione.

Tra le composizioni adatte per le applicazioni in agricoltura, in orticoltura o simili sono comprese formulazioni adatte per venire impiegate, per esempio, sotto forma di prodotti liquidi da spruzzare, polveri, granuli, nebbie, schiume, emulsioni o simili.

La dose di impiego efficace dei composti impiegati nella presente invenzione può variare entro ampi limiti, dipendendo, in particolare, dalla natura dell'organismo nocivo da eliminare oppure dal grado di infestazione, per esempio di colture con questi organismi nocivi. In generale, le composizioni (concentrate oppure diluente pronte per l'impiego) secondo la presente invenzione, usualmente contengono da circa 0,001 a circa 95% (in peso) di uno o più ingredienti attivi secondo la presente invenzione,

tra circa 1% e circa 95% di una o più sostanze-veicolo solide oppure liquide e, eventualmente da circa 0,1% a circa 50% di uno o più altri componenti compatibili, per esempio tensioattivi o simili.

Nella presente invenzione, il termine 'sostanza-veicolo' indica una sostanza organica oppure inorganica, naturale oppure sintetica, con la quale la sostanza attiva viene combinata per facilitarne l'applicazione, per esempio, alla pianta, ai semi oppure al terreno. Pertanto, questa sostanza-veicolo, in generale è inerte e deve essere accettabile (per esempio, accettabile in agronomia, in particolare per la pianta trattata).

La sostanza-veicolo può essere una sostanza solida, per esempio, argille, silicati naturali oppure sintetici, silice, resine, cere, fertilizzanti solidi (per esempio sali di ammonio), sostanze minerali naturali per il terreno, per esempio caolini, argille, talco, creta, quarzo, attapulgite, montmorillonite, bentoniti oppure terra di diatomee, oppure minerali sintetici macinati come silice, allumina oppure silicati in particolare silicati di alluminio oppure silicati di magnesio. Come sostanze-veicolo solide per granuli, sono adatte le seguenti: minerali naturali frantumati o frazionati, per

esempio calcite, marmo, pietra pomice, sepiolite e dolomite; granuli sintetici di farine inorganiche oppure organiche; granuli di sostanza organica per esempio segatura, gusci di noci di cocco, pannocchie di mais, gusci di mais oppure steli di tabacco; farina fossile, fosfato tricalcio, sughero polverizzato oppure nero-fumo assorbente; polimeri solubili in acqua, resine, cere; oppure fertilizzanti solidi. Se si desidera, tali composizioni solide possono contenere uno o più umidificanti, disperdenti, emulsionanti oppure coloranti compatibili che, quando sono solidi, possono anche servire come diluente.

La sostanza-veicolo può anche essere liquida, per esempio: acqua, alcoli, in particolare butanolo oppure glicole oppure anche loro eteri o esteri, in particolare metilglicol acetato; chetoni, in particolare acetone, cicloesanone, metiletil chetone, metilisobutilchetone, oppure isoforone, frazioni del petrolio come idrocarburi paraffinici oppure aromatici in particolare xileni oppure alchil naftaline; oli minerali oppure vegetali; idrocarburi alifatici clorurati, in particolare clorobenzeni; solventi solubili in acqua oppure solventi fortemente polari come dimetilformammide, dimetilsolfossido

oppure N-metilpirrolidoni, N-alchilpirrolidoni; trialchil fosfati; gas liquefatti; o prodotto simili oppure una loro miscela.

L'agente tensioattivo può essere un emulsificante, un disperdente oppure un umidificante del tipo ionico oppure non-ionico oppure può essere una miscela di tali tensioattivi. Tra questi vi sono per esempio sali di acidi poliacrilici, sali di acidi ligninsolfonici, sali di acidi fenolsolfonici oppure di acidi naftalensolfonici, prodotti di policondensazione di etilenossido con alcoli grassi o con acidi grassi oppure con esteri grassi o con ammine grasse, fenili sostituiti (in particolare alchilfenoli oppure arilfenolo), sali di esteri dell'acido solfosuccinico, derivati della taurina (in particolare, alchil-taurati), esteri fosforici di alcoli oppure di prodotti di policondensazione di etilenossido con fenoli, esteri di acidi grassi con polioli, oppure derivati funzionali di solfati, di solfonati oppure di fosfati dei composti di cui sopra. La presenza di almeno un agente tensioattivo, in generale, è essenziale quando l'ingrediente attivo e/o la sostanza-veicolo inerte sono soltanto scarsamente solubili in acqua oppure non sono solubili in acqua e la sostanza-veicolo della composizione per

l'applicazione è acqua.

Le composizioni della presente invenzione possono contenere inoltre altri additivi, per esempio disperdenti di polimeri, stabilizzanti oppure coloranti. Nelle formulazioni si possono usare adesivi, per esempio carbossimetilcellulosa oppure polimeri naturali o sintetici sotto forma di polveri, sotto forma di granuli oppure sotto forma di lattice, per esempio gomma arabica, alcol polivinilico oppure polivinil acetato, fosfolipidi naturali, per esempio cefaline oppure lecitine, oppure fosfolipidi sintetici. È possibile usare coloranti, per esempio pigmenti inorganici, per esempio: ossidi di ferro, ossidi di titanio oppure Blu di Prussia; coloranti organici, per esempio coloranti alizarinici, coloranti azoici oppure coloranti metallo ftalocianinici; oppure sostanze oligo-nutritive, per esempio sali di ferro, manganese, boro, rame, cobalto, molibdeno oppure zinco. Il polimero può essere con distribuzione casuale oppure può essere un copolimero a blocchi di alchil polietilen glicoli. La forma fisica dei tensioattivi polimeri può essere lineare oppure del tipo a pettine. I polimeri a pettine, in generale, sono poliacrilati oppure polimetacrilati innestati con polietilen glicole oppure possono

essere polimeri fenolici etossilati. Tra gli altri tensioattivi polimerici sono compresi alchil polisaccaridi, alchil poliglicosidi, sucrogliceridi di acidi grassi, copolimeri di vinilpirrolidone-vinil acetati, vinilpirrolidone-etilmetacrilato, anidride metil vinil etere-maleica e polimeri di vinilpirrolidone alchilati.

Le composizioni contenenti i composti di formula generale (I) che possono venire applicate per controllare insetti nocivi possono anche contenere sostanze dotate di effetto sinergico (per esempio piperonil butossido oppure sesamex), stabilizzanti, altri insetticidi, acaricidi, nematocidi per le piante, fungicidi, per esempio benomyl e iprodione, battericidi, sostanze che attraggono gli artropodi oppure repellenti oppure feromoni, deodoranti, aromatizzanti, coloranti oppure sostanze terapeutiche ausiliarie, per esempio oligoelementi. Questi possono venire impiegati per fare migliorare l'efficacia, la persistenza, la sicurezza, il potere di assunzione quando si desidera, la gamma di organismi nocivi controllati oppure per consentire alla composizione di esplicare altre funzioni utili nel medesimo animale oppure nell'area trattata.

In particolare, si è trovato, inaspettatamente

che la combinazione dei composti di formula generale (I) con piperonil-butossido, contro numerose ed importanti specie di organismi nocivi, per esempio Aphis gossypii e Myzus persicae dà come risultato un grado nettamente migliorato di attività pesticida e velocità di azione e, costituisce un'ulteriore caratteristica della presente invenzione.

Preferibilmente, si impiega piperonil butossido in combinazione con il composto di formula generale (I) in quantità di 10 - 200 g/ha, più preferibilmente di 20 - 100 g/ha, anche più preferibilmente di circa 40 g/ha.

Esempi di altri composti dotati di attività pesticida che possono venire introdotti oppure possono venire usati insieme con le composizioni della presente invenzione sono: acephate, chlopyrifos, demeton-S-methyl, disulfoton, ethoprofos, fenitrothion, fenamiphos, fonofos, iprodione, isazophos, isofenphos, malathion, monocrotophos, parathion, phorate, phosalone, pirimiphos-methyl, terbufos, triazophos, cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin, fenpropathrin, fenvalerate, permethrin, tefluthrin, aldicarb, carbosulfan, methomyl, oxamyl, pirimicarb, bendiocarb, teflubenzuron, dicofol, endosulfan, lindane, benzoximate, cartap, cyhexatin,

tetradifon, avermectins, ivermectins, milbemycins, thiophanate, trichlorfon, dichlorvos, diaceridine oppure dimetriadazole.

Le formulazioni che sono adatte in queste miscele sono quelle normalmente usate per una somministrazione orale di insetticidi ad animali, per esempio, formulazioni solide oppure liquide. Si possono preparare formulazioni solide mescolando queste miscele con tutti i tipi di sostanze alimentari animali, preferibilmente, con sostanze aromatizzanti. Si possono preparare formulazioni liquide sotto forma di sospensioni in olio minerale, preferibilmente con additivi accettabili per la salute degli animali per esempio aromatizzanti, dolcificanti, sostanze contro il sapore amaro.

Per la loro applicazione, i composti di formula (I) sono pertanto generalmente sotto forma di composizioni e sono in varie forme solide oppure liquide.

Forme solide di composizioni che possono venire usate sono polveri per la polverizzazione (con un contenuto di composto di formula (I) che arriva fino a 80%), polveri o granuli bagnabili (ivi compresi granuli disperdibili in acqua), in particolare quelli ottenuti mediante estrusione, compattazione,

impregnazione di una sostanza-veicolo granulare, granulazione partendo da una polvere (il contenuto del composto di formula (I) in queste polveri bagnabili o in questi granuli bagnabili essendo compreso tra circa 0,5 e circa 95%). Si possono usare composizioni solide omogenee oppure eterogenee contenenti uno o più composti di formula generale (I), per esempio granuli, compresse, tavolette oppure capsule per trattare acqua stagnante oppure acqua corrente per un determinato periodo di tempo. Si può ottenere un effetto simile usando cariche di alimentazione mediante gocciolatura oppure cariche di alimentazione intermittenti di concentrati disperdibili in acqua, come qui descritte.

Tra le composizioni liquide sono comprese, per esempio, soluzioni oppure sospensioni acquose o non acquose (per esempio concentrati emulsionabili, emulsioni, materiali scorrevoli, dispersioni oppure soluzioni) oppure aerosol. Tra le composizioni liquide sono compresi, in particolare concentrati emulsionabili, dispersioni, emulsioni, prodotti scorrevoli, aerosol, polveri bagnabili (oppure polveri per l'applicazione a spruzzo), prodotti scorrevoli secchi oppure paste per esempio forme di composizioni che sono liquide oppure sono destinate a

formare composizioni liquide quando vengono applicate, per esempio sotto forma di prodotti da applicare a spruzzo (ivi compresa l'applicazione a basso volume ed a ultra-basso volume) oppure sotto forma di nebbie o aerosol.

Composizioni liquide, per esempio sotto forma di concentrati emulsionabili o di concentrati solubili, più spesso contengono da circa 5 a circa 90% in peso di ingrediente attivo, mentre le emulsioni o le soluzioni che sono pronte per l'applicazione contengono, nel loro caso, circa 0,01 fino a circa 20% di sostanza attiva. Oltre al solvente, i concentrati emulsionabili oppure i concentrati solubili possono contenere, se necessario, circa 2% fino a circa 50% di additivi adatti, per esempio stabilizzanti, tensioattivi, agenti di penetrazione, inibitori della corrosione, coloranti oppure adesivi. Da questi concentrati, mediante diluizione con acqua, si possono ottenere emulsioni oppure microemulsioni aventi qualsiasi concentrazione desiderata, che sono particolarmente adatte per l'applicazione, per esempio a piante. Queste composizioni rientrano nell'ambito delle composizioni che possono venire impiegate nella presente invenzione. Le emulsioni possono essere del tipo acqua-in-olio oppure del tipo

olio-in-acqua e possono avere una consistenza densa.

Tutte queste dispersioni, emulsioni, micro-emulsioni oppure miscele da applicare a spruzzo acquose, possono venire applicate, per esempio a terreni coltivati, usando qualsiasi mezzo adatto, principalmente mediante applicazione a spruzzo in quantità che, in generale sono dell'ordine di grandezza compreso tra circa 100 e circa 1.200 litri di miscela di spruzzatura per ettaro, ma possono essere più elevate oppure più basse (per esempio applicazioni a basso volume oppure a ultra-basso volume) a seconda della necessità o a seconda della tecnica di applicazione. I composti o le composizioni secondo la presente invenzione vengono applicati opportunamente alla vegetazione ed in particolare a radici, semi, steli oppure foglie sui quali si devono eliminare organismi nocivi. Un altro metodo di applicazione dei composti o delle composizioni secondo la presente invenzione è mediante trattamento con prodotti chimici, ossia l'aggiunta di una formulazione contenente la sostanza attiva all'acqua di irrigazione. Questa irrigazione può essere un'irrigazione effettuata con dispositivi per innaffiare nel caso di pesticidi da applicare sulle foglie oppure può essere una irrigazione del terreno

o una irrigazione al di sotto del terreno nel caso di pesticidi per il terreno oppure nel caso di pesticidi sistemici.

Le sospensioni concentrate, che possono venire applicate mediante applicazione a spruzzo vengono preparate in modo da ottenere un prodotto fluido stabile che non sedimenta (macinazione fine) e che usualmente contiene da circa 10 a circa 75% in peso di sostanza attiva, da circa 0,5 fino a circa 30% di tensioattivi, da circa 0,1 fino a circa 10% di sostanze tixotropiche, da circa 0 a circa 30% di adatti additivi, per esempio anti-schiuma, inibitori della corrosione, stabilizzanti, agenti di penetrazione, adesivi e, come sostanza-veicolo, acqua oppure un liquido organico nel quale la sostanza attiva è scarsamente solubile oppure è insolubile. Alcune sostanze solide organiche oppure alcuni sali inorganici possono venire sciolti nella sostanza-veicolo per favorire la prevenzione di una sedimentazione oppure sotto forma di prodotti anti-congelamento per l'acqua.

L'impiego di formulazioni di concentrati emulsionabili è particolarmente preferito nel caso in cui si impieghino i composti della presente invenzione per applicazioni a spruzzo su foglie in

terreni coltivati per esempio verdure e cotone; oppure per il terreno in applicazioni a spruzzo nei solchi.

Le polveri bagnabili (o polveri per applicazione a spruzzo) vengono preparate usualmente in modo che esse contengano da circa 10% fino a circa 95% in peso di ingrediente attivo, da circa 20% fino a circa 90% di una sostanza-veicolo solida, da circa 0% fino a circa 5% di un tensioattivo, da circa 3% fino a circa 10% di un disperdente e, se necessario, da circa 0% fino a circa 10% di uno o più stabilizzanti e/o altri additivi per esempio agenti di penetrazione, adesivi, sostanze contro la formazione di agglomerati, coloranti o simili. Per ottenere queste polveri bagnabili, l'ingrediente attivo (gli ingredienti attivi) viene (vengono) accuratamente mescolati in un adatto miscelatore con ulteriori sostanze che possono essere impregnate sulla carica porosa e viene (vengono) macinati usando un mulino o un altro adatto apparecchio di macinazione. Si ottengono così polveri bagnabili la cui bagnabilità e la cui disperdibilità sono vantaggiose. Dette polveri bagnabili possono venire poste in sospensione in acqua in modo da ottenere qualsiasi concentrazione desiderata e questa sospensione può venire impiegata molto

vantaggiosamente, in particolare, per l'applicazione a foglie di piante.

I 'granuli disperdibili in acqua (WG)' (granuli che sono facilmente disperdibili in acqua) hanno composizioni che sono sostanzialmente simili a quelle delle polveri bagnabili. Essi possono venire preparati mediante granulazione di formulazioni descritte per le polveri bagnabili, mediante un metodo ad umido (contatto della sostanza attiva finemente suddivisa con la carica inerte e con una piccola quantità di acqua, per esempio 1-20% in peso, oppure con una soluzione acquosa di un disperdente o di un legante, seguito da essiccamento e da setacciatura) oppure mediante un metodo a secco (compattazione seguita da macinazione e da setacciatura).

L'impiego delle composizioni della presente invenzione sotto forma di granuli è particolarmente preferito per applicazioni nel terreno nelle quali le proprietà sistemiche dei composti sono particolarmente utili.

Esempi di composizioni specifiche

Gli **ESEMPI** di composizioni che seguono realizzati mediante tecniche ben note oppure mediante quelle qui descritte, illustrano composizioni per l'impiego contro organismi nocivi. Queste

composizioni contengono, come sostanza attiva, composti di formula generale (I), per esempio quelli descritti sopra. Una composizione come descritta negli **ESEMPI** può venire diluita in acqua ottenendo così una composizione applicabile a spruzzo a concentrazioni adatte per l'impiego sul campo. Descrizioni chimiche generiche dei marchi di fabbrica (per i quali tutte le percentuali che seguono sono espresse in percento in peso) usate nelle composizioni degli **ESEMPI 3A-3I** esemplificati qui di seguito sono le seguenti:

<u>Marchio di fabbrica</u>	<u>Descrizione chimica</u>
Igepal CO630	Nonil fenol etossilato
Rhodacal 70/B	Dodecilbenzene solfonato di calcio
Geronol	Miscele di dodecilbenzen solfonato di calcio e di un alchilfenolo etossilato
Agrosorb 24/28	Bentonite
Morwet D-425	Naftalen solfonato alchilato di Na
Rhodorsil	Polidimetilsilossano
Proxel GXL	1,3-benzoisotiazolin-3-one
Rubine Toner 2B0	Pigmento rosso
Biodac	Complesso con la cellulosa

ESEMPIO 3A

Si è preparata la seguente formulazione di concentrato emulsionabile (EC):

Composto 1:	10%
N-ottil pirrolidone	36%
Butirrolattone	24%
Igepal CO630	24%
Rhodacal 70/B	6%

Si possono preparare formulazioni di EC simili sostituendo il pirazolo (composto 1) con altri composti di formula I.

ESEMPIO 3B

Si è preparata la seguente formulazione granulare contenente le seguenti sostanze:

Composto 1:	1,5%
N-metil pirrolidone	10,5%
Geranol S/245	1,5%
Geranol S/256	1,5%
Propilen glicole	5%
Agrosorb 24/48	80,0%

Si possono preparare formulazioni granulari simili sostituendo il pirazolo (composto 1) con altri composti di formula I.

ESEMPIO 3C

Si è preparata la seguente formulazione per il

rivestimento di semi contenente i seguenti ingredienti:

Composto 1:	44,26%
Soprophor 860/P	0,82%
Soprophor FLK	2,05%
Morwet D-425	2,05%
Rhodorsil 454	0,08%
Rhodorsil 432	0,66%
Rhodopol 23	0,2 %
Propilen glicole	4,10%
Proxel GXL	0,1 %
Rubine Toner 2B0	0,82%
Acqua	44,86%

Si possono preparare formulazioni simili per il trattamento dei semi sostituendo il pirazolo (composto 1) con altri composti di formula I.

ESEMPIO 3D

Si prepara un granulato disperdibile bagnabile (WDG) che contiene i seguenti ingredienti:

Composto 1:	80 %
Oleil metil taurato di sodio	3 %
Poliacrilato di sodio	2,7%
Ligninsolfonato di sodio	14 %
Metil polisilossano	0,3%

Si possono preparare WDG simili sostituendo il

pirazolo (composto 1) con altri composti di formula I.

ESEMPIO 3E

Si prepara una formulazione di un concentrato emulsionabile (EC) che contiene i seguenti ingredienti:

Composto 1:	0,06%
Alchil polietossietere fosfati	12 %
Trietil fosfato	12 %
Aromatic 150	75,94%

Si possono preparare EC simili sostituendo il pirazolo (composto 1) con altri composti di formula I.

ESEMPIO 3F

Si prepara una formulazione di concentrato in emulsione che contiene i seguenti ingredienti:

Composto 1:	20 %
Metil caprilato caprato	30 %
Propilenglicole	5 %
Nonil fenolo etossilato	2 %
(HLB = 9)	
Ligninsolfonato di sodio	2 %
Metil polisilossano	0,4%
Acqua	40,6%

Si possono preparare concentrati di sospensione

simili sostituendo il pirazolo (composto 1) con altri composti di formula I.

ESEMPIO 3G

Si prepara una formulazione di un concentrato sotto forma di una soluzione contenente i seguenti ingredienti:

Composto 1:	15%
N-metil pirrolidone	50%
Tristirilfenolo etossilato (HLB = 12,5)	15%
Metil cocato	20%

Si possono preparare concentrati di soluzioni simili sostituendo il pirazolo (composto 1) con altri composti di formula I.

ESEMPIO 3H

Si riveste un granulato di un prodotto fertilizzante con un composto della presente invenzione ottenendo così una composizione avente i seguenti

ingredienti:

Composto 1:	0,03%
N-metil pirrolidone	0,10%
Nonilfenolo etossilato (HLB = 8)	0,3 %
Dodecil benzen solfonato di calcio	0,1 %
Granulato di fertilizzante N-P-K (20/40 mesh) 20-12-16	99,47%

Si possono preparare granuli simili usando altri composti di formula I.

ESEMPIO 3I

Si produce un granulato di BIODAC mediante

rivestimento con il composto della presente invenzione ottenendo così una composizione che contiene i seguenti ingredienti:

Composto 1:	0,03%
N-metil pirrolidone	0,10%
Nonilfenol etossilato (HLB = 8)	0,3 %
Dodecil benzen solfonato di calcio	0,1 %
Glicol propilenico	2,0 %
Granuli di BIODAC (30/60)	97,47%

Si possono preparare granuli simili usando altri composti di formula (I).

Come risulta evidente dai precedenti impieghi di pesticidi, la presente invenzione, inaspettatamente, mette a disposizione composti insetticidi sistemici, composizioni insetticide sistemiche e metodi di impiego insetticidi sistemici di detti composti per il controllo di numerose specie di insetti nocivi che comprendono in particolare afidi, insetti che saltano e diversi tipi di cimici.

Una caratteristica della presente invenzione pertanto mette a disposizione un metodo per il controllo di organismi nocivi, per esempio insetti nocivi in un luogo che consiste nel trattamento del luogo (per esempio mediante applicazione o somministrazione) con una quantità efficace di un composto di formula generale (I). Il

luogo può essere un'area usata oppure che deve venire usata per fare crescere una coltura. Il luogo è, per esempio, una parte di una pianta e comprende, per esempio, i semi di piante oppure le radici di piante. Come alternativa il luogo è il mezzo nel quale le piante crescono, per esempio terreno oppure acqua.

Questi composti sono particolarmente utili nel controllo, mediante azione sistemica, di insetti nocivi che si trovano sulle foglie, che si nutrono sulle porzioni di piante situate al di sopra del terreno. Si realizza così un controllo di organismi nocivi che si trovano sulle foglie mediante applicazione alle radici delle piante o ai semi delle piante, con successivo trasferimento sistemico verso le porzioni delle piante situate al di sopra del terreno.

Come indicato sopra, i composti dell'invenzione vengono impiegati vantaggiosamente per il controllo sistemico di insetti nocivi. Con il termine controllo si intende comprendere, per esempio uccisione, inibizione, effetto di combattere, compressione, effetto di conferire caratteristiche di repellenza oppure effetto deterrente per gli insetti nocivi oppure, in alternativa, mediante questi mezzi oppure altri mezzi, proteggere una pianta allo scopo di

impedire un danno alla pianta provocato dagli insetti nocivi.

L'invenzione, come precedentemente descritto mette a disposizione metodi di controllo di insetti nocivi mediante applicazione oppure somministrazione di una quantità efficace di composti di formula (I) in corrispondenza di un luogo che comprende il trattamento del luogo. Tra le classi di insetti nocivi che possono venire controllate in modo sistemico con i composti della presente invenzione sono compresi l'ordine degli Omotteri (che pungono e che succhiano), l'ordine degli Emitteri (che pungono e che succhiano) e l'ordine dei Tisanotteri. L'invenzione è particolarmente adatta per afidi e per tripidi.

Nell'impiego pratico per il controllo di insetti nocivi, un metodo consiste per esempio nell'applicare a piante o a parti di piante o al mezzo nel quale esse crescono, una quantità efficace di un composto della presente invenzione. Più specificamente, in un tale metodo, il composto attivo, in generale, viene applicato alle radici delle piante, ai semi delle piante o al terreno oppure all'acqua nella quale le piante crescono in una quantità efficace del composto o della composizione contenente detto composto

sufficiente a controllare una infestazione di organismi nocivi sulle foglie.

Come qui descritto, i composti e le loro composizioni possono venire applicati in quantità efficaci adottando numerose differenti tecniche facilmente note a coloro che sono esperti nel settore. Tra queste tecniche sono comprese, per esempio: come applicazione nel terreno a colture di campo da circa 5 fino a circa 1000 g di sostanza attiva/ha, preferibilmente da circa 50 a circa 250 g di sostanza attiva/ha; come bagnatura delle radici per pianticelle oppure irrigazione con gocciolamento a piante sotto forma di una soluzione o una sospensione liquida contenente da circa 0,075 fino a circa 1000 mg di sostanza attiva/l, preferibilmente da circa 25 fino a circa 200 mg di sostanza attiva/l; e come trattamento dei semi da circa 0,03 fino a circa 40 g di sostanza attiva/kg di semi, preferibilmente da circa 0,5 a circa 7,5 g di sostanza attiva/kg di semi. Questi dosaggi possono essere più elevati oppure più bassi rispetto ai suddetti intervalli di valori, a seconda di fattori come il tipo e le dimensioni dei semi ed il tipo di organismi nocivi da controllare. In condizioni ideali a seconda dell'organismo nocivo da controllare, il

dosaggio più basso può offrire un'adeguata protezione. D'altro canto, avverse condizioni atmosferiche, la resistenza dell'organismo nocivo o altri fattori possono richiedere che la sostanza attiva venga usata in corrispondenza dei dosaggi più elevati. Il dosaggio ottimale, usualmente dipende da numerosi fattori, per esempio, il tipo di organismo nocivo da controllare, il tipo oppure lo stadio di crescita della pianta infestata, la distanza tra le radici oppure anche il metodo di applicazione. Le effettive composizioni impiegate e il loro dosaggio di applicazione efficace verranno scelti in modo da ottenere l'effetto desiderato (gli effetti desiderati) da parte dell'utilizzatore o di altre persone esperte nel settore.

Nel caso di una applicazione al terreno, il composto attivo, generalmente in una composizione formulata, viene distribuito uniformemente sull'area che deve venire trattata (ossia per esempio effettuando un trattamento di ampia diffusione o un trattamento con nastri) in qualsiasi modo adatto. Si può effettuare l'applicazione, se si desidera, al campo o all'area in cui cresce la coltura, in generale oppure in stretta vigilanza rispetto al seme o alla pianta da proteggere dall'attacco. Il

componente attivo può venire introdotto nel suolo mediante spruzzatura con acqua al di sopra dell'area oppure può venire fatto arrivare sul terreno mediante l'azione naturale della pioggia. Durante oppure dopo l'applicazione, il composto formulato, se si desidera, può venire distribuito meccanicamente nel terreno, per esempio, mediante aratura , mediante l'impiego di un erpice a dischi oppure mediante l'impiego di catene di trascinamento. L'applicazione può venire effettuata prima della piantagione, all'atto della piantagione, dopo la piantagione, ma prima che la germogliazione sia avvenuta oppure dopo che la germogliazione è avvenuta.

Inoltre, un metodo di controllo può anche comprendere il trattamento dei semi prima della piantagione con successivo controllo degli insetti delle foglie che attaccano le parti aeree delle piante infestate dopo che sono piantati i semi. I metodi di controllo degli organismi nocivi per mezzo dei composti della presente invenzione, così realizzano un controllo di organismi nocivi che si cibano su parti della pianta lontane dal punto di applicazione, per esempio, insetti che si cibano delle foglie che vengono controllati mediante l'azione sistemica del composto attivo quando esso

viene applicato, per esempio, alle radici di una pianta oppure ai semi di una pianta prima della piantagione. Inoltre, i composti dell'invenzione possono ridurre l'attacco su piante per mezzo di effetti di anti-alimentazione o effetti di repulsione.

I composti dell'invenzione e i relativi metodi di controllo di organismi nocivi sono particolarmente importanti della protezione dei campi, dei foraggi, delle piantagioni, delle colture in serra, dei frutteti oppure dei vigneti, di piante ornamentali oppure di alberi di piantagioni o alberi di foreste, oppure di prati, per esempio: cereali (come avena, orzo, frumento oppure riso); verdure (come fagioli, colture di colza, cucurbitacee, lattuga, spinaci, sedano, cipolle, pomodori o asparagi); colture da campo (come cotone, tabacco, mais, sorgo, luppolo, arachidi oppure soia); piccoli frutti (come mirtilli oppure fragole); piantagioni (come caffè oppure cacao); frutteti oppure boschetti (come di frutti con nocciolo (pesche, mandorle oppure nettarine), mele oppure frutti con semi, agrumi (arance, limoni, pompelmi), alberi di noce americana o di avocado; vigneti; piante ornamentali; fiori oppure verdure oppure arbusti sotto vetro oppure in giardini o in

parchi; alberi da foreste, (sia decidui che sempre-verdi) in foreste, in piantagioni oppure in asili; oppure prati erbosi.

ESEMPIO A1

Si sono effettuati i seguenti procedimenti di prova esemplificativi, usando i composti dell'invenzione, per determinare l'uso pesticida e l'attività pesticida dei composti della presente invenzione. Le specie specifiche esaminate erano le seguenti:

GENERE, SPECIE	DENOMINAZIONE COMUNE	ABBREVIAZIONE
Schizaphis graminum	Afide della cimice verde	TOXOGR
Aphis gossypii	Afide del cotone	APHIGO

I composti in esame sono stati formulati per venire impiegati secondo i metodi che seguono adottati per ciascuno dei procedimenti di prova.

Procedimenti di prova:

Si è preparata una soluzione-madre oppure una sospensione-madre aggiungendo 15 mg del composto in esame a 250 mg di dimetilformammide, 1250 mg di acetone e 3 mg della miscela di emulsionanti indicata sopra. Quindi, si è aggiunta acqua per ottenere una concentrazione del composto in esame di 150 ppm. Se necessario, si è effettuato un trattamento con ultrasuoni per assicurare una completa dispersione.

I composti di prova formulati sopra sono stati

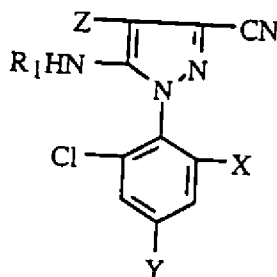
quindi valutati per ciò che riguarda la loro attività pesticida in corrispondenza delle concentrazioni specificate, in ppm (parti per milione) in peso, secondo il seguente procedimento di prova.

Afide del cotone (su cotone) e cimice verde (su sorgo) - valutazione sistemica:

Si è preparata una soluzione-madre oppure una sospensione-madre per fornire 5 ml di una dose concentrata per un terreno di 20 ppm (e successivi diluizioni di 10,0, 5,0, 2,5, 1,25 e 0,625 ppm) sotto forma di una pozione a vasi da 6 cm contenenti piante di cotone e piante di sorgo. Le piante di cotone sono state preventivamente infestate con afidi del cotone, circa due giorni prima del trattamento e con cimici verdi un giorno prima del trattamento. Dopo avere lasciato a sé le piante per circa tre giorni, si sono valutate le piante per ciò che riguarda l'attività delle afidi. Nuovamente, in corrispondenza del sesto giorno, le piante sono state valutate per ciò che riguarda l'attività delle afidi. Si sono contate le afidi del cotone e le cimici verdi del cotone e si è valutato il grado di mortalità. Si è valutato il grado di mortalità sei giorni dopo l'infestazione.

RISULTATI

LC50 DI ORGANISMI NOCIVI DELLE FOGLIE CON UNA APPLICAZIONE DI POZIONE AL TERRENO DI COMPOSTI (CONCENTRAZIONE NEL TERRENO, IN PPM)



NOTE: APHIGO = afide del cotone; TOXOGR = cimice verde

COMP. N.	X	Y	R1	Z	=AFIDE =DEL COTONE	=CIMICE VERDE =DEL SORGO
1	Cl	CF ₃	H	SOEt	0,21	0,6
2	Cl	OCF ₃	H	SOEt	0,9	0,2
3	Br	CF ₃	H	SOEt	0,8	1,0
4	Br	OCF ₃	H	SOEt	circa 2,0	1,0
5	Cl	CF ₃	CH ₃	SOEt	0,26	0,16
6	Cl	CF ₃	Et	SOEt	3,5	1,1
7	Br	OCF ₃	Et	SOEt	13	1,2

P1	Cl	CF ₃	H	SEt	3,85	>20
P2	Cl	CF ₃	H	SO ₂ Et	10	22
P3	Cl	CF ₃	H	SOCF ₃	11,3	>20

P1 è il composto 70 di EP-A-0295117, ossia 5-ammino-3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-4-etilsolfenilpirazolo.

P2 è il composto 81 di EP-A-0295117, ossia 5-ammi-

no-3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-4-etansolfonilpirazolo.

P3 è il composto 52 di EP-A-0295117, ossia 5-ammino-3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-4-trifluorometansolfonilpirazolo, noto anche come fibronil.

ESEMPIO A2

L'esempio che segue illustra l'interazione biologica tra i composti della presente invenzione e il piperonil-butoossido.

Metodo:

Si è formulato il composto 1, sotto forma di una formulazione EC, con acqua all'opportuna diluizione ottenendo così dosaggi di 50, 12,5 e 3,13 g/ha. Inoltre, si è mescolato piperonil butossido con il composto 1 in diluizioni tali da ottenere dosaggi di 10, 20 oppure 40 g/ha sotto forma di una miscela per serbatoio. Si sono applicate le soluzioni di miscela per serbatoio usando un apparecchio a spruzzo su rotaia allo scopo di diffondere 200 l/ha di volume di spruzzo a 40 p.s.i. Nel caso delle piante infestate da Aphis gossypii, i risultati ottenuti un giorno dopo il trattamento (DAT) illustrano l'effetto sinergico del piperonil butossido. Le piante infestate da Myzus persicae sono state contate fino a 6 DAT.

Il 6 DAT su piante infestate con M. Persicae indica anche esso il sinergismo del composto 1 con piperonil butossido.

Grado di mortalità percentuale di Myzus persicae su melanzane 6 DAT di applicazione alle foglie

		Piperonil-butossido			
		0 g/ha	10 g/ha	20 g/ha	40 g/ha
Composto 1	0	--	35	0	0
	50 g/ha	30	81	84	95
	12,5 g/ha	0	33	79	86
	3,13 g/ha	0	0	21	70

Grado di mortalità percentuale di Aphis gossypii su cotone 1 DAT di applicazione sulle foglie.

		Piperonil-butossido			
		0 g/ha	10 g/ha	20 g/ha	40 g/ha
Composto 1	0	--	23	0	24
	50 g/ha	40	76	91	95
	12,5 g/ha	5	57	56	89
	3,13 g/ha	0	0	38	80

Grado di mortalità percentuale di Aphis gossypii su cetrioli 1 DAT di applicazione sulle foglie.

		Piperonil-butossido			
		0 g/ha	10 g/ha	20 g/ha	40 g/ha
Composto 1	0	--	23	0	19
	50 g/ha	80	52	96	91
	12,5 g/ha	34	84	95	82
	3,13 g/ha	0	43	49	69

I composti della presente invenzione possono anche venire usati per controllare organismi nocivi che si trovano in settori non agricoli.

Nel settore della medicina veterinaria o dell'allevamento del bestiame, oppure nel mantenimento della salute pubblica contro artropodi, elminti oppure protozoi che sono parassiti all'interno oppure all'esterno di vertebrati, in particolare vertebrati a sangue caldo, per esempio uomo oppure animali domestici, per esempio buoi, pecore, capre, cavalli, maiali, pollame, cani o gatti, per esempio Acarini, ivi compresi zecche (p.e. Ixodes spp., Boophilus spp. p.e. Boophilus micropolus, Amblyomma spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp. p.e. Rhipicephalus appendiculatus, Haemaphysalis spp., Dermacentor spp., Ornithodoros spp., (p.e. Ornithodoros moubata) e acari (p.e. Damalinia spp., Dermatophyes gallinae, Sarcoptes spp. p.e. Sarcoptes spp. p.e. Sarcoptes scabiei, Psoroptes spp., Chorioptes spp., Demodex spp., Eutrombicula spp.); Ditteri (p.e. Aedes spp., Anopheles spp., Dermatobia spp., Haematobia spp., Musca spp., Hippoboscidae spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Simulium spp.); Stomoxys spp., Emitteri (p.e. Triatoma spp.); Ftiratteri (p.e. Damalinia spp., Linognathus spp.); Sifonatteri (p.e.

Ctenocephalides spp.); Dictiotteri (p.e. Periplaneta spp., Blatella spp.); Imenotteri (p.e. Monomorium pharaonis); per esempio contro infezioni del tratto gastro-intestinale provocato da vermi di nematodi parassiti, per esempio membri della famiglia Trichostrongylidae, Nippostrongylus brasiliensis, Trichinella spiralis, Haemonchus contortus, Trichostrongylus colubriformis, Nematodirus batus, Ostertagis circumcincta, trichostrongylus axei, Cooperias spp. E Hymenolepis nana; nel controllo e nel trattamento di malattie provocate da protozoi causate, per esempio da Eimeria spp. p.e. Eimeria tenella, Eimeria acervulina, Eimeria brunetti, Eimeria maxima e da Eimeria necatrix, Trypanosoms cruzi, Leishaminia spp., Plasmodium spp., Babesia spp., Trichomonadidae spp., Histomonas spp., Giardia spp., Toxoplasma spp., Entamoeba histolytica e da Theileria spp.

Inoltre, i composti dell'invenzione possono essere utili per la coccidiosi, una malattia provocata da infezioni provenienti da parassiti costituiti da protozoi del genera Eimeria.

I composti sono utili inoltre per controllare pesti che creano un problema per la salute dell'uomo, per esempio zanzare (p.e. Culex quiquefasciatus) e

mosche nere (*Simulium spp.*, p.e. *Simulium chutteri* e *S. McMahoni*). Essi possono venire usati per controllare organismi nocivi che si trovano in strutture fabbricate dall'uomo, in particolare termiti, e realizzano una buona attività di repellenza contro organismi nocivi ed inoltre hanno un buon profilo di tossicità nei confronti di mammiferi che presenta vantaggi in termini di esposizione dei lavoratori quando il pesticida viene applicato a tali strutture.

Essi possono anche venire applicati contro organismi nocivi acquatici, per esempio contro pidocchi di mare di salmone mobili (*Lepeophtheirus salmonis*). Un vantaggio dei composti della presente invenzione è la loro possibilità di controllare tali organismi nocivi acquatici in presenza di organismi non-bersaglio, ossia in presenza di NTO. Gli NTO sono organismi (utili) che contengono chitina, che condividono l'ambiente acquatico con gli organismi nocivi che è desiderabile controllare per mezzo dei composti della presente invenzione. Tra gli esempi di NTO sono compresi effimeri 'stoneflies', 'caddisflies' (che sono importanti alimenti dei pesci); 'sideswimmers', gamberetti di acqua dolce e gamberi di acqua dolce (tutti crostacei importanti per mantenere l'acqua

pulita da detriti organici che galleggiano).

Inoltre, si può effettuare efficacemente il controllo di organismi nocivi, per esempio di cavallette (*Melanoplus spp.*, p.e. *Melanoplus sanguinipes*) e di locuste (*Locustana spp.*, p.e. *Locustana pardalina*), usando i composti della presente invenzione, da soli oppure in combinazione con altre sostanze, per esempio una sostanza dotata di effetto sinergico come il piperonil butossido.

I composti dell'invenzione hanno attività di repellenza contro numerosi organismi nocivi, ivi compresa la cimice del riso (cimice puzzolente *Nezara spp.*), il verme filiforme (*Agriotes spp.*), scarafaggi (*Blatella spp.*, e *Periplaneta spp.*), mosca bianca (*Bemisia spp.*) e termiti (*Reticulotermes spp.*). Questo tipo di attività può essere utile in molte differenti aeree, per esempio, nell'esercitare un effetto di repulsione su zanzare e su zecche e su diversi altri insetti che mordono, per esempio quelli elencati sopra tramite un'applicazione topica sulla pelle o sul vestiario.

La bassa tossicità dei composti della presente invenzione offre inoltre vantaggi in numerosi altri settori, ivi compresi, ma senza alcuna limitazione, i seguenti:

il trattamento di organismi nocivi che si trovano in granaglie immagazzinate, per esempio *Tibloium castaneum*, *Tibolium confusum*, *Sitotroga cerealola*, *Snagasta kuhniella*, e *Tenebrio molitor*;

un effetto anti-falene mediante spruzzatura o incorporazione nelle fibre oppure applicazione in sostanze di pulitura a secco;

applicazione ai tronchi degli alberi per impedire una migrazione verso l'alto di larve di falene gessose;

ed incorporazione nei mezzi di piantagione di una serra per fare diminuire i culici dei funghi, le cimici delle scrofe, le lumache ed altre infestazioni del terreno e delle piante.

Inoltre, si è trovato che composizioni particolarmente utili per trattamenti di animali sono miscele dei composti di formula (I) con sostanze di regolazione della crescita degli insetti (IGR). Una miscela particolarmente preferita è la combinazione di un composto di formula (I) con lufenuron, ossia la {N-[[[2,5-dicloro-4-(1,1,2,3,3,3-esafluoropropossi)-fenil]ammino]-carbonil]-2,6-difluorobenzammide}.

Miscele simili vengono descritte in WO 95/33380 come sostanze dotate di effetto sinergico per applicazioni nel campo agrochimico. Le miscele della presente

invenzione sono le più importanti per il loro effetto a lungo termine e anche per il loro buon margine di sicurezza per applicazioni nel settore veterinario. Esse inoltre sono utili al massimo grado a causa della loro attività combinata su zecche e su pulci in particolare quelli su animali domestici, per esempio cani oppure gatti. In particolare, i composti della presente invenzione hanno una buona attività iniziale contro le pulci, che diminuisce con il trascorrere del tempo, mentre il lufenuron ha una scarsa attività contro le pulci dopo la sua applicazione iniziale all'animale domestico, ma ha una maggiore efficacia per un certo tempo dopo l'applicazione. La combinazione pertanto realizza un eccellente controllo delle pulci in un prolungato periodo di tempo. Inoltre, mentre il lufenuron in generale realizza un controllo piuttosto debole delle zecche, i composti della presente invenzione realizzano un buon grado di controllo per un prolungato periodo di tempo dopo l'applicazione. La combinazione dei composti della presente invenzione con IGR in particolare con il lufenurolo, pertanto, sorprendentemente, mette a disposizione una nuova soluzione per il problema del controllo delle pulci e delle zecche. Un altro vantaggio di tali miscele è costituito dal

fatto che esse sono ben adatte per una somministrazione orale. Un ulteriore vantaggio è costituito dal fatto che queste combinazioni danno a disposizione un periodo di controllo prolungato ed hanno una attività ad ampio spettro. In generale, i dosaggi opportuni sono compresi tra 5 e 50 mg/kg preferibilmente tra 10 e 30 mg/kg per i composti di formula (I), 'mg/kg' in questo caso indicando i milligrammi del composto di formula (I) per chilogrammo di peso corporeo dell'animale. La quantità di IGR presente nella miscela varierà a seconda dell'efficacia del IGR e a seconda delle precise condizioni di impiego. Una somministrazione alla settimana e, preferibilmente, una somministrazione al mese o per un periodo di tempo più lungo in generale realizza una buona efficacia.

Gli esempi non limitativi che seguono illustrano la presente invenzione. Nella descrizione che segue, 'DAT' significa giorni dopo il trattamento, 'WAT' significa settimane dopo il trattamento; 'HPT' significa ore dopo l'esposizione; 'DPT' significa giorni dopo l'esposizione; 'ppm' significa parti per milione; 'a.i.' significa ingrediente attivo; 'Dboard' significa legno compensato.

ESEMPIO B1

Si sono effettuati esperimenti in Sud Africa in grondaie che facevano fluire acqua al di sopra di luoghi di riposo della mosca nera (Simulium chutteri) e si è applicato il composto usando una pipetta. Le mosche nere selezionano le particelle in modo così efficace che esse catturano essenzialmente 100% del materiale che fluisce attraverso il canale di prova. I risultati sono stati di seguenti:

Composto NO.	0,05 ppm/10 minuti	0,1 ppm/10 minuti
1	grado di mortalità 40-91%	grado di mortalità 70-97%
5	grado di mortalità 0%	grado di mortalità 0%

ESEMPIO B2

Le prove che seguono illustrano l'attività dei composti della presente invenzione contro Horn fly, *Haematobia irritans*. Le soluzioni sono state applicate sotto forma di un prodotto di versamento a un bue e sono state valutate per la presenza oppure l'assenza di mosche dotate di antenne, espressa come grado di efficienza percentuale nel mantenere gli animali privi di mosche. I composti dell'invenzione sono stati applicati sotto forma di soluzioni all'1% (10 mg/ml) con una media di 29,5 ml/animale, ottenendo così un dosaggio di circa 1 mg di ingrediente attivo per kg di peso corporeo

dell'animale. I risultati sono stati i seguenti:

	1HPT	6HPT	4HPT	48HPT	7DPT	14DPT
Composto 1	98	100	100	99,6	100	100
Composto 5	96	100	100	99,8	100	99,2

	21DPT	28DPT	35DPT	42DPT	49DPT	
Composto 1	84	81	78	56	40	
Composto 5	95	93	86	82	89	

ESEMPIO B3

L'esperimento che segue illustra l'attività del composto 1 dell'invenzione contro zecche di cane marroni (*Rhipicephalus sanguineus*). Ai cani è stata somministrata una dose orale del composto in olio di mais:DMSO (1:1) ad un dosaggio di 10 mg/kg di peso corporeo, e si è valutata la mortalità percentuale per pulci e per zecche (che erano cadute dal corpo del cane) in corrispondenza di 1, 9, 16, 23, 30 e 37 giorni dopo il trattamento (DPT).

	<u>1DPT</u>	<u>9DPT</u>	<u>16DPT</u>	<u>23DPT</u>
Composto 1	100	100	73	68

In corrispondenza del 23° giorno, le zecche attaccate ai cani durante il trattamento erano moribonde oppure erano morte.

ESEMPIO B4

Si sono effettuati gli esperimenti che seguono in Sud Africa e detti esperimenti illustrano

l'attività dei composti della presente invenzione contro locuste marroni (*Locustana pardalina*).

Una soluzione del composto 1 (formulata sotto forma di un concentrato emulsionabile come nell'esempio 3A di cui sopra) in acqua è stata applicata alle foglie con un volume di spruzzatura di 1200 ml/ha a sorgo da foraggio con un dosaggio di applicazione equivalente a 10 g di ingrediente attivo/ha. Un giorno dopo l'applicazione dell'ingrediente attivo, si sono poste locuste adulte raccolte su campo sul sorgo usato come foraggio. Si è valutato il grado di mortalità percentuale in confronto con un controllo non trattato 2 e 3 giorni dopo il trattamento (DAT).

In corrispondenza del 2° giorno dopo il trattamento si è osservato un grado di mortalità di circa 80%. 3 giorni dopo il trattamento si è osservato un grado di mortalità superiore a 95%.

ESEMPIO B5

Si è effettuato un trattamento con shampoo simulato per composti della presente invenzione, in cui si sono preparate le soluzioni in acqua e si sono esposti culici di testa di persona adulta (*Pediculus humanus*) alle soluzioni per 10 minuti. Si è valutato il grado di mortalità dopo 24 ore.

Grado di mortalità del culice *Pediculus* esposto a shampoo simulato

	<u>Quantità (ppm)</u>	<u>Grado di mortalità dopo 24 ore</u>
Controllo costituito da acqua	—	4,0
Composto 1	2.500	58,7
	625	24,0
	156	4,1

ESEMPIO B6

Si è effettuata la prova che segue per determinare l'efficacia dei composti della presente invenzione contro la mosca domestica (*Musca domestica*) che si trova nel letame di buoi e di polli. Si sono tritati i composti della presente invenzione sotto forma di un prodotto di colatura al letame e nella tabella che segue viene indicato il grado di controllo della mosca domestica adulta, espresso come percentuale di controllo di larve o di crisalidi di mosca nel letame che non si sono trasformate in adulti.

	<u>Quantità (ppm)</u>	<u>Letame di polli</u>	<u>Letame di buoi</u>
Composto 1	1000	100	100
	500	100	100
	250	100	100
	125	100	99,5
	25	99,4	85,7
Composto 5	1000	100	100
	500	100	100
	250	100	100
	125	100	100
	25	99,4	72,5

ESEMPIO B7

Si sono esaminate larve al secondo stadio larvale della zanzara Southern House (*Culex quinquefasciatus*) in bicchieri contenenti acqua trattata con un composto tecnico. 4 giorni dopo il trattamento, si sono determinati i valori CL50 per il composto 1 e si è trovato il valore 31,0 parti per bilione (ppb). Il composto 5 non ha provocato mortalità in corrispondenza dei dosaggi esaminati.

ESEMPIO B8

L'esperimento che segue illustra l'attività di composti della presente invenzione contro lo scarafaggio germanico *Blatella germanica* e mostra la possibilità del piperinoil butossido (PBO) di sinergizzare questi composti. Si è trattato legno compensato con una soluzione a spruzzo del composto e si è lasciato a sè per 1 giorno oppure per 28 giorni prima di esporre gli scarafaggi al legno compensato per 2 ore. Il grado di mortalità degli scarafaggi è stato valutato 72 ore dopo la loro esposizione al legno compensato trattato e si è così rilevato il grado di mortalità percentuale. Il dosaggio di applicazione dei composti è espresso come percentuale di sostanza attiva in mg/m².

	<u>Quantità</u>	<u>1Dboards</u>	<u>28Dboards</u>
Composto 1	400	26	48
	200	0	8
	100	6	8
Composto 1 + PBO	400 + 1200	68	70
	200 + 600	44	6
	100 + 300	20	24
Composto 5	400	100	96
	200	64	100
	100	20	18
Composto 5 + PBO	400 + 1200	82	84
	200 + 600	86	60
	100 + 300	4	8

ESEMPIO B9

Si è effettuato uno 'screening' in vitro del composto 1 sugli stadi mobili di pidocchi di mare del salmone (*Lepeophtheirus salmonis*). Si è sciolto il composto 1 in glicol propilenico e si è diluito in acqua di mare ottenendo dosaggi di 0,001, 0,01, 0,10, 1,0, 10,0 mg/l. Si sono effettuate due replicazioni di venti pidocchi ciascuna nei trattamenti per ventidue ore. Si sono confrontati i trattamenti con i controlli di acqua di mare e con una soluzione in DMF per 1 ora, in corrispondenza di 1, 2 e 3 giorni dopo il trattamento. Le percentuali di sopravvivenza di *L. salmonis* sono indicate nella tabella che segue:

Concentrazione Cpd 1 (mg/l)	Tempo dopo l'esposizione			
	1 ora	1DAT	2DAT	3DAT
0	100	905	92,5	85,0
0,001	100	95,0	97,5	87,5
0,01	100	17,5	0	0
0,1	100	0	0	0
1,0	0	0	0	0
10,0	0	0	0	0

Questi risultati indicano chiaramente la possibilità dei composti della presente invenzione di controllare i pidocchi del salmone, per esempio sotto forma di un trattamento per via orale, in particolare in vista del loro buon profilo tossicologico acquatico.

ESEMPIO B10

Si è effettuata la prova che segue su nidi di vespe che pungono (*Polistes spp.*) *Polistes spp.* sono le vespe che formano un cono di carta al di sotto dei cornicioni di edifici ed in luoghi protetti. Si sono preparate le soluzioni del composto 1 sotto forma di formulazioni di concentrati emulsionabili e si sono spruzzate usando un apparecchio spruzzatore a pompa direttamente sul nido per 3-5 secondi. La copertura si è estesa a tutto il nido dovunque era possibile per essere sicuri che tutte le vespe presenti nel nido venissero bagnate. Le vespe che erano fuori dal

nido sono state esposte soltanto se esse sono tornate nel nido. Per ogni trattamento si sono selezionati nidi con 12 o più individui e si è contato il numero iniziale ed il numero finale di individui. I risultati (espressi come controllo percentuale di *Polistes spp*) sono stati i seguenti:

	1DAT	3DAT	7DAT
Cpd 1 al 0,25%	88,9	91,7	97,2
Cpd all'1,0%	100	100	98,2

ESEMPIO B11

Si è effettuato un biosaggio su termiti sotterranee dell'Est (*Reticulotermes flavipes*) sotto forma di un terreno trattato, prova di non-scelta con le termiti confinate nel terreno trattato. In ciascuna coppa trattamento si sono introdotti due millilitri di soluzioni, si è lasciato evaporare l'acetone e si sono introdotte le termiti. Si è letto il risultato del trattamento in corrispondenza di una settimana e ancora in corrispondenza di due settimane per determinare il grado di mortalità, che viene espresso ~~come~~ ppm della soluzione di trattamento. Si è nuovamente effettuata questa prova per verificare i risultati. I valori espressi sono la media di due prove.

	<u>CL50 ppm 1WAT</u>	<u>CL50 ppm 2WAT</u>
Composto 5	3,6	0,39
Composto 1	2,6	0,38

Anche in una prova effettuata con un'esca per termiti, si è introdotto il composto 1 in blocchi-esca e lo si è somministrato a 300 termiti-operaie. La prova presentava un blocco trattato e un blocco non trattato, in cui le esche erano attaccate alla principale colonia di termiti mediante un tubetto di neoprene in modo che le termiti dovevano scovare l'esca. Le termiti venivano uccise in corrispondenza del sito dell'esca oppure erano in grado di muoversi a partire dall'esca, lasciando una traccia di feromone per le termiti sopravvenienti. In corrispondenza del sito in cui si trova l'esca si è avuta una morte iniziale e ciò ha avuto come conseguenza che le termiti sopravvenienti hanno trascurato l'esca. I risultati sono riportati qui di seguito (da notare che il numero riportato tra parentesi è il rapporto tra la percentuale di esca consumata e la percentuale consumata nel blocco non trattato):

Grado di mortalità percentuale 21DAT (e percentuali di esca consumata in confronto al controllo)

	10 ppm	1 ppm	0,1 ppm	0,01 ppm
ppm Cpd 1	8 (13:167)	21 (53:141)	267 (77:98)	39 (61:77)

Composizioni

Le composizioni solide oppure liquide per una applicazione topica ad animali, a legname, a prodotti immagazzinati oppure a materiali per uso domestico, usualmente, contengono da circa 0,00005% a circa 90%, più in particolare, da circa 0,001% fino a circa 10% in peso di uno o più composti di formula generale (I). Per la somministrazione ad animali, per via orale oppure per via parenterale, ivi comprese composizioni solide oppure liquide per somministrazione percutanea, queste composizioni, normalmente contengono da 0,1% in peso fino a circa 90% in peso di uno o più composti aventi la formula generale (I). I prodotti alimentari contenenti farmaci, normalmente, contengono da circa 0,001% fino a circa 3% in peso di uno o più composti aventi la formula generale (I). I concentrati oppure i prodotti integrativi per la miscelazione con prodotti alimentari, normalmente contengono da circa 5% fino a circa 90%, preferibilmente da circa il 5% fino a circa il 50% in peso di uno o più composti di formula generale (I). Piccole quantità di sali minerali normalmente contengono da circa 0,1% fino a circa 10% in peso di uno o più composti di formula generale (I).

Polveri oppure composizioni liquide per la somministrazione ad animali, persone, per l'applicazione a materiali, a edifici oppure ad aree esterne possono contenere da circa 0,0001% fino a circa 15%, più in particolare da circa 0,005% fino a circa 2,0% in peso, di uno o più composti di formula generale (I). Adatte concentrazioni in acque sottoposte a trattamento sono comprese tra circa 0,0001 ppm e circa 20 ppm, più in particolare tra circa 0,001 ppm e circa 5,0 ppm di uno o più composti di formula generale (I) e possono venire adottate terapeuticamente in allevamenti di pesci con opportuni tempi di esposizione. Le esche commestibili possono contenere da circa 0,01% fino a circa 5%, preferibilmente da circa 0,01% fino a circa 1,0% in peso di uno o più composti di formula generale (I).

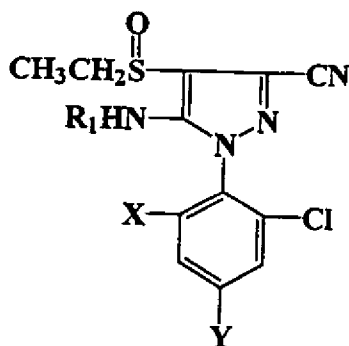
Quando si effettua la somministrazione a vertebrati, per via parenterale, per via orale oppure per via percutanea oppure mediante altri mezzi, il dosaggio dei composti di formula generale (I) dipenderà dalla specie, dall'età oppure dallo stato di salute del vertebrato e dalla natura e dal grado della sua effettiva infestazione oppure della sua potenziale infestazione provocata da artropodi, elminti oppure protozoi. Singole dosi di circa 0,1

fino a circa 100 mg, preferibilmente di circa 2,0 fino a circa 20,0 mg per kg di peso corporeo dell'animale, oppure dosi di circa 0,01 fino a circa 20,0 mg, preferibilmente di circa 0,1 fino a circa 5,0 mg per kg di peso corporeo dell'animale, per giorno, nel caso della somministrazione di un farmaco ad azione protratta, in generale sono adatte per una somministrazione orale oppure parenterale. Mediante l'impiego di formulazioni o di dispositivi a cessione protratta, le dosi giornaliere necessarie per un periodo di mesi possono venire mescolate e possono venire somministrate agli animali in un'unica occasione.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Composto avente la formula I:



(I)

in cui X è cloro oppure bromo; Y è trifluorometile oppure trifluorometossi e R₁ è idrogeno, metile oppure etile.

2. Composto secondo la rivendicazione 1, in cui X è cloro e Y è trifluorometile.

3. Composto secondo la rivendicazione 1 oppure 2, in cui R₁ è idrogeno oppure metile.

4. Composto secondo le rivendicazioni 1, 2 oppure 3 che è:

5-ammino-3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-4-etilsolfonilpirazolo;

5-ammino-3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometossifenil)-4-etilsolfonilpirazolo;

5-ammino-1-(2-bromo-6-cloro-4-trifluorometilfenil)-4-etilsolfonilpirazolo;

5-ammino-1-(2-bromo-6-cloro-4-trifluorometossifenil)-4-etilsolfonilpirazolo; 3-cian-1-(2,6-dicloro-4-tri-

fluorometilfenil)-4-etil-solfinil-5-metilamminopirazolo;

3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometil)fenil-4-etil-solfinil-5-etilamminopirazolo; oppure
1-(2-bromo-6-cloro-4-trifluorometossi)fenil-4-etil-solfinil-5-etilamminopirazolo.

5. 5-ammino-3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-4-etilsolfinilpirazolo.

6. 3-cian-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-4-etilsolfinil-5-metilamminopirazolo.

7. Composizione pesticida che contiene, come sostanza attiva, una quantità efficace di un composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6, in associazione con un diluente oppure con una sostanza-veicolo accettabile dal punto di vista pesticida.

8. Metodo per il controllo di organismi nocivi in un luogo che consiste nell'applicare a detto luogo una quantità efficace di un composto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6.

9. Metodo secondo la rivendicazione 8, in cui il dosaggio del composto di formula (I) è compreso tra circa 5 e circa 1000 g/ettaro.

10. Metodo secondo la rivendicazione 8, in cui il luogo è un'area usata, da usare per la crescita di

colture.

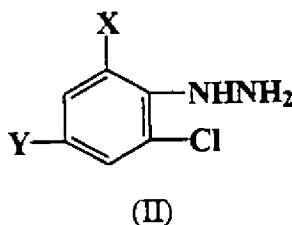
11. Metodo secondo la rivendicazione 8, in cui il luogo è non un'area agricola.

12. Composizione pesticida sinergica costituita da:

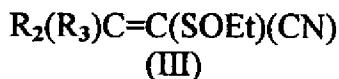
- (a) un composto di formula (I) come definito nella rivendicazione 1; e
- (b) piperonil butossido.

13. Procedimento per preparare un composto di formula (I), detto procedimento comprendendo:

- (a) nel caso in cui R_1 sia idrogeno, la reazione di una idrazina di formula II oppure di un suo sale di addizione con acidi:

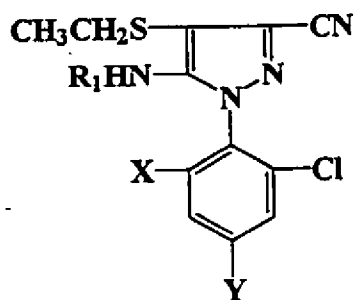


in cui X e Y sono come definiti nella rivendicazione 1, con un composto avente la formula III:



in cui R_2 è ciano e R_3 è cloro oppure fluoro;

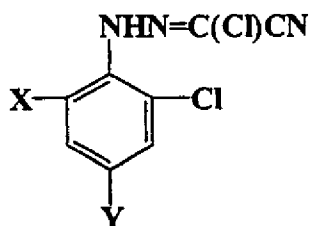
- (b) l'ossidazione di un composto di formula (IV):



(IV)

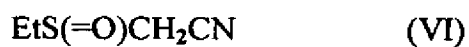
in cui R_1 , X e Y sono come definiti nella rivendicazione 1, usando un ossidante;

(c) nel caso in cui R_1 sia idrogeno, la reazione di un composto di formula (V):

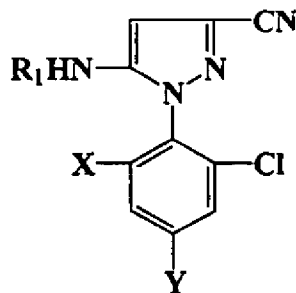


(V)

in cui X e Y sono come definiti nella rivendicazione 1, con un composto di formula VI:



(d) la reazione di un composto di formula (VII):

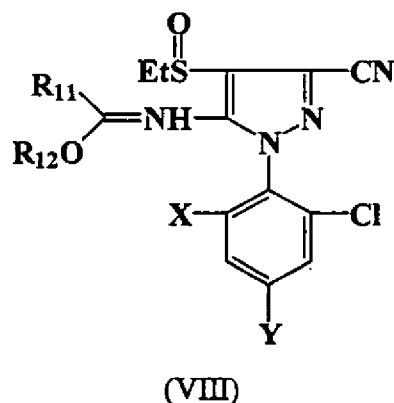


(VII)

in cui X, Y e R₁ sono come definiti sopra, con un composto di formula EtS(O)Z₁, in cui Z₁ è un gruppo uscente;

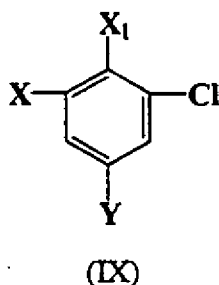
(e) nel caso in cui R₁ sia metile oppure etile, la reazione del corrispondente composto di formula (I), in cui R₁ è idrogeno, con un agente metilante oppure un agente etilante, in presenza di una base;

(f) nel caso in cui R₁ sia metile oppure etile, la reazione del corrispondente composto di formula (I), in cui R₁ è idrogeno, con un ortoformiato di formula CH(OR₁₂)₃ oppure MeC(OR₁₂)₃, in cui R₁₂ è alchile, per ottenere un composto di formula (VIII):

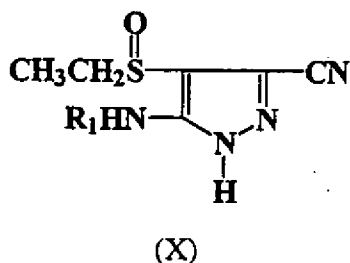


in cui R₁₂ è come definito sopra, X e Y sono come definiti nella rivendicazione 1, e R₁₁ è idrogeno oppure metile, che viene successivamente trattato con un riducente; oppure

(g) la reazione di un composto di formula (IX)

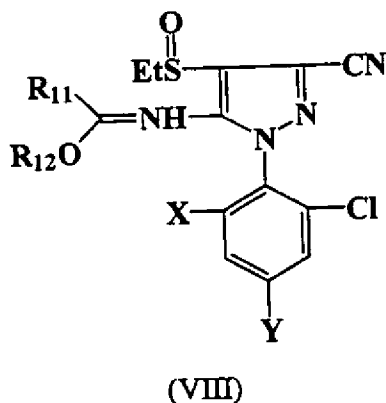


in cui X e Y sono come definiti nella rivendicazione 1, e X₁ è alogeno, con un composto di formula (X):



in cui R₁ è come definito nella rivendicazione 1.

14. Composto di formula (VIII):



in cui R₁₁ è idrogeno oppure metile, R₁₂ è alchile; X è cloro oppure bromo; e Y è trifluorometile oppure trilfluorometossi.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

I MANDATARI
(firma) *[Signature]*
(per sé e per gli altri)

C/rb/974