



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 291 718**

51 Int. Cl.:

C07C 43/225 (2006.01)	C07C 49/255 (2006.01)
C07C 49/557 (2006.01)	C07C 69/66 (2006.01)
C07C 205/32 (2006.01)	C07C 251/40 (2006.01)
C07C 255/32 (2006.01)	C07C 271/16 (2006.01)
C07D 213/57 (2006.01)	C07D 263/32 (2006.01)
C07D 307/54 (2006.01)	C07D 307/81 (2006.01)
C07D 333/24 (2006.01)	C07D 213/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03780146 .1**

86 Fecha de presentación : **10.12.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1572612**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.09.2005**

54 Título: **Derivados dihalo-aliloxi-fenol que tienen actividad pesticida.**

30 Prioridad: **11.12.2002 CH 2104/02**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

73 Titular/es: **Syngenta Participations AG.**
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH

72 Inventor/es: **Zambach, Werner;**
Renold, Peter;
Hall, Roger y
Trah, Stephan

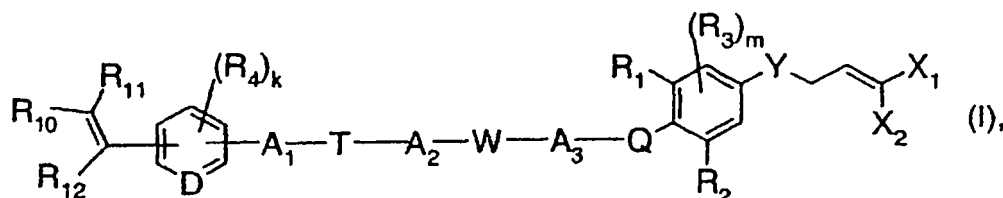
74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Derivados dihalo-aliloxi-fenol que tienen actividad pesticida.

La presente invención se refiere (1) a compuestos de fórmula



en la que

cada uno de A₁ y A₂ es, independientemente del otro, un enlace o un puente alquileo C₁-C₆ que está no sustituido o sustituido con desde uno a seis sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados de halógeno y cicloalquilo C₃-C₈;

A₃ es un puente alquileo C₁-C₆ que está no sustituido o sustituido con desde uno a seis sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados de halógeno y cicloalquilo C₃-C₈;

Y es O, NR₇, S, SO o SO₂;

cada uno de X₁ y X₂ es, independientemente del otro, flúor, cloro o bromo;

cada uno de R₁, R₂ y R₃ es, independientemente de los otros, H, halógeno, OH, SH, CN, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, (alquil C₁-C₆)carbonilo, alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquenoiloxi C₃-C₆, haloalquenoiloxi C₃-C₆, alquinoiloxi C₃-C₆, -(S=O)-alquilo C₁-C₆, -(SO)₂-alquilo C₁-C₆ o (alcoxi C₁-C₆)carbonilo; siendo los sustituyentes R₃ independientes uno de otro cuando m es 2;

Q es O, NR₅, S, SO o SO₂;

W es O, NR₅, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₅- o -NR₅-C(=O)-;

T es un enlace, O, NR₅, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₅- o -NR₅-C(=O)-;

D es CH o N;

R₄ es H, halógeno, OH, SH, CN, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, (alquil C₁-C₆)carbonilo, alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquenoiloxi C₃-C₆, haloalquenoiloxi C₃-C₆, alquinoiloxi C₃-C₆, -(S=O)-alquilo C₁-C₆, -(SO)₂-alquilo C₁-C₆, (alcoxi C₁-C₆)carbonilo o N(R₆)₂, siendo los dos sustituyentes R₆ independientes uno del otro; siendo los sustituyentes R₄ independientes uno de otro cuando k es mayor que 1;

cada uno de R₅, R₆ y R₇ es, independientemente de los otros, H, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₃, halo(alquil C₁-C₃)carbonilo, (alcoxi C₁-C₆)alquilo, (alquil C₁-C₆)carbonilo, (alcoxi C₁-C₆)carbonilo, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquil C₃-C₈-alquilo C₁-C₆, (cicloalquil C₃-C₈)carbonilo;

k es 1, 2 ó 3 cuando D es nitrógeno; o es 1, 2, 3 ó 4 cuando D es CH;

m es 1 ó 2;

R₁₀ es cualquier radical que comprende desde uno a tres heteroátomos seleccionados de O, N y S; y que pueden estar conectados a R₁₂ a través de un puente alquileo C₁-C₆;

R₁₁ es H, alquilo C₁-C₁₂, halógeno o cualquier radical que comprende desde uno a tres heteroátomos seleccionados de O, N y S; o R₁₁ junto con R₁₂ es un enlace;

o R₁₀ y R₁₁, junto con el átomo de carbono al que están unidos, son un anillo de cinco a siete miembros que opcionalmente contiene desde uno a tres heteroátomos seleccionados de O, N y S y que está no sustituido o sustituido con desde uno a tres sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados de halógeno, OH, =O, SH, =S, =N-OH, =N-O-alquilo C₁-C₆, CN, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, (alquil C₁-C₆)carbonilo, alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆ y haloalcoxi C₁-C₆;

R_{12} es H, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 -alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , fenoxialquilo C_1-C_6 , CN, $-C(=O)$ alquilo C_1-C_{12} , heterociclilo no sustituido, heterociclilo que está sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados del grupo consistente en OH, $=O$, SH, $=S$, halógeno, CN, nitro, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , (alquil C_1-C_6)carbonilo, alquenilo C_2-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alcoxi C_1-C_6 y haloalcoxi C_1-C_6 ; o R_{12} junto con R_{11} es un enlace; o es un puente alquilenilo C_2-C_6 que está conectado a R_{10} ;

y, cuando sea aplicable, sus posibles isómeros E/Z, mezclas de isómeros E/Z y/o tautómeros, en cada uno de los casos en forma libre o en forma de sal, a un procedimiento para la preparación de estos compuestos, isómeros E/Z y tautómeros y a su uso en el control de plagas, composiciones pesticidas en las que el ingrediente activo se ha seleccionado de estos compuestos, isómeros E/Z y tautómeros, y a un procedimiento para la preparación de estas composiciones y a su uso, a intermedios y, cuando se aplicable, sus posibles isómeros E/Z, mezclas de isómeros E/Z y/o tautómeros en forma libre o en forma de sal, para la preparación de estos compuestos, cuando sea aplicable a tautómeros, en forma libre o en forma de sal, de los intermedios y a un procedimiento para la preparación de estos intermedios y sus tautómeros y a su uso.

En la bibliografía se proponen ciertos derivados dihaloalilo como ingredientes activos en composiciones pesticidas. No obstante, las propiedades biológicas de estos compuestos conocidos no son totalmente satisfactorias en el campo del control de plagas, razón por la cual existe la necesidad de proporcionar otros compuestos que tengan propiedades pesticidas, en especial para controlar insectos y miembros del orden Acarinos, solucionándose el problema de acuerdo con la invención mediante la provisión de los presentes compuestos de fórmula (I).

Los compuestos de fórmula (I) y, cuando sea aplicable, sus tautómeros, son capaces de formar sales, por ejemplo, sales de adición de ácidos. Las últimas se forman, por ejemplo, con ácidos inorgánicos fuertes, tales como ácidos minerales, por ejemplo, ácido sulfúrico, un ácido fosfórico o un ácido halohídrico, con ácidos carboxílicos orgánicos fuertes, tales como ácidos (alcano C_1-C_4)carboxílicos no sustituidos o sustituidos, por ejemplo, sustituidos con halógeno, por ejemplo, ácido acético, ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados, por ejemplo, ácido oxálico, maleico, fumárico o ftálico, ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ascórbico, láctico, málico, tartárico o cítrico o ácido benzoico, o con ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácidos (alcano C_1-C_4)- o arilsulfónicos no sustituidos o sustituidos, por ejemplo, sustituidos con halo, por ejemplo, ácido metano- o p-toluenosulfónico. Por otro lado, los compuestos de fórmula (I) que tienen al menos un grupo ácido pueden formar sales con bases. Sales adecuadas con bases son, por ejemplo, sales de metales tales como sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, por ejemplo, sales de sodio, potasio o magnesio, o sales con amoníaco o una amina orgánica, tal como morfolina, piperidina, pirrolidina, una mono-, di- o tri-(alquil inferior)amina, por ejemplo, etil-, dietil-, trietil- o dimetil-propil-amina, o una mono-, di- o tri-hidroxi-(alquil inferior)amina, por ejemplo mono-, di- o tri-etanolamina. También puede ser posible que se formen sales internas correspondientes. Se prefiere la forma libre. De las sales de compuestos de fórmula (I), se prefieren las que son sales agroquímicamente ventajosas. En la presente memoria antes y en lo sucesivo, cualquier referencia a los compuestos libres de fórmula (I) o a sus sales se sobreentiende que incluye, cuando sea apropiado, también las sales correspondientes o los compuestos libres de fórmula (I), respectivamente. Lo mismo se aplica a tautómeros de compuestos de fórmula (I) y sus sales.

Los términos generales usados en la presente memoria antes y en lo sucesivo tienen los significados dados a continuación, a no ser que se indique de otro modo.

Halógeno, como un grupo *per se* y como elemento estructural de otros grupos y compuestos, tales como haloalquilo, halocicloalquilo, haloalquenilo, haloalquinilo y haloalcoxi, es flúor, cloro, bromo o yodo, en especial flúor, cloro o bromo, más especialmente flúor o cloro, especialmente cloro.

A no ser que se indique de otro modo, los grupos y compuestos que contienen carbono, contiene cada uno de 1 hasta, e incluyendo 20, preferiblemente de 1 hasta, e incluyendo 18, en especial de 1 hasta, e incluyendo 10, más especialmente de 1 hasta, e incluyendo 6, especialmente de 1 hasta, e incluyendo 4, especialmente de 1 hasta, e incluyendo 3, más especialmente 1 ó 2, átomos de carbono; se prefiere especialmente metilo.

Alquilenilo es un miembro puente de cadena lineal o ramificada y es especialmente $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2CH_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH_2(CH_3)CH_2-CH_2-$, $-CH(C_2H_5)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(CH_3)CH_2-$, $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ o $-CH_2C(CH_3)_2-CH_2-$.

Alquilo, como un grupo *per se* y como un elemento estructural de otros grupos y compuestos, tales como haloalquilo, alcoxi, alcoxi-alquilo, haloalcoxi, alcoxycarbonilo, alquiltio, haloalquiltio, alquilsulfonilo y alquilsulfonilo, es -en cada caso teniendo en consideración el número de átomos de carbono contenidos en el grupo o compuesto en cuestión- bien una cadena lineal, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-hexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo, o ramificada, por ejemplo, isopropilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, isopentilo, neopentilo o isohexilo.

Alquenilo y alquinilo -como grupos *per se* y como elementos estructurales de otros grupos y compuestos, tales como haloalquenilo, haloalquinilo, alqueniilo, haloalqueniilo, alquiniilo o haloalquiniilo- son de cadena lineal o ramificada y contiene cada uno dos o preferiblemente un enlace carbono-carbono insaturado. Se pueden mencionar a modo de ejemplo vinilo, prop-2-en-1-ilo, 2-metilprop-2-en-1-ilo, but-2-en-1-ilo, but-3-en-1-ilo, prop-2-in-1-ilo, but-2-in-1-ilo y but-3-in-1-ilo.

ES 2 291 718 T3

Cicloalquilo -como un grupo *per se* y como un elemento estructural de otros grupos y compuestos, tales como alquilo- es ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo. Se prefieren ciclopentilo y ciclohexilo, y especialmente ciclopropilo.

5 Grupos y compuestos que contienen carbono sustituidos con halo, tales como haloalquilo y haloalcoxi, pueden estar parcialmente halogenados o perhalogenados, siendo los sustituyentes halógeno en el caso de polihalogenación iguales o diferentes. Ejemplos de haloalquilo -como un grupo *per se* y como un elemento estructural de otros grupos y compuestos, tales como haloalcoxi- son metilo sustituido de una a tres veces con flúor, cloro y/o bromo, tales como CHF₂, CF₃ o CH₂Cl; etilo sustituido de una a cinco veces con flúor, cloro y/o bromo, tales como CH₂CF₃, CF₂CF₃, CF₂CCl₃, CF₂CHCl₂, CF₂CHF₂, CF₂CFCl₂, CH₂CH₂Cl, CF₂CHBr₂, CF₂CHClF, CF₂CHBrF o CCIFCHClF; propilo o isopropilo sustituidos cada uno de una a siete veces con flúor, cloro y/o bromo, tales como CH₂CHBrCH₂Br, CF₂CHFCH₂CF₃, CH₂CF₂CF₃, CF₂CF₂CF₃, CH(CF₃)₂ o CH₂CH₂CH₂Cl; y butilo o uno de sus isómeros, sustituido de una a nueve veces con flúor, cloro y/o bromo, tales como CF(CF₃)CHFCF₃, CF₂(CF₂)₂CF₃ o CH₂(CF₂)₂CF₃.

15 Arilo es especialmente fenilo o naftilo, preferiblemente fenilo.

Se sobreentiende que heterociclilo significa un anillo monocíclico de cinco a siete miembros que es aromático o no aromático y que contiene de uno a tres heteroátomos seleccionados del grupo consistente en N, O y S, en especial N y S; o un sistema de anillo bicíclico que es aromático o no aromático y que puede contener, bien en un único anillo -como por ejemplo en quinolilo, quinoxalinilo, indolinilo, benzotiofenilo o benzofuranilo- o en ambos anillos -como por ejemplo en pteridinilo o purinilo- uno o más heteroátomos seleccionados independientemente de otro de N, O y S. Son preferibles piridilo, pirimidilo, s-triazinilo, 1,2,4-triazinilo, tetrazolilo, tienilo, furanilo, tetrahidrofuranilo, piranilo, tetrahidropiranilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, tiazolilo, triazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiadiazolilo, oxadiazolilo, benzotienilo, quinolilo, quinoxalinilo, benzofuranilo, benzoimidazolilo, benzopirrolilo, benzotiazolilo, indolilo, cumarinilo o indazolilo, que preferiblemente están unidos a través de un átomo de carbono; son preferibles tienilo, tiazolilo, benzofuranilo, benzotiazolilo, furanilo tetrahidropiranilo o indolilo; en especial piridilo o tiazolilo.

30 Realizaciones preferidas dentro del alcance de la invención son

(2) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1), en la que R₁₀ es CN, NO₂, -C(=NOR₁₄)-R₁₃, -C(=O)-R₁₅, -(alquil C₁-C₆)-O-R₁₆, -NH-C(=O)-O-R₁₇ o -CH(O-R₁₈)₂;

35 R₁₃ es alquilo C₁-C₁₂, haloalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₃, (alquil C₁-C₆)amino, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, haloalquino C₂-C₆; o R₁₃ junto con R₁₁ es un puente alqueno C₁-C₆; o R₁₃ junto con R₁₂ un puente alqueno C₃-C₆; con preferencia en el que R₁₃ es alquilo C₁-C₁₂, haloalquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆ o haloalquino C₂-C₆;

40 R₁₄ es H, alquilo C₁-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₆, alqueno C₃-C₆ o alquino C₃-C₆;

R₁₅ es H, OH, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₁₂, haloalcoxi C₁-C₆, alqueno C₃-C₆, haloalqueno C₃-C₆, -N(R₁₈)₂, cicloalquilo C₃-C₆, arilo, ariloxi, benciloxi o heterociclilo; o R₁₅ junto con R₁₂ es un puente alqueno C₁-C₆; y

45 R₁₆ es H, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₃-C₆, haloalqueno C₃-C₆, alquino C₃-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆, alqueno C₃-C₆-alquilo C₁-C₆, alquino C₃-C₆-alquilo C₁-C₆, cicloalcoxi C₃-C₆-alquilo C₁-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆ o bencilo;

R₁₇ es H, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alqueno C₃-C₆, haloalqueno C₃-C₆, alquino C₃-C₆, cicloalquilo C₃-C₆, cicloalquil C₃-C₆-alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₆ o bencilo;

55 cada uno de los dos sustituyentes R₁₈ es independientemente del otro alquilo C₁-C₁₂ o bencilo o juntos son un puente alqueno C₂-C₆;

(3) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1), en la que R₁₀ y R₁₁, junto con el átomo de carbono al que están unidos, son un anillo de cinco o seis miembros que opcionalmente contiene de uno a tres heteroátomos seleccionados de O y N y que está no sustituido o sustituido con desde uno a tres sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados de halógeno, OH, =O, SH, =S, =N-OH, =N-O-alquilo C₁-C₆, CN, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆ y haloalcoxi C₁-C₆;

(4) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1), en la que R₁₁ y R₁₂ juntos son un enlace;

65 (5) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1), en la que R₁₀ es CN;

(6) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1), en la que R₁₀ es NO₂;

ES 2 291 718 T3

(7) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1), en la que R_{10} es $-C(=NOR_{14})-R_{13}$ y R_{13} es alquilo C_1-C_{12} o cicloalquilo C_3-C_6 , en especial alquilo C_1-C_{12} ;

(8) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1), en la que R_{10} es $-C(=O)-R_{15}$;

(9) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1), en la que R_{10} es $R_{16}-O$ -alquilo C_1-C_6 ;

(10) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1), en la que R_{11} es H, alquilo C_1-C_{12} , halógeno, CN o $-C(=O)-R_{15}$ y R_{15} es como se define en (2);

(11) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (10), en la que R_{12} es H, alquilo C_1-C_6 , CN, $-C(O)$ -alquilo C_1-C_6 o haloalquilo C_1-C_6 ; en especial H o alquilo C_1-C_6 ;

(12) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (10), en la que R_{12} es alcoxi C_1-C_6 -alquilo C_1-C_6 ;

(13) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (10), en la que R_{12} es heteroarilo; preferiblemente piridilo, isoxazolilo, tienilo, furanilo o benzofuranilo;

(14) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (13), en la que X_1 y X_2 son cloro o bromo, en especial cloro;

(15) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (14), en la que D es CH;

(16) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (14), en la que D es N;

(17) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (16), en la que el grupo A_1-T-A_2 es un enlace;

(18) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (18), en la que W es oxígeno, $-C(=O)O-$ o $-C(=O)NH-$; en especial O;

(19) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (18), en la que A_3 es un puente alquileo de cadena lineal; en especial etileno, propileno o butilenos; más especialmente propileno;

(20) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (19), en la que Q es oxígeno;

(21) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (20), en la que Y es oxígeno;

(22) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (21), en la que R_1 y R_2 son bromo o cloro, en especial cloro;

(23) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (22), en la que R_3 es hidrógeno;

(24) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (23), en la que R_4 es hidrógeno;

(25) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (24), en la que R_5 es H;

(26) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (25), en la que R_5 es $-C(=O)R_8$ o $-C(=S)R_8$, y R_8 es alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alqueno C_2-C_6 , haloalqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 , alquenoiloxi C_3-C_6 , haloalquenoiloxi C_3-C_6 , alquinoiloxi C_3-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 o fenilo;

(27) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (26), en la que R_6 es H o alquilo C_1-C_6 ;

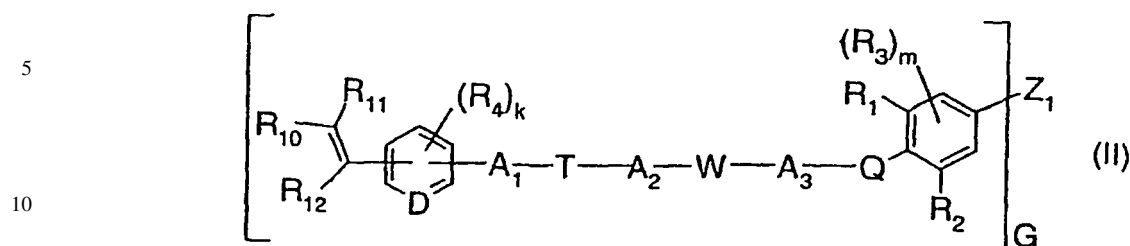
(28) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (26), en la que A_1 es un enlace, T es oxígeno y A_2 es un puente alquileo C_1-C_6 ;

(29) compuestos de fórmula (I) de acuerdo con (1) a (26), en la que A_1 es un enlace, T es $-C(=O)O-$, en la que el oxígeno está unido a A_2 , o $-C(=O)NH-$, en la que NH está unido a A_2 , y A_2 es un puente alquileo C_1-C_6 .

Se da especial preferencia a los compuestos listados en las Tablas.

La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I), o una de sus sales, en la que

(a) un compuesto de fórmula



15 en la que A_1 , A_2 , A_3 , D , W , Q , T , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , m y k son como se definen para la fórmula (I) en (1), Z_1 es $-C(=O)R_{20}$ y R_{20} es H o alquilo C_1-C_6 , se convierte en presencia de un agente oxidante, en especial un perácido, en un compuesto de fórmula

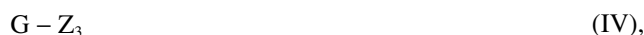


en la que Z_{2a} es $O-C(=O)$ -alquilo C_1-C_6 y G representa la parte de la fórmula en corchetes designada G en la fórmula (II); *bien*

(b) un compuesto de fórmula (IIIa) anterior o de fórmula



30 en la que G representa la parte de la fórmula en corchetes designada G en la fórmula (II), Z_{2b} es un radical de fórmula $-Y-C(=O)R_{21}$, Y es como se define para la fórmula (I) en (1) y R_{21} es alquilo C_1-C_{12} no sustituido o sustituido con de uno a tres sustituyentes halógeno idénticos o diferentes, o es fenilo no sustituido o sustituido con de uno a tres sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados de halógeno, CN, nitro, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , (alquil C_1-C_6)carbonilo, alquenilo C_2-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 , (alcoxi C_1-C_6)carbonilo y haloalquenilo C_3-C_6 , se convierte por ruptura hidrolítica en un compuesto de fórmula



40 en la que G representa la parte de la fórmula en corchetes designada G en la fórmula (II), Z_3 es YH e Y es como se define para la fórmula (I) en (1); o

(c) un compuesto de fórmula



50 en la que Z_4 es $Y-CH_2$ -fenilo, estando el radical fenilo no sustituido o sustituido con de uno a tres sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados de halógeno, CN, nitro, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , (alquil C_1-C_6)carbonilo, alquenilo C_2-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , haloalcoxi C_1-C_6 , (alcoxi C_1-C_6)carbonilo y haloalquenilo C_3-C_6 , G representa la parte de la fórmula en corchetes designada G en la fórmula (II) e Y es como se define para la fórmula (I), se convierte por retirada del grupo bencilo en un compuesto de fórmula (IV), como se ha definido antes;

55 (d) el compuesto de fórmula (IV) así obtenido se hace reaccionar en presencia de una base con un compuesto de fórmula

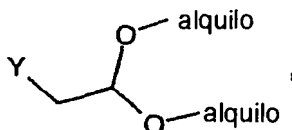


65 en la que Hal es halógeno, preferiblemente bromo o cloro, y alquilo es alquilo C_1-C_6 , o los dos radicales alquilo juntos forman un puente alquilenilo C_2-C_8 , formando un compuesto de fórmula



ES 2 291 718 T3

en la que G representa la parte de la fórmula en corchetes designada G en la fórmula (II) y Z₅ es



en la que alquilo e Y son como se definen antes;

(e) el compuesto de fórmula (VI) así obtenido se convierte por desprotección del grupo funcional acetal en presencia de un ácido en un compuesto de fórmula



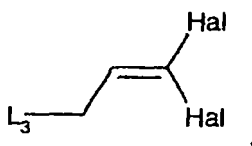
en la que Z₆ es un grupo -Y-CH₂-C(=O)H, G es como se define antes para el compuesto de fórmula (II) e Y es como se define para la fórmula (I) en (1), *bien*

(f₁) para la preparación de un compuesto de fórmula (I) en la que X₁ y X₂ son cloro o bromo, se hace reaccionar un compuesto de fórmula (VII) en presencia de una fosfina con un compuesto de fórmula C(X)₄ en la que X es cloro o bromo; o

(f₂) para la preparación de un compuesto de fórmula (I) en la que X₁ y X₂ son cloro, se hace reaccionar primero un compuesto de fórmula (VII) con CCl₃-COOH o con cloroformo en presencia de una base fuerte, luego con anhídrido acético y seguidamente con polvo de cinc en ácido acético; o

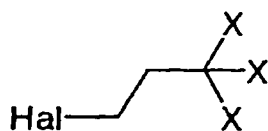
(f₃) para la preparación de un compuesto de fórmula (I) en la que X₁ es flúor y X₂ es cloro o bromo, se hace reaccionar un compuesto de fórmula (VII) en presencia de una fosfina primero con un compuesto de fórmula CF₂X₂, de fórmula CFX₃, de fórmula CF₂XC(=O)ONa o de fórmula CFX₂C(=O)ONa; o

(g₁) para la preparación de un compuesto de fórmula (I) en la que X₁ y X₂ son cloro o bromo, se hace reaccionar un compuesto de fórmula (IV) en presencia de una base con un compuesto de fórmula

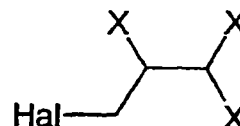


en la que L₃ es un grupo lábil, preferiblemente cloro o bromo, y Hal es cloro o bromo; o

(g₂) para la preparación de un compuesto de fórmula (I) en la que X₁ y X₂ son cloro o bromo, se hace reaccionar un compuesto de fórmula (IVa) o (IVb) en presencia de una base con un compuesto de fórmula o de fórmula



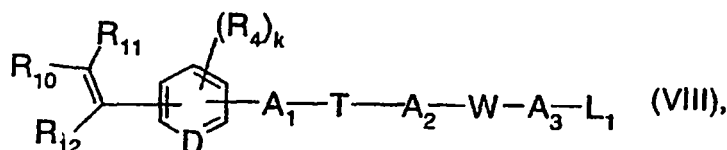
o de fórmula



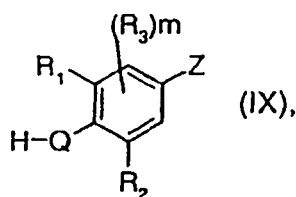
en las que Hal es halógeno y X es cloro o bromo.

La invención también se refiere a

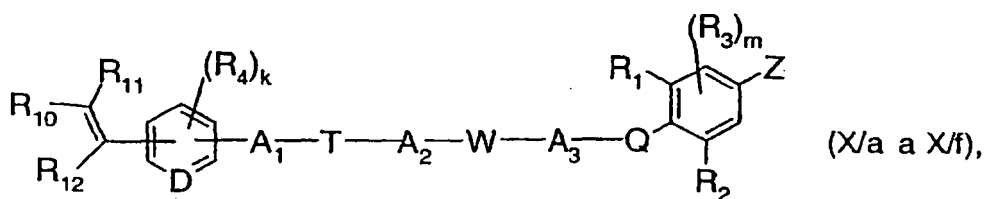
(h) un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I) como se define en (1) y en la que Q es O, NR₅ o S y R₅ es como se define para la fórmula (I) en (1), en el que un compuesto de fórmula



en la que A_1 , A_2 , A_3 , D , W , T , R_4 , R_{10} , R_{11} , R_{12} y k son como se definen para la fórmula (I) en (1) y L_1 es un grupo lábil, se hace reaccionar en presencia de una base con un compuesto de fórmula



en la que R_1 , R_2 , R_3 y m son como se definen para la fórmula (I) en (1), Q es O , NR_5 o S y Z es uno de los radicales Z_1 a Z_6 como se definen para las fórmulas anteriores (II) a (VII), y R_5 es como se define para la fórmula (I) en (1), y el compuesto resultante de fórmula

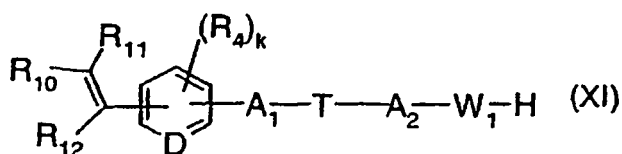


en la que A_1 , A_2 , A_3 , D , W , Q , T , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , m y k son como se definen para la fórmula (I) en (1) y Z es uno de los radicales Z_1 a Z_6 como se definen para las fórmulas (II) a (VII) indicadas antes, cuando es necesario, es decir, según el significado del radical Z , se hace reaccionar posteriormente de forma análoga a una o más etapas del procedimiento (a) a (g).

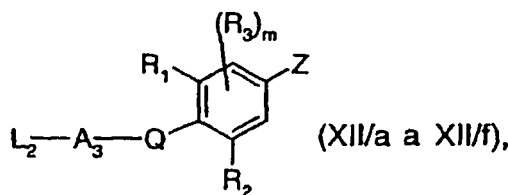
En los compuestos de fórmulas X/a a X/f, Z en el compuesto X/a tiene los mismos significados que Z_1 en el compuesto de fórmula (II), y Z en el compuesto X/b tiene los mismos significados que Z_2 como se define para la fórmula (III), y así sucesivamente.

La invención también se refiere a

(i₁) un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I) como se define antes, en la que W es O , NR_5 , S , $-O-C(=O)-$ o $-NR_5-C(=O)-$ y R_5 es como se define para la fórmula (I) en (1), en el que un compuesto de fórmula

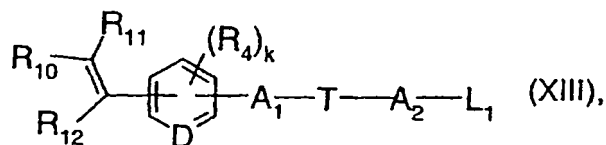


en la que A_1 , A_2 , A_3 , D , T , R_4 , R_{10} , R_{11} , R_{12} y k son como se definen para la fórmula (I) en (1), W_1 es O , NR_5 o S y R_5 es como se define para la fórmula (I) en (1), se hace reaccionar con un compuesto de fórmula

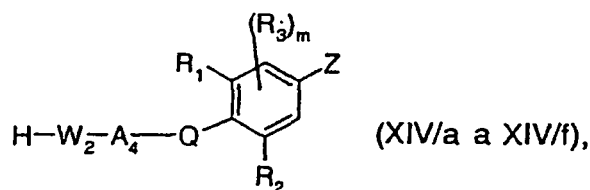


en la que A_3 , R_1 , R_2 , R_3 , Q y m son como se definen para la fórmula (I) en (1), L_2 es un grupo lábil o un grupo $Hal-C(=O)-$ en el que Hal es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo, y Z es uno de los radicales Z_1 a Z_6 como se define en las fórmulas (II) a (VII) indicadas antes; o

(i₂) para la preparación de un compuesto de fórmula (I) como se define antes en la que W es O, NR₅, S, -C(=O)-O- o -C(=O)-NR₅- y R₅ es como se define para la fórmula (I) en (1), en el que un compuesto de fórmula



en la que A₁, A₂, D, T, R₄, R₁₀, R₁₁, R₁₂ y k son como se definen para la fórmula (I) en (1) y L₁ es un grupo lábil o un grupo -C(=O)-Hal en el que Hal es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo, se hace reaccionar con un compuesto de fórmula



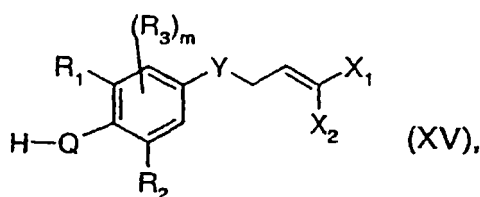
en la que W₂ es O, NR₅ o S y R₁, R₂, R₃ y m son como se definen para la fórmula (I) en (1),

y un compuesto resultante de fórmula (Xa) a (Xf) como se define antes, cuando es necesario, es decir, según el significado del radical Z, se hace reaccionar posteriormente de forma análoga a una o más de las etapas del procedimiento (a) a (g).

En los compuestos de fórmulas XII/a a XII/f y XIV/a a XIV/f, los radicales Z son como se definen antes para los compuestos X/a a X/f; es decir, por ejemplo, Z en el compuesto de fórmula XII/a tiene el mismo significado que Z₁ en el compuesto de fórmula (II), y Z en el compuesto XII/b tiene el mismo significado que Z₂ definido para la fórmula (III), y así sucesivamente.

La invención también se refiere a

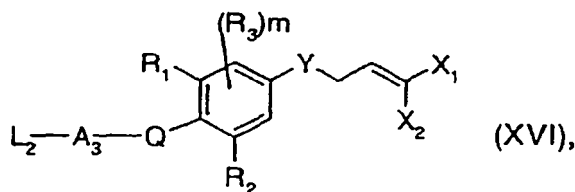
(k) un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I) como se ha definido antes en (1), en el que un compuesto de fórmula (VIII) como se define antes se hace reaccionar en presencia de una base con un compuesto de fórmula



en la que R₁, R₂, R₃, O, X₁, X₂, Y y m son como se definen para la fórmula (I) en (1).

La invención también se refiere a

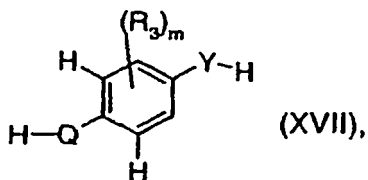
(l) in procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I) como se ha definido antes en (1), en el que un compuesto de fórmula (XI) como se define antes se hace reaccionar de un modo similar al de la variante del procedimiento (i) con un compuesto de fórmula



en la que A₃, R₁, R₂, R₃, Q, Y, X₁, X₂ y m son como se definen para la fórmula (I) en (1) y L₂ es como se define para la fórmula (XII).

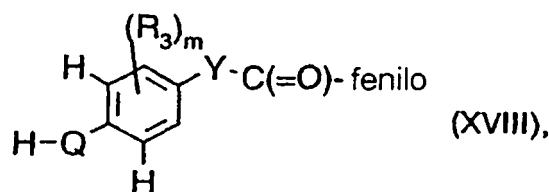
ES 2 291 718 T3

Los compuestos de fórmulas (IIIa) y (IIIb) en las que R_1 y R_2 son halógeno se pueden obtener
(m₁) haciendo reaccionar un compuesto de fórmula

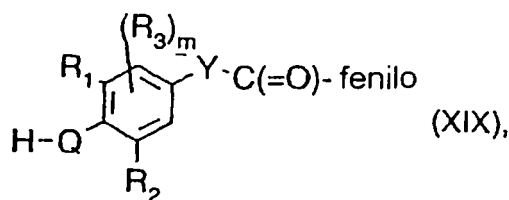


en la que R_3 , O, Y y m son como se definen para la fórmula (I) en (1), con un compuesto de fórmula Hal-C(=O)-fenilo
en la que Hal es un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo,

(m₂) halogenando el compuesto resultante de fórmula



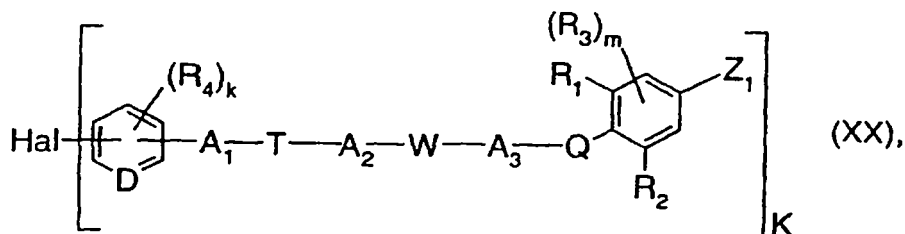
en la que R_3 , Q, Y y m son como se definen para la fórmula (I) en (1), y haciendo reaccionar posteriormente el
compuesto resultante de fórmula



en la que R_3 , Q, Y y m son como se definen para la fórmula (I) en (1) y R_1 y R_2 son halógeno, de forma análoga al
Procedimiento (k).

La invención también se refiere a un procedimiento

(n) para la preparación de un compuesto de fórmula (I) en la que R_{11} y R_{12} juntos son un enlace y el resto de
radicales son como se definen antes para la fórmula (I), en el que un compuesto de fórmula



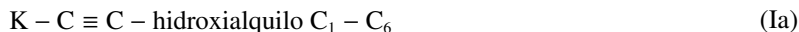
en la que Hal es un átomo de halógeno, preferiblemente bromo o yodo, y A_1 , A_2 , A_3 , D, W, Q, T, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , m
y k son como se definen para la fórmula (I) en (1), se hace reaccionar en presencia de un catalizador de metal pesado
y, cuando sea apropiado, de una fosfina con un compuesto de fórmula



en la que R_{10} es como se define para la fórmula (I), y el compuesto resultante de fórmula (I), si se desea, se hace
reaccionar posteriormente formando un compuesto diferente de fórmula (I); por ejemplo,

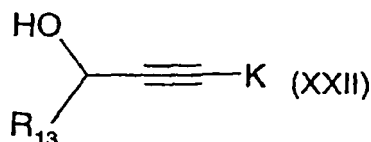
ES 2 291 718 T3

(o) para la preparación de un compuesto de fórmula (I) en la que R_{10} es un radical R_{16} -O-alquilo C_1 - C_6 y R_{16} es como se define antes, alquilar un compuesto de fórmula

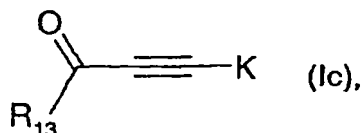


obtenido de acuerdo con (n), en la que K corresponde a la expresión en corchetes en el compuesto de fórmula (XX), por medio de un compuesto de fórmula R_{16} -Hal en la que R_{16} es como se define antes y Hal es un átomo de halógeno;

(p) para la preparación de un compuesto de fórmula (I) en la que R_{10} es $-C(=O)-R_{13}$ o $-C(=NO-R_{14})-R_{13}$, convertir un compuesto de fórmula



que puede obtenerse de acuerdo con un Procedimiento (n), en la que K corresponde a la expresión en corchetes en el compuesto de fórmula (XX) y R_{13} es como se describe antes para la fórmula (I), por medio de un agente oxidante en un compuesto de fórmula

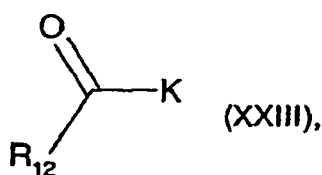


en la que K corresponde a la expresión en corchetes en el compuesto de fórmula (XX) y R_{13} es como se define antes para la fórmula (I), y, si se desea, hacer reaccionar el compuesto de fórmula (Ic)

(q) con un compuesto de fórmula H_2NOR_{14} en la que R_{14} es como se define antes para la fórmula (I), o con una de sus sales.

La invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (I) como se ha definido antes, en el que

(r) un compuesto de fórmula



que es conocido o se puede preparar por procedimientos conocidos *per se* y en la que R_{12} es como se define para la fórmula (I) y K es como se define para la fórmula (XX), se hace reaccionar en presencia de una base fuerte con un compuesto de fórmula



o de fórmula



que son conocidos o se pueden preparar por procedimientos conocidos *per se* y en los que R_{10} y R_{11} son como se definen para la fórmula (I) en (1); o

(s) se hace reaccionar un compuesto de la fórmula (XX) anterior con un compuesto de la fórmula anterior



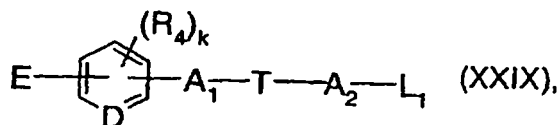
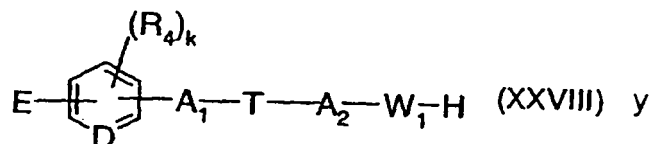
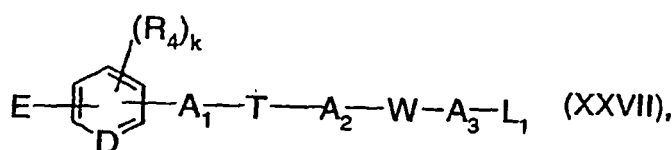
que es conocido o se puede preparar por procedimientos conocidos *per se* y en la que R_{10} y R_{11} son como se definen para la fórmula (I) en (1); o

(t) para la preparación de un compuesto de fórmula (I), en la que se hace reaccionar un compuesto de fórmula (XXIII) definido antes con un compuesto de fórmula



que es conocido o se puede preparar por procedimientos conocidos *per se* y en la que R_{10} y R_{11} son como se definen para la fórmula (I) en (1).

Se sobreentiende que los Procedimientos (n) a (t) de acuerdo con la invención también se pueden llevar a cabo sobre cualquier precursor deseado y estos precursores se pueden procesar de acuerdo con los Procedimientos (a) a (m) para formar los compuestos de fórmula (I). La invención también se refiere a los intermedios correspondientes. Tales intermedios, cuando son nuevos, son los compuestos de fórmulas (II) a (XXVI), en forma libre o en forma de sal, y los compuestos de fórmulas



en las que A_1 , A_2 , A_3 , L_1 , T , W_1 , R_4 , d y k son como se definen antes y E es halógeno o un grupo $-CHO$, $-C(=O)$ -alquilo o $-C(=O)$ -O-alquilo. Se sobreentiende que tales intermedios pueden tener que protegerse por grupos protectores para su procesamiento posterior, por ejemplo, protegiendo un grupo funcional ceto en forma de acetal.

Los mismos significados preferidos que se definen para los compuestos de fórmula (I) en (2) a (29) son de aplicación a los intermedios de fórmulas (II) a (XXIX).

Las reacciones descritas en la presente memoria antes y más adelante se llevan a cabo de una forma conocida *per se*, por ejemplo en ausencia o, cuando se apropiado, en presencia de un disolvente o diluyente adecuado o de una mezcla de los mismos, siendo llevadas a cabo las reacciones, cuando se requiera, con enfriamiento, a temperatura ambiente o con calentamiento, por ejemplo, en un intervalo de temperatura de aproximadamente -80°C a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, con preferencia de aproximadamente -20°C a aproximadamente $+150^\circ\text{C}$, y, si es necesario, en un recipiente cerrado, a presión, en una atmósfera de gas inerte y/o en condiciones anhidras. En los Ejemplos se pueden encontrar condiciones de reacción especialmente ventajosas.

Se entiende de lo descrito antes y más adelante en la presente memoria que un grupo lábil, por ejemplo, los grupos lábiles L_1 y L_2 definidos antes, o un ion complementario es cualquier grupo retirable que normalmente se tiene en consideración para las reacciones químicas, tales como los conocidos por los expertos en la técnica; en especial OH, halógenos como flúor, cloro, bromo, yodo, $-O-Si(\text{alquilo } C_1-C_8)_3$, $-O$ -arilo, $-S(\text{alquilo } C_1-C_8)$, $-S$ -arilo, $-O-S(=O)_2U$, $-S(=O)U$ o $-S(=O)_2U$, siendo U alquilo C_1-C_8 , alqueno C_2-C_8 , alquino C_2-C_8 no sustituido o sustituido, arilo no sustituido o sustituido o bencilo no sustituido o sustituido. Son especialmente preferidos como grupos lábiles cloro, bromo, mesilato, triflato, tosilato, especialmente cloro; y cloruro o bromuro, especialmente cloruro.

Procedimiento (a): La reacción se lleva a cabo en ácido acético o un hidrocarburo halogenado tal como diclorometano, a temperaturas de -20°C a 100°C , con preferencia a 20°C a 50°C . Como agentes oxidantes se usan, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, un perácido, tal como ácido peracético, ácido trifluorperacético o ácido 3-cloroperbenzoico, o una mezcla de los mismos, tal como perborato sódico en ácido acético.

Procedimiento (b): La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un alcohol, tal como metanol, etanol o una mezcla alcohol/agua, en presencia de una base inorgánica, tal como NaOH o KOH, y a temperaturas de 0°C a 150°C , preferiblemente de 20°C a 80°C . Como alternativa, se puede llevar a cabo aminólisis con una amina primaria, tal como *n*-butilamina, en un compuesto hidrocarbonado tal como tolueno o benceno, a temperaturas de 0°C a 150°C , preferiblemente de 20°C a 80°C .

ES 2 291 718 T3

Procedimiento (c): Dependiendo de la naturaleza del sustituyente bencilo a retirar, la reacción se puede llevar a cabo, por ejemplo, en atmósfera de hidrógeno, a una presión de 1 a 150×10^5 Pa, en especial de 1 a 20×10^5 Pa y con la adición de un catalizador, tal como paladio/carbón, en un alcohol o éter. La temperatura de reacción preferida varía de 0° a 120°C, en especial de 20 a 80°C.

Procedimientos (d) y (g): Las reacciones se llevan a cabo preferiblemente en presencia de una base, tal como carbonato sódico o potásico, en acetona o dimetilformamida, a temperaturas de 0°C a 150°C, preferiblemente de 20°C a 80°C. Si fuera necesario, se añaden cantidades catalíticas de yoduro potásico o yoduro sódico, o catalizadores de transferencia de fase, tales como éteres corona o sales de amonio cuaternario.

Procedimiento (e): La reacción se lleva a cabo preferiblemente en acetona, diclorometano, ácido acético o especialmente en agua, opcionalmente con la adición de un ácido mineral, a temperaturas de 0°C a 120°C, preferiblemente de 20°C a 50°C. Por ejemplo, para la ruptura completa del acetal es preferible añadir un ácido mineral fuerte, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido 4-toluenosulfónico.

Procedimiento (f): Para la preparación de los compuestos difluor-, dicloro-, dibromo-, clorofluoro- y bromofluorovinilo, la reacción con CCl_4 , CBr_4 , CF_2X_2 , CFX_3 , $\text{CF}_2\text{XC}(=\text{O})\text{ONa}$ o $\text{CFX}_2\text{C}(=\text{O})\text{ONa}$, donde X es bromo o cloro se lleva a cabo en presencia de una trialquil- o triarilfosfina, opcionalmente con la adición de polvo de cinc. La reacción se lleva a cabo en un disolvente inerte, por ejemplo, benceno o tolueno, o un éter, tal como éter dietílico, éter diisopropílico, dioxano o tetrahidrofurano, a temperaturas de 0°C a 150°C, preferiblemente de 20°C a 80°C.

Para la preparación de compuestos de diclorovinilo también es posible que el procedimiento se lleve a cabo en dimetilformamida, benceno, tolueno o en un éter, a temperaturas de 0°C a 120°C, preferiblemente de 20°C a 80°C, y en presencia de ácido tricloroacético/tricloroacetato sódico, seguido por la adición de anhídrido acético, opcionalmente con la adición de base, por ejemplo, trietilamina, y finalmente por la adición de cinc y ácido acético.

Procedimientos (h) y (k): Las reacciones se llevan a cabo preferiblemente en un éter, dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpirrolidona, a temperaturas de 0°C a 150°C, preferiblemente de 20°C a 80°C, con la adición de una base, tal como carbonato potásico o sódico. Como alternativa, se puede usar un agente de acoplamiento, por ejemplo, éster dietílico o diisopropílico del ácido azodicarboxílico y trifenilfosfina.

Procedimientos (i) y (l): Cuando L_2 es un grupo $\text{Hal-C}(=\text{O})-$, el procedimiento se puede llevar a cabo en un disolvente inerte, tal como en un éter o en tolueno, de 0°C a 80°C, y en presencia de una base adecuada, por ejemplo una trialquilamina.

En los otros casos, la reacción se lleva a cabo en un éter, en una amida, como dimetilformamida o N-metilpirrolidona, y de 0°C a 150°C. Como base se puede usar por ejemplo hidruro sódico.

Procedimiento (m_1): La reacción se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente como dioxano, diclorometano, acetonitrilo o tolueno, de 0 a 100°C, y en presencia de una base.

Procedimiento (m_2): La reacción se lleva a cabo preferiblemente en agua o un compuesto hidrocarbonado clorado y usando un agente halogenante como cloro, bromo, NaOCl o hipoclorito de terc-butilo.

Procedimiento (n): La reacción se lleva a cabo preferiblemente en dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dioxano, tetrahidrofurano, dimetoxietano o acetonitrilo de 0 a 200°C, con preferencia de 50 a 120°C.

Son catalizadores adecuados, por ejemplo, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 , $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)$ y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$; cuando se apropiado se puede añadir una fosfina, por ejemplo una triaril- o trialquil-fosfina.

En el Ejemplo P2.1 se pueden encontrar condiciones de reacción especialmente preferidas.

Procedimiento (o): La reacción se lleva a cabo preferiblemente en una amida, tal como dimetilformamida, dimetilacetamida o N-metilpirrolidona, en dioxano, dimetoxietano, acetonitrilo, tetrahidrofurano, usando un haluro de alquilo de 0°C a 120°C, con preferencia de 20°C a 80°C.

Son bases adecuadas, por ejemplo, carbonato potásico, carbonato sódico e hidruro sódico. Cuando se apropiado se añade un catalizador de transferencia de fase, por ejemplo, una sal tetraalquilamonio.

Las condiciones de procedimiento se pueden encontrar, *inter alia*, en el Ejemplo P.3.

Procedimiento (p): Se usa como agente oxidante, por ejemplo, bicromato sódico o trióxido de cromo en ácido sulfúrico acuoso, con un disolvente tal como acetona; a una temperatura de trabajo de 0°C a aproximadamente 60°C; o con dicromato de piridinio en diclorometano a -40°C. En un procedimiento alternativo, es posible usar una mezcla de dimetil sulfóxido y cloruro de oxalilo, en diclorometano como disolvente y en presencia de una base, por ejemplo, trietilamina, con preferencia a una temperatura de trabajo de -70°C a +40°C.

En el Ejemplo P.4 se pueden encontrar condiciones de reacción especialmente preferidas.

ES 2 291 718 T3

Procedimiento (q): El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente en un alcohol, por ejemplo, metanol, etanol o isopropanol, en una amida, tal como dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, en un éter tal como dioxano o dimetoxietano, en piridina o en acetonitrilo; de 0°C a 120°C, con preferencia de 20 a 80°C.

5 Se usa preferiblemente una base, por ejemplo, carbonato potásico, carbonato sódico, acetato sódico, acetato potásico, trietilamina, etildisopropilamina o hidruro sódico.

10 Se puede hacer reaccionar adicionalmente compuestos de fórmula (I) en la que R₁₄ es hidrógeno por alquilación con un compuesto R₁₄-Hal, en el que R₁₄ es como se define antes para la fórmula (I), salvo por el significado de H, y Hal es un átomo de halógeno. Dicha reacción se lleva a cabo preferiblemente en dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dioxano, dimetoxietano, acetonitrilo, tetrahidrofurano con un haluro de alquilo de 0 a 120°C, con preferencia de 20 a 80°C.

15 Cuando sea apropiado se usa un catalizador de transferencia de fase, por ejemplo una sal tetraalquilamonio.

En el Ejemplo P.5 se pueden encontrar condiciones de procedimiento especialmente preferidas.

20 Procedimiento (r): La reacción se lleva a cabo preferiblemente en tolueno, tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano, dimetilformamida o diclorometano de -60 a 150°C, con preferencia de 20°C a 80°C, y en presencia de una base.

Como base se usa, por ejemplo, terc-butoxido potásico, terc-butoxido sódico, butil litio, hidruro sódico, diisopropilamina de litio, metóxido sódico o una base orgánica, tal como trietilamina, etildisopropilamina, 1,8-diazabicyclo [5.4.0]undec-7-eno, en presencia de cloruro de litio o bromuro de litio.

25 En el Ejemplo P.1 se pueden encontrar condiciones de reacción especialmente preferidas.

30 Procedimiento (s): La reacción se lleva a cabo preferiblemente usando compuestos de fórmula (XX) en la que Hal es cloro, bromo o yodo. Son disolventes adecuados amidas como dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona, éteres, por ejemplo dioxano o dimetoxietano, o acetonitrilo. La reacción se lleva a cabo de 0°C a 200°C, con preferencia de 50°C a 120°C.

35 La reacción se lleva a cabo usando un catalizador de paladio tal como Pd(OAc)₂, PdCl₂ o PdCl₂(PPh₃), cuando sea apropiado en presencia de una triaril- o trialquilfosfina y de una base tal como trietilamina, diisopropilamida de litio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de cesio o hidruro sódico.

40 Procedimiento (t): La reacción se puede llevar a cabo por un lado en un alcohol, por ejemplo metanol o etanol, en dimetilformamida, N-metilpirrolidona o tetrahidrofurano como disolvente, en presencia de una base, por ejemplo dietilamina, diisopropilamina, piperidina, KOH, NaOH o metóxido sódico, a una temperatura de -70°C a la temperatura de ebullición del disolvente; por otro lado también se puede llevar a cabo, por ejemplo, en ácido acético de 20°C a 120°C en presencia de acetato amónico.

Se pueden encontrar condiciones de procedimiento, *inter alia*, en el Ejemplo P.6.

45 La invención se refiere especialmente a los procedimientos de preparación descritos en los Ejemplos P1 a P11.

Los compuestos de fórmula (I) que se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento o por otros medios se pueden convertir en otros compuestos de fórmula (I) de una forma conocida *per se* reemplazando uno o más sustituyentes en el compuesto de partida de fórmula (I) de una forma habitual por otro(s) sustituyente(s) de acuerdo con la invención.

50 En el caso de dicho reemplazo, dependiendo de la elección de las condiciones de reacción y materiales de partida adecuados para ella, es posible reemplazar un único sustituyente por otro sustituyente de acuerdo con la invención en una etapa de reacción o una pluralidad de sustituyentes por otros sustituyentes de acuerdo con la invención en la misma etapa de reacción.

55 Se pueden preparar sales de compuestos de fórmula (I) de una forma conocida *per se*. Por ejemplo, se obtienen sales de compuestos de fórmula (I) con bases por tratamiento de los compuestos libres con una base adecuada o con un reaccionante de intercambio iónico adecuado.

60 Se pueden convertir sales de compuestos de fórmula (I) en los compuestos libres de fórmula (I) de una forma habitual, por ejemplo, por tratamiento con un ácido adecuado o con un reaccionante de intercambio iónico adecuado.

Se pueden convertir sales de compuestos de fórmula (I) de una forma conocida *per se* en otras sales de un compuesto de fórmula (I).

65 Los compuestos de fórmula (I), en forma libre o en forma de sal, pueden estar en forma de uno de los posibles isómeros o en forma de una mezcla de los mismos, por ejemplo, dependiendo del número de átomos de carbono asimétricos presentes en la molécula y de su configuración absoluta y relativa, y/o dependiendo de la configuración

de dobles enlaces no aromáticos presentes en la molécula, en forma de isómeros puros, tales como antípodas y/o diastereoisómeros, o en forma de mezclas de isómeros, tales como mezclas de enantiómeros, por ejemplo racematos, mezclas de diastereoisómeros o mezclas de racematos. La invención se refiere tanto a los isómeros puros como a todas las posibles mezclas de isómeros y se interpretará como tal antes y más adelante en la presente memoria, incluso si específicamente no se citan detalles estereoquímicos en cada caso.

Se pueden separar mezclas de diastereoisómeros, mezclas de racematos y mezclas de isómeros con doble enlace de compuestos de fórmula (I), en forma libre o en forma de sal, que se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento -dependiendo de los materiales de partida y procedimientos elegidos- o por otro procedimiento, en los diastereoisómeros puros o racematos de una forma conocida basándose en las diferencias físico-químicas entre los constituyentes, por ejemplo, por medio de cristalización fraccionada, destilación y/o cromatografía.

Mezclas de enantiómeros, tales como racematos, que se pueden obtener de una forma correspondiente se pueden resolver en los enantiómeros por procedimientos conocidos, por ejemplo, por recrystalización en un disolvente ópticamente activo, por cromatografía en adsorbentes quirales, por ejemplo, cromatografía líquida de alta presión (HPLC) en acetilcelulosa, con la ayuda de microorganismos adecuados, por ruptura con enzimas específicas inmovilizadas, a través de la formación de compuestos de inclusión, por ejemplo, usando éteres corona, siendo complejoado solo un enantiómero o por conversión en sales diastereoisoméricas y separación de la mezcla de diastereoisómeros así obtenida, por ejemplo, basándose en sus solubilidades diferentes por cristalización fraccionada, en los diastereoisómeros, a partir de los cuales se puede aislar el enantiómero deseado por acción de agentes adecuados.

Aparte de por separación de mezclas de isómeros correspondientes, los diastereoisómeros o enantiómeros puros se pueden obtener de acuerdo con la invención también por procedimientos conocidos generalmente de síntesis diastereoselectiva o enantioselectiva, por ejemplo, llevando a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención usando materiales de partida que tienen la estereoquímica adecuada correspondiente.

En cada caso es ventajoso aislar o sintetizar el isómero biológicamente más activo, por ejemplo, enantiómero o diastereoisómero, o mezcla de isómeros, por ejemplo, mezcla enantiomérica o mezcla diastereoisomérica, en las que los componentes individuales tengan diferente actividad biológica.

Los compuestos de fórmula (I), en forma libre o en forma de sal, también se pueden obtener en forma de sus hidratos y/o pueden incluir otros disolventes, por ejemplo, disolventes que se han usado para la cristalización de compuestos en forma sólida.

La invención se refiere a todas las realizaciones de los procedimientos conforme a los cuales un compuesto que puede obtenerse como material de partida o intermedio en cualquier etapa del procedimiento se usa como material de partida y se llevan a cabo alguna o todas las restantes etapas o se usa como material de partida en forma de un derivado o sal y/o sus racematos o antípodas o, especialmente, se forma en las condiciones de reacción.

En el procedimiento de la presente invención, es preferible usar los materiales de partida e intermedios, en cada caso en forma libre o en forma de sal, que den como resultado compuestos de fórmula (I) y sus sales que se describen al principio por ser especialmente valiosas.

En el área del control de plagas, los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención son ingredientes activos que presentan una valiosa actividad preventiva y/o curativa con un espectro biocida muy ventajoso y un espectro muy amplio, incluso en bajas tasas de concentración, siendo al mismo tiempo bien tolerados por animales de sangre caliente, peces y plantas. Sorprendentemente, son igualmente adecuados para el control de plagas de plantas y ecto- y endoparásitos en seres humanos y más especialmente en ganadería productiva, animales domésticos y mascotas. Son eficaces contra todos los estadios o estadios individuales de las plagas animales normalmente sensibles, también de plagas animales resistentes tales como insectos y representantes del orden Acarinos, nematodos, cestodos y trematodos, mientras que al mismo tiempo protegen organismos útiles. La actividad insecticida o acaricida de los ingredientes activos de acuerdo con la invención puede manifestarse directamente por sí misma, es decir, en la mortalidad de las plagas, que se produce inmediatamente o poco tiempo después, por ejemplo, durante la muda, o indirectamente, por ejemplo, en una oviposición y/o tasa de puesta reducidas. Una buena actividad corresponde a una mortalidad de al menos 50 a 60%.

En particular, es posible un control con éxito dentro del alcance de la presente invención, de plagas de los órdenes Lepidópteros, Coleópteros, Ortópteros, Isópteros, Psocópteros, Anopluros, Mallófagos, Tisanópteros, Heterópteros, Homópteros, Himenópteros, Dípteros, Sifonápteros, Tisanuros y Acarinos, principalmente Acarinos, Dípteros, Tisanópteros, Lepidópteros y Coleópteros. Muy especialmente, es posible un buen control de las siguientes plagas:

Abagrotis spp., *Abraxas spp.*, *Acantholeucania spp.*, *Acanthoplusia spp.*, *Acarus spp.*, *Acarus siro*, *Aceria spp.*, *Aceria sheldoni*, *Acleris spp.*, *Acoloithus spp.*, *Acompsia spp.*, *Acossus spp.*, *Acria spp.*, *Acrobasis spp.*, *Acrocercops spp.*, *Acrolepia spp.*, *Acrolepiopsis spp.*, *Acronicta spp.*, *Acropolitis spp.*, *Actebia spp.*, *Aculus spp.*, *Aculus schleichen-dali*, *Adoxophyes spp.*, *Adoxophyes reticulana*, *Aedes spp.*, *Aegeria spp.*, *Aethes spp.*, *Agapeta spp.*, *Agonopterix spp.*, *Agriopis spp.*, *Agriotes spp.*, *Agriphila spp.*, *Agrochola spp.*, *Agroperina spp.*, *Alabama spp.*, *Alabama argillaceae*, *Agrotis spp.*, *Albuna spp.*, *Alcathoe spp.*, *Alcis spp.*, *Aleimma spp.*, *Aletia spp.*, *Aleurothrixus spp.*, *Aleurothrixus floccosus*, *Aleyrodes spp.*, *Aleyrodes brassicae*, *Allophyes spp.*, *Alsophila spp.*, *Amata spp.*, *Amathes spp.*, *Amblyomma*

- spp., *Amblyptilia* spp., *Ammoconia* spp., *Amorbia* spp., *Amphion* spp., *Amphipoea* spp., *Amphipyra* spp., *Amyelois* spp., *Anacamptodes* spp., *Anagrapha* spp., *Anarsia* spp., *Anatrachyntis* spp., *Anavitrinella* spp., *Ancylys* spp., *Andropolia* spp., *Anhimella* spp., *Antheraea* spp., *Antherigona* spp., *Antherigona soccata*, *Anthonomus* spp., *Anthonomus grandis*, *Anticarsia* spp., *Anticarsia gemmatalis*, *Aonidiella* spp., *Apamea* spp., *Aphania* spp., *Aphelia* spp., *Aphididae*, *Aphis* spp., *Apotomis* spp., *Aproaerema* spp., *Archippus* spp., *Archips* spp., *Acromyrmex*, *Arctia* spp., *Argas* spp., *Argolamprotes* spp., *Argyresthia* spp., *Argyrogramma* spp., *Argyroplote* spp., *Argyrotaenia* spp., *Arotrophora* spp., *Ascotis* spp., *Aspidiotus* spp., *Aspilapteryx* spp., *Asthenopterycha* spp., *Aterpia* spp., *Athetis* spp., *Atomaria* spp., *Atomaria linearis*, *Atta* spp., *Atypha* spp., *Autographa* spp., *Axylia* spp., *Bactra* spp., *Barbara* spp., *Batrachedra* spp., *Battaristis* spp., *Bembecia* spp., *Bemisia* spp., *Bemisia tabaci*, *Bibio* spp., *Bibio hortulanis*, *Bisigna* spp., *Blastesthia* spp., *Blatta* spp., *Blatella* spp., *Blepharosis* spp., *Bleptina* spp., *Boarmia* spp., *Bombyx* spp., *Bomolocha* spp., *Boophilus* spp., *Brachmia* spp., *Bradina* spp., *Brevipalpus* spp., *Brithys* spp., *Bryobia* spp., *Bryobia praetiosa*, *Bryotropha* spp., *Bupalus* spp., *Busseola* spp., *Busseola fusca*, *Cabera* spp., *Cacoecimorpha* spp., *Cadra* spp., *Cadra cautella*, *Caenurgina* spp., *Calipitrimerus* spp., *Callierges* spp., *Callophora* spp., *Callophora erythrocephala*, *Calophasia* spp., *Caloptilia* spp., *Calybites* spp., *Capnocytha* spp., *Capua* spp., *Caradrina* spp., *Caripeta* spp., *Carmenita* spp., *Carpocosa* spp., *Carpocosa nipponensis*, *Catamacta* spp., *Catelaphris* spp., *Catoptria* spp., *Cautoloma* spp., *Celaena* spp., *Celypha* spp., *Cenopsis* spp., *Cephus* spp., *Ceramica* spp., *Cerapteryx* spp., *Ceratitidis* spp., *Ceratophyllus* spp., *Ceroplaster* spp., *Chaetocnema* spp., *Chaetocnema tibialis*, *Chamaesphesia* spp., *Charanva* spp., *Cheimophila* spp., *Chersotis* spp., *Chiasmia* spp., *Chilo* spp., *Chionodes* spp., *Choriotetes* spp., *Choristoneura* spp., *Chrysaspidia* spp., *Chrysodeixis* spp., *Chrysomya* spp., *Chrysomphalus* spp., *Chrysomphalus dictyospermi*, *Chrysomphalus aonidium*, *Chrysoteuchia* spp., *Cilix* spp., *Cimex* spp., *Clysia* spp., *Clysia ambiguella*, *Clepsis* spp., *Cnaemidophorus* spp., *Cnaphalocrocis* spp., *Cnephastia* spp., *Coccus* spp., *Coccus hesperidum*, *Cochylis* spp., *Coleophora* spp., *Colotois* spp., *Commophila* spp., *Conistra* spp., *Conopomorpha* spp., *Corcyra* spp., *Cornutiplusia* spp., *Cosmia* spp., *Cosmopolites* spp., *Cosmopterix* spp., *Cossus* spp., *Costaeonvexa* spp., *Crambus* spp., *Cretonotos* spp., *Crocicidolomia* spp., *Crocicidolomia binotalis*, *Croesia* spp., *Crymodes* spp., *Cryptaspa* spp., *Cryptoblabes* spp., *Cryptocala* spp., *Cryptophlebia* spp., *Cryptophlebia leucotreta*, *Cryptoptila* spp., *Ctenopseustis* spp., *Ctenocephalides* spp., *Cucullia* spp., *Curculio* spp., *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Cydia* spp., *Cydia pomonella*, *Cymbalophora* spp., *Dactylethra* spp., *Dacus* spp., *Dadica* spp., *Damalinea* spp., *Dasychira* spp., *Decadarchis* spp., *Decodes* spp., *Deilephila* spp., *Deltodes* spp., *Dendrolimus* spp., *Depressaria* spp., *Dermestes* spp., *Dermanyssus* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Diabrotica* spp., *Diachrysa* spp., *Diaphania* spp., *Diarsia* spp., *Diasemia* spp., *Diatraea* spp., *Diceratura* spp., *Dichomeris* spp., *Dichrocrocis* spp., *Dichrorampha* spp., *Dicycla* spp., *Dioryctria* spp., *Diparopsis* spp., *Diparopsis castanea*, *Dipleurina* spp., *Diprion* spp., *Diprionidae*, *Discestra* spp., *Distantiella* spp., *Distantiella theobroma*, *Ditula* spp., *Diurnea* spp., *Doratomyrxa* spp., *Drepana* spp., *Drosophila* spp., *Drosophila melanogaster*, *Dysauxes* spp., *Dysdercus* spp., *Dysstroma* spp., *Eana* spp., *Earias* spp., *Ecclitica* spp., *Ecdytolopha* spp., *Ecpyrhorrhoe* spp., *Ectomyelois* spp., *Eetropis* spp., *Egira* spp., *Elasmopalpus* spp., *Emmelia* spp., *Mpoasca* spp., *Empyreuma* spp., *Enargia* spp., *Enarmonia* spp., *Endopiza* spp., *Endothenia* spp., *Endotricha* spp., *Eoreuma* spp., *Eotetranychus* spp., *Eotetranychus carpinii*, *Epagoge* spp., *Epelis* spp., *Ephestia* spp., *Ephestiodides* spp., *Epiblema* spp., *Epiehoristodes* spp., *Epinotia* spp., *Epiphyas* spp., *Epiplema* spp., *Epipsestis* spp., *Epirrhoe* spp., *Episimus* spp., *Epitymbia* spp., *Epilachna* spp., *Erannis* spp., *Erastris* spp., *Eremnus* spp., *Ereunetis* spp., *Eriophyes* spp., *Eriosoma* spp., *Eriosoma lanigerum*, *Erythroneura* spp., *Estigmene* spp., *Ethmia* spp., *Etiella* spp., *Eugrotis* spp., *Eucosma* spp., *Euehlaena* spp., *Euelidia* spp., *Eueosma* spp., *Euchistus* spp., *Eucosmomorpha* spp., *Eudonia* spp., *Eufidonia* spp., *Euhypnometoides* spp., *Eulepitodes* spp., *Eulia* spp., *Eulithis* spp., *Eupithecia* spp., *Euplexia* spp., *Eupoecilia* spp., *Eupoecilia ambiguella*, *Euproctis* spp., *Eupsilia* spp., *Eurhodope* spp., *Eurois* spp., *Eurygaster* spp., *Eurythmia* spp., *Eustrotia* spp., *Euxoa* spp., *Euzophora* spp., *Evergestis* spp., *Evippe* spp., *Exartema* spp., *Fannia* spp., *Faronia* spp., *Feltia* spp., *Filatima* spp., *Fishia* spp., *Frankliniella* spp., *Fumibotys* spp., *Gaesa* spp., *Gasgardia* spp., *Gastrophilus* spp., *Gelechia* spp., *Gilpinia* spp., *Gilpinia polytoma*, *Glossina* spp., *Glyphipterix* spp., *Glyphodes* spp., *Gnorimoschemini* spp., *Gonodonta* spp., *Gortyna* spp., *Gracillaria* spp., *Graphania* spp., *Grapholita* spp., *Grapholitha* spp., *Gravimarmata* spp., *Gretchena* spp., *Griselda* spp., *Gryllo-talpa* spp., *Gynaephora* spp., *Gypsonoma* spp., *Hada* spp., *Haematopinus* spp., *Halisidota* spp., *Harpieteryx* spp., *Harrisina* spp., *Hedya* spp., *Helicoverpa* spp., *Heliophobus* spp., *Heliopsis* spp., *Hellula* spp., *Helotropia* spp., *Hemaris* spp., *Hercinotrips* spp., *Herculia* spp., *Hermonassa* spp., *Heterogenea* spp., *Holomelina* spp., *Homadaula* spp., *Homoeosoma* spp., *Homoglaea* spp., *Homohadena* spp., *Homona* spp., *Homonopsis* spp., *Hoplocampa* spp., *Hoplodrina* spp., *Hoshinoa* spp., *Hyalomma* spp., *Hydraecia* spp., *Hydriomena* spp., *Hyles* spp., *Hyloicus* spp., *Hypagyrtis* spp., *Hypatima* spp., *Hyphantria* spp., *Hyphantria cunea*, *Hypocala* spp., *Hypocoena* spp., *Hypodema* spp., *Hypobosca* spp., *Hypsipyla* spp., *Hyssia* spp., *Hysterosia* spp., *Idaea* spp., *Idia* spp., *Ipimorpha* spp., *Isia* spp., *Isochorista* spp., *Isophrictis* spp., *Isopolia* spp., *Isotrias* spp., *Ixodes* spp., *Itame* spp., *Jodia* spp., *Jodis* spp., *Kawabea* spp., *Keiferia* spp., *Keiferia lycopersicella*, *Labdia* spp., *Lacinipolia* spp., *Lambdina* spp., *Lamprothritpa* spp., *Laodelphax* spp., *Lasius* spp., *Laspeyresia* spp., *Leptinotarsa* spp., *Leptinotarsa decemlineata*, *Leptocoris* spp., *Leptostales* spp., *Lecanium* spp., *Lecanium comi*, *Lepidosaphes* spp., *Lepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lesmone* spp., *Leucania* spp., *Leucinodes* spp., *Leucophaea* spp., *Leucophaea maderae*, *Leucoptera* spp., *Leucoptera scitella*, *Linognathus* spp., *Liposcelis* spp., *Lissorhoptrus* spp., *Lithacodia* spp., *Lithocolletis* spp., *Lithomoia* spp., *Lithophane* spp., *Lixodessa* spp., *Lobesia* spp., *Lobesia botrana*, *Lobophora* spp., *Locusta* spp., *Lomanates* spp., *Lomographa* spp., *Loxagrotis* spp., *Loxostege* spp., *Lucilia* spp., *Lymantria* spp., *Lymnaecia* spp., *Lyonetia* spp., *Lyriomyza* spp., *Macdonnoughia* spp., *Macrauzata* spp., *Macronoctua* spp., *Macrosiphus* spp., *Malacosoma* spp., *Maliarpha* spp., *Mamestra* spp., *Mamestra brassicae*, *Manduca* spp., *Manduca sexta*, *Marasmia* spp., *Margaritia* spp., *Matratinea* spp., *Matsumuraes* spp., *Melanagromyza* spp., *Melipotes* spp., *Melissopus* spp., *Melittia* spp., *Melolontha* spp., *Meristis* spp., *Meritastis* spp., *Mero-phyas* spp., *Mesapamea* spp., *Mesogona* spp., *Mesoleuca* spp., *Metanema* spp., *Metendothenia* spp., *Metzneria* spp., *Micardia* spp., *Microcorses* spp., *Microleon* spp., *Mnesictena* spp., *Mocis* spp., *Monima* spp., *Monochroa* spp., *Monomorium* spp., *Monomorium pharaonis*, *Monopsis* spp., *Morrisonia* spp., *Musca* spp., *Muturaura* spp., *Myelois* spp., *Mythimna* spp., *Myzus* spp., *Naranga* spp., *Nedra* spp., *Nemapogon* spp., *Neodiprion* spp., *Neosphaleroptera* spp.,

Nephelodes spp., *Nephotettix* spp., *Nezara* spp., *Nilaparvata* spp., *Nipponympha* spp., *Nippoptilia* spp., *Noctua* spp.,
Nola spp., *Notocelia* spp., *Notodonta* spp., *Nudaurelia* spp., *Ochropleura* spp., *Ocnerostoma* spp., *Oestrus* spp., *Oleth-*
reutes spp., *Oligia* spp., *Olindia* spp., *Olygonychus* spp., *Olygonychus gallinae*, *Oncocnemis* spp., *Operophtera* spp.,
5 *Ophisma* spp., *Opogona* spp., *Oraesia* spp., *Omiodoros* spp., *Orgyia* spp., *Oria* spp., *Orseolia* spp., *Orthodes* spp., *Or-*
hogonia spp., *Orthosia* spp., *Oryzaephilus* spp., *Oscinella* spp., *Oscinella frit*, *Osminia* spp., *Ostrinia* spp., *Ostrinia*
nubilalis, *Otiorhynchus* spp., *Ourapteryx* spp., *Pachetra* spp., *Pachysphinx* spp., *Pagyda* spp., *Paleacrita* spp., *Paliga*
spp., *Palthis* spp., *Pammene* spp., *Pandemis* spp., *Panemeria* spp., *Panolis* spp., *Panolis flammea*, *Panonychus* spp.,
Paragyresthia spp., *Paradiarsia* spp., *Paralobesia* spp., *Paranthrene* spp., *Parapandemis* spp., *Parapediasia* spp., *Pa-*
rastichtis spp., *Parasyndemis* spp., *Paratoria* spp., *Pareromeme* spp., *Pectinophora* spp., *Pectinophora gossypiella*,
10 *Pediculus* spp., *Pegomyia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Pelochrista* spp., *Pennisetia* spp., *Penstemonia* spp., *Pemphigus*
spp., *Peribatodes* spp., *Peridroma* spp., *Perileucoptera* spp., *Periplaneta* spp., *Perizoma* spp., *Petrova* spp., *Pexicopia*
spp., *Phalonia* spp., *Phalonidia* spp., *Phaneta* spp., *Phlyctaenia* spp., *Phlyotinus* spp., *Phorbia* spp., *Phragmatobia*
spp., *Phricanthes* spp., *Phthorimaea* spp., *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis* spp., *Phyllocoptruta* spp., *Phyllo-*
coptruta oleivora, *Phyllonorycter* spp., *Phyllophila* spp., *Phylloxera* spp., *Pieris* spp., *Pieris rapae*, *Piesma* spp., *Pla-*
15 *nococcus* spp., *Planotortrix* spp., *Platyedra* spp., *Platynota* spp., *Platyptilia* spp., *Platysenta* spp., *Plodia* spp., *Plusia*
spp., *Plutella* spp., *Plutella xylostella*, *Podosesia* spp., *Polia* spp., *Popillia* spp., *Polymixis* spp., *Polyphagotarsonem-*
us spp., *Polyphagotarsonemus latus*, *Prays* spp., *Prionoxystus* spp., *Probole* spp., *Proceras* spp., *Prochoerodes* spp.,
Proculia spp., *Proschistis* spp., *Proselena* spp., *Proserpinus* spp., *Protagrotis* spp., *Proteoteras* spp., *Protobathra* spp.,
Protoschinia spp., *Pselnophorus* spp., *Pseudaletia* spp., *Pseudanthonomus* spp., *Pseudaternelia* spp., *Pseudaulacaspis*
20 *spp.*, *Pseudexentera* spp., *Pseudococcus* spp., *Pseudohermenias* spp., *Pseudoplusia* spp., *Psoroptes* spp., *Psylla* spp.,
Psylliodes spp., *Pterophorus* spp., *Ptycholoma* spp., *Pulyinaria* spp., *Pulyinaria aethiopica*, *Pyrallis* spp., *Pyrausta*
spp., *Pyrgotis* spp., *Pyrreferra* spp., *Pyrharctia* spp., *Quadraspidiotus* spp., *Rancora* spp., *Raphia* spp., *Reticulitermes*
spp., *Retinia* spp., *Rhagoletis* spp., *Rhagoletis pomonella*, *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Rhizopertha* spp.,
Rhodnius spp., *Rhopalosiphum* spp., *Rhopobota* spp., *Rhyacia* spp., *Rhyacionia* spp., *Rhynchopacha* spp., *Rhyzosthe-*
25 *nes* spp., *Rivula* spp., *Rondotia* spp., *Rusidrina* spp., *Rynchaglaea* spp., *Sabulodes* spp., *Sahlbergella* spp., *Sahlbergella*
singularis, *Saissetia* spp., *Samia* spp., *Sannina* spp., *Sanninoidea* spp., *Saphoideus* spp., *Sarcoptes* spp., *Sathrobrotia*
spp., *Scarabeidae*, *Sceliodes* spp., *Schinia* spp., *Schistocerca* spp., *Schizaphis* spp., *Schizura* spp., *Schreckensteina* spp.,
Sciara spp., *Scirpophaga* spp., *Scirthrrips auranti*, *Scoparia* spp., *Scopula* spp., *Scotia* spp., *Scotinophara* spp.,
Scotogramma spp., *Scrobipalpa* spp., *Scrobipalopsis* spp., *Semiothisa* spp., *Sereda* spp., *Sesamia* spp., *Sesia* spp.,
30 *Sicya* spp., *Sideridis* spp., *Simyra* spp., *Sineugraphe* spp., *Sitochroa* spp., *Sitobion* spp., *Sitophilus* spp., *Sitotroga* spp.,
Solenopsis spp., *Smerinthus* spp., *Sophronia* spp., *Spaelotis* spp., *Spargaloma* spp., *Sparganothis* spp., *Spatalistis* spp.,
Sperchia spp., *Sphacia* spp., *Sphinx* spp., *Spilonota* spp., *Spodoptera* spp., *Spodoptera littoralis*, *Stagmatophora* spp.,
Staphylinochrous spp., *Stathmopoda* spp., *Stenodes* spp., *Sterrha* spp., *Stomoxys* spp., *Strophedra* spp., *Sunira* spp.,
Sutyna spp., *Swammerdamia* spp., *Syllomatia* spp., *Sympistis* spp., *Synanthedon* spp., *Synaxis* spp., *Syncopacma* spp.,
35 *Syndemis* spp., *Syngrapha* spp., *Synthomeida* spp., *Tabanus* spp., *Taeniarchis* spp., *Taeniothrips* spp., *Tannia* spp.,
Tarsonemus spp., *Tegulifera* spp., *Tehama* spp., *Teleiodes* spp., *Telorta* spp., *Tenebrio* spp., *Tephрина* spp., *Teratoglaea*
spp., *Terricula* spp., *Tethea* spp., *Tetranychus* spp., *Thalpophila* spp., *Thaumetopoea* spp., *Thiodia* spp., *Thrips* spp.,
Thrips palmi, *Thrips tabaci*, *Thyridopteryx* spp., *Thyris* spp., *Tineola* spp., *Tipula* spp., *Tortricidia* spp., *Tortrix* spp.,
Trachea spp., *Trialeurodes* spp., *Trialeurodes vaporariorum*, *Triatoma* spp., *Triaxomerass*, *Tribolium* spp., *Tricodect-*
40 *es* spp., *Trichoplusia* spp., *Trichoplusia ni*, *Trichoptilus* spp., *Trioxa* spp., *Trioxa erytrae*, *Triphaenia* spp., *Triphosa*
spp., *Trogoderma* spp., *Tyria* spp., *Udea* spp., *Unaspis* spp., *Unaspis citri*, *Utetheisa* spp., *Valeriodes* spp., *Vespa* spp.,
Vespa mima spp., *Vitacea* spp., *Vitula* spp., *Witlesia* spp., *Xanthia* spp., *Xanthorhoe* spp., *Xanthotype* spp., *Xenomicta*
spp., *Xenopsylla* spp., *Xenopsylla cheopsis*, *Xestia* spp., *Xylena* spp., *Xylomyges* spp., *Xyrosaris* spp., *Yponomeuta*
spp., *Ypsolopha* spp., *Zale* spp., *Zanclognathus* spp., *Zeiraphera* spp., *Zenodoxus* spp., *Zeuzera* spp., *Zygaena* spp.

También controlar plagas de la clase Nematodos usando los compuestos conforme a la invención. Tales plagas incluyen, por ejemplo,

nematodos de agalla de raíz, nematodos enquistados y también nematodos del tallo y de las hojas;

en especial de *Heterodera* spp., por ejemplo *Heterodera schachtii*, *Heterodera avenae* y *Heterodera trifolii*; *Globo-*
dera spp., por ejemplo *Globodera rostochiensis*; *Meloidogyne* spp., por ejemplo *Meloidogyne incognita* y *Meloidogy-*
ne javanica; *Radopholus* spp., por ejemplo *Radopholus similis*; *Pratylenchus*, por ejemplo *Pratylenchus neglectans* y
Pratylenchus penetrans; *Tylenchulus*, por ejemplo *Tylenchulus semipenetrans*; *Longidorus*, *Trichodorus*, *Xiphinema*,
55 *Ditylenchus*, *Apheenchoides* y *Anguina*; en especial *Meloidogyne*, por ejemplo *Meloidogyne incognita*, y *Heterodera*,
 por ejemplo *Heterodera glycines*.

Un aspecto especialmente importante de la presente invención es el uso de los compuestos de fórmula (I) de acuerdo con la invención en la protección de plantas contra plagas parásitas que se alimentan de ellas.

La acción de los compuestos de acuerdo con la invención y las composiciones que los comprenden contra plagas animales puede ampliarse significativamente y adaptarse a las circunstancias dadas mediante la adición de otros insecticidas, acaricidas o nematicidas. Aditivos adecuados incluyen, por ejemplo, representantes de las siguientes clases de ingredientes activos: compuestos organofosforados, nitrofenoles y derivados, formamidinas, ureas, carbamatos, piretroides, hidrocarburos clorados, neonicotinoides y preparaciones de *Bacillus thuringiensis*.

Ejemplos de complementos de mezcla especialmente adecuados incluyen: azametifos; clorfeninfos; cipermetrina, cipermetrina con alto porcentaje cis; ciromazina; diafenthiuron; diazinon; diclorvos; dicrotofos; diciclanilo; fenoxicarb;

fluazuron; furatiocarb; isazofos; iodfenfos; kinopreno; lufenuron; metacrifos; metidation; monocrotofos; fosfamidon; profenofos; diofenolan; un compuesto obtenible a partir de la cepa GC91 o de la cepa NCTC₁1821 de *Bacillus thuringiensis*; pimetrozina; bromopropilato; metopreno; disulfoton; quinalfos; taufluvalinato; tiociclam; tiometon; aldicarb; azinfos-metilo; benfuracarb; bifentrina; buprofezina; carbofuran; dibutilaminotio; cartap; clorfluazuron; clorpirifos; 5 clotianidina; ciflutrina; lambda-cihalotrina; alfa-cipermetrina; zeta-cipermetrina; deltametrina; diflubenzuron; endosulfan; etiofencarb; fenitroton; fenobucarb; fenvalerato; formotion; metiocarb; heptenofos; imidacloprid; isoprocarb; metamidofos; metomilo; mevinfos; paration; paration-metilo; fosadona; pirimicarb; propoxur; teflubenzuron; terbufos; triazamato; fenobucarb; tebufenozida; fipronil; beta-ciflutrina; silafluofen; fenpiroximato; piridabeno; piridalilo; fenazaquina; piriproxifeno; pirimidifeno; nitenpiram; acetamiprid; emamectin; emamectin-benzoato; spinosad; un extracto 10 vegetal que es activo contra insectos; una preparación que comprende nematodos y es activa contra insectos; una preparación obtenible a partir de *Bacillus subtilis*; una preparación que comprende hongos y es activa contra insectos; una preparación que comprende virus y es activa contra insectos; clorfenapir; acefato; acrinatrina; alanicarb; alfametrina; amitraz; AZ 60541; azinfos A; azinfos M; azociclotina; bendiocarb; bensultap; beta-ciflutrina; brofenprox; bromofos A; bufencarb; butocarboxin; butilpiridabeno; cadusafos; carbarilo; carbofenotion; cloetocarb; cloretoxifos; clormefos; cis-resmetrina; clocitrina; clofentezina; cianofos; cicloprotrina; cihexatina; demeton M; demeton S; demeton-S-metilo; diclofention; diclifos; dietion; dimetoato; dimetiliinfos; dioxation; edifenfos; esfenvalerato; etion; etofenprox; etoprofos; etrimfos; fenamifos; óxido de fenbutatina; fenotiocarb; fenpropatrina; fenpirad; fention; fluazinam; flucicloxuron; flucitrinato; flufenoxuron; flufenprox; fonofos; fostiazato; fubfenprox; HCH; hexaflumuron; hexitiazox; flonicamid; iprobenfos; isofenfos; isoxation; ivermectina; malation; mecarbam; mesulfenfos; metaldehído; metolcarb; 20 milbemectina; moxidectina; naled; NC 184; nitiazina; ometoato; oxamilo; oxidemeton M; oxideprofos; permetrina; fentoato; forato; fosmet; foxim; pirimifos M; pirimifos E; promecarb; propafos; protiofos; protoato; piraclofos; piradafention; piresmetrina; piretrum; tebufenozida; salition; sebufos; sulfotep; sulprofos; tebufenpirad; tebupirimfos; teflutrina; temefos; terbam; tetraclorvinfos; tiacloprid; tiafenox; tiametoxam; tiodicarb; tiofanox; tionazina; turingiensina; tralometrina; triaratenos; triazofos; triazuron; triclofon; triflumuron; trimetacarb; vamidotio; xililcarb; etoxazol; 25 zetametrina; indoxacarb; metoxifeno; bifenazato; XMC (metilcarbamato de 3,5-xililo); o el hongo patógeno *Metarhizium anisopliae*.

Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden usar para controlar, es decir, para inhibir o destruir, plagas del mencionado tipo que se presentan en plantas, en especial en plantas útiles u ornamentales en agricultura, en 30 horticultura o en silvicultura, o en partes de tales plantas, tales como los frutos, capullos, hojas, tallos, tubérculos o raíces, mientras que en algunos casos las plantas que pueden crecer después todavía están protegidas frente a estas plagas.

Cultivos diana incluyen en especial cereales, tales como trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz y sorgo; remolacha, tal como remolacha azucarera y remolacha forrajera; frutales por ejemplo frutos de pepita, frutos de hueso 35 y frutos sin hueso, tales como manzanas, peras, ciruelas, melocotón, almendra, cerezas y bayas, por ejemplo, fresas, frambuesas y zarzamoras; plantas leguminosas tales como judías, lentejas, guisantes y soja; plantas oleaginosas, tales como la colza, mostaza, amapola, olivas, girasoles, coco, ricino, cacao y cacahuete; curcubitáceas tales como tales como calabacín, pepinos y melones; plantas textiles como el algodón, lino, cáñamo y; cítricos tales como naranjas, 40 limones, pomelos y mandarinas; plantas hortícolas tales como espinaca, lechuga, espárrago, repollo, zanahorias, cebollas, tomates, patatas y pimientos picantes; lauráceas tales como aguacate, canela y alcanfor; y tabaco, nueces, café, berenjenas, caña de azúcar, pimiento, viñas, lúpulo, bananas, plantas de caucho natural y plantas ornamentales.

Otras áreas de uso de los compuestos conforme a la invención son la protección de artículos almacenados y almacenes y la protección de materias primas y también en el sector de la higiene, en especial la protección de animales 45 domésticos y ganado productivo contra plagas del tipo mencionado, más especialmente la protección de animales domésticos, en especial gatos y perros de la infestación por pulgas, garrapatas y nematodos.

Por tanto, la invención también se refiere a composiciones pesticidas, tales como concentrados emulsionables, 50 concentrados en suspensión, soluciones pulverizables directamente o diluibles, pomadas extendibles, polvos mojables, polvos solubles, polvos dispersables, polvos, polvos de aplicación por espolvoreo, gránulos y encapsulados de sustancias poliméricas que comprenden al menos uno de los compuestos conforme a la invención, eligiéndose la formulación de acuerdo con los objetivos destinados y las circunstancias de cada caso.

El ingrediente activo se usa en estas composiciones en forma pura, un ingrediente activo sólido, por ejemplo, en un tamaño de partícula específico, o preferiblemente junto con al menos uno de los aditivos habituales en tecnología de formulación, tales como extendedores, por ejemplo, disolventes o vehículos sólidos, o compuestos superficialmente 55 activos (tensioactivos). Será evidente que solo se usarán aditivos fisiológicamente tolerables en el área del control de parásitos en seres humanos, el ganado productivo y las mascotas.

Disolventes son, por ejemplo: hidrocarburos aromáticos no hidrogenados o parcialmente hidrogenados, preferiblemente fracciones C₈ a C₁₂ de alquilbencenos, tales como mezclas de xileno, naftalenos alquilados o tetrahidronaftaleno, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como parafinas o ciclohexano, alcoholes, tales como etanol, propanol 65 o butanol, glicoles y éteres y ésteres de los mismos, tales como propilenglicol, éter de dipropilenglicol, etilenglicol o éter monometílico o etílico de etilenglicol, cetonas, tales como ciclohexanona, isoforona o diacetona alcohol, disolventes fuertemente polares, tales como N-metilpirrolid-2-ona, dimetil sulfóxido o N,N-dimetilformamida, agua, aceites vegetales no epoxidados o epoxidados, tales como aceite de colza, de ricino, de coco o de soja epoxidados o no epoxidados y aceites de silicona.

ES 2 291 718 T3

Los vehículos sólidos usados, por ejemplo, para polvos para espolvoreo o dispersables, son normalmente polvos de roca natural, tales como calcita, talco, caolín, montmorillonita o atapulgita. También se pueden añadir ácidos silícicos muy dispersos o polímeros absorbentes muy dispersos para mejorar las propiedades químicas. Los vehículos granulares absorbentes son de tipo porosos, tales como pumice, ladrillo machacado, sepiolita o bentonita y materiales

5 vehículo no absorbentes son calcita o arena. Se pueden usar también un gran número de materiales granulares de naturaleza inorgánica u orgánica, en particular dolomita o restos vegetales triturados.

Los compuestos superficialmente activos son, dependiendo de la naturaleza del compuesto activo con el que se formulan, tensioactivos no iónicos, catiónicos y/o aniónicos o mezclas de tensioactivos con buenas propiedades emulsionantes, dispersantes y humectantes. Los tensioactivos listados antes se considerarán únicamente como ejemplos; en la bibliografía relevante se describen muchos otros tensioactivos que son habituales en tecnología de formulación y son adecuados conforme a la invención.

Tensioactivos no iónicos son, en particular, derivados poliglicol éter de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos, ácidos grasos saturados o insaturados y alquilfenoles, que pueden contener de 3 a 30 grupos glicol éter y de 8 a 20 átomos de carbono en el radical hidrocarbonado (alifático) y de 6 a 8 átomos de carbono en el radical alquilo de los alquilfenoles. Sustancias que son además adecuadas son aductos de poli(óxido de etileno) solubles en agua que contienen de 20 a 250 grupos etilenglicol éter y de 10 a 100 grupos propilenglicol éter, en propilenglicol, etilendiaminopolipropilenglicol y alquilpolipropilenglicol que tienen 1 a 10 átomos de carbono en la cadena alquilo. Los compuestos citados contienen

15 normalmente de 1 a 5 unidades de etilenglicol por unidad de propilenglicol. Ejemplos son nonilfenol-polietoxietanol, poliglicol éteres de aceite de ricino, aductos de polipropileno-poli(óxido de etileno), tributilfenoxipolietoxietanol, polietilenglicol y octilfenoxipolietoxietanol. Otras sustancias son ésteres de ácidos grasos de polioxietilensorbitán, tales como trioleato de polioxietilensorbitán.

Los tensioactivos catiónicos son, en particular, sales de amonio cuaternario que contienen, como sustituyentes, al menos un radical alquilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono y, como sustituyentes adicionales, radicales alquilo inferior, bencilo o hidroxialquilo inferior no halogenados o halogenados. Las sales están preferiblemente en forma de haluros, metilsulfatos o etilsulfatos. Ejemplos son cloruro de esteariltrimetilamonio y bromuro de bencil-di-(2-cloroetil)-etil-amonio.

Tensioactivos aniónicos adecuados pueden ser jabones solubles en agua o compuestos superficialmente activos sintéticos solubles en agua. Jabones adecuados son las sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y amonio sustituido o no sustituido de ácidos grasos superiores (C_{10} - C_{22}), tales como sales de sodio o potasio de ácido oleico o esteárico, o de mezclas de ácidos grasos de origen natural, que se pueden obtener, por ejemplo, a partir de aceite de coco o de aceite de resina; y además también sales metiltaurina de ácidos grasos. Sin embargo, se usan más frecuentemente tensioactivos sintéticos, en particular derivados sulfonato grasos, sulfatos grasos, bencimidazol sulfonados o alquilarilsulfonatos. Los sulfonatos y sulfatos grasos están normalmente en forma de sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o de amonio sustituido o no sustituido y en general tienen un radical alquilo de 8 a 22 átomos de carbono, incluyendo también el alquilo el resto alquilo de radicales acilo; son ejemplos sal sódica o cálcica de ácido lignosulfónico, de éster de ácido dodecilsulfónico o de una mezcla de sulfato de alcohol graso preparado de ácidos grasos naturales. Estos incluyen también las sales de ésteres de ácido sulfúrico y ácidos sulfónicos de aductos de alcohol graso y óxido de etileno. Los derivados bencimidazol sulfonado contiene preferiblemente 2 grupos ácido sulfónico y un radical ácido graso que tiene de aproximadamente 8 a 22 átomos de C. Los alquilarilsulfonato son, por ejemplo, sales de sodio, calcio o trietanolamonio de ácido dodecilsulfónico, de ácido dibutilnaftalenosulfónico o de un producto de condensación de ácido naftalenosulfónico y formaldehído. También se pueden usar los correspondientes fosfatos, tales como sales del éster de ácido fosfórico de un aducto de óxido de p-nonilfenol-(4-14)-etileno o fosfolípidos.

Por norma general, las composiciones comprenden de 0,1 a 99%, en particular 0,1 a 95%, de compuesto activo y 1 a 99,9%, en particular 5 a 99,9%, de al menos un aditivo líquido o sólido, siendo posible normalmente que de 0 a 25%, en particular 0,1 a 20%, de la composición sean tensioactivos (el % es en cada caso porcentaje en peso). Aunque las composiciones concentradas con más preferidas como artículos comerciales, el usuario final usa normalmente composiciones diluidas que comprenden concentraciones considerablemente menores de compuesto activo. Composiciones preferidas están formadas, en particular, como sigue (%= porcentaje en peso):

Concentrados emulsionables

ingrediente activo:	1 a 90%, preferiblemente 5 a 20%
tensioactivo:	1 a 30%, preferiblemente 10 a 20%
disolvente:	5 a 98%, preferiblemente 70 a 85%

ES 2 291 718 T3

Polvos de aplicación por espolvoreo

- ingrediente activo: 0,1 a 10%, preferiblemente 0,1 a 1%
- 5 vehículo sólido: 99,9 a 90%, preferiblemente 99,9 a 99%

Concentrados en suspensión

- 10 ingrediente activo: 5 a 75%, preferiblemente 10 a 50%
- agua: 94 a 24%, preferiblemente 88 a 30%
- 15 tensioactivo: 1 a 40%, preferiblemente 2 a 30%

Polvos mojables

- 20 ingrediente activo: 0,5 a 90%, preferiblemente 1 a 80%
- tensioactivo: 0,5 a 20%, preferiblemente 1 a 15%
- vehículo sólido: 5 a 99%, preferiblemente 15 a 98%

Granulados

- 25 ingrediente activo: 0,5 a 30%, preferiblemente 3 a 15%
- 30 vehículo sólido: 99,5 a 70%, preferiblemente 97 a 85%

35 Las composiciones conforme a la invención también pueden comprender otros aditivos sólidos o líquidos, tales como estabilizadores, por ejemplo, aceites vegetales o aceites vegetales epoxidados (por ejemplo, aceite de coco epoxidado, aceite de colza o aceite de soja), antiespumantes, por ejemplo, aceites de silicona, conservantes, reguladores de viscosidad, aglutinantes y/o espesantes así como fertilizantes u otros ingredientes activos para obtener beneficios especiales, por ejemplo acaricidas, bactericidas, fungicidas, nematocidas, molusquicidas o herbicidas selectivos.

40 Los productos para la protección de cultivos de acuerdo con la invención se preparan de forma convencional, en ausencia de aditivos, por ejemplo, por molienda, tamizado y/o compresión de un ingrediente activo sólido o mezcla de ingredientes activos, por ejemplo, hasta un cierto tamaño de partículas, y en presencia de al menos un aditivo, por ejemplo, por mezcla íntima y/o molienda del ingrediente activo o mezcla de ingredientes activos con el aditivo(es). La invención se refiere igualmente a los procedimientos para la preparación de composiciones de acuerdo con la invención y al uso de los compuestos de fórmula (I) en la preparación de estas composiciones.

45 La invención también se refiere a los procedimientos de aplicación de los productos para la protección de cultivos, es decir, los procedimientos para controlar las plagas del tipo mencionado, tales como pulverización, atomización, espolvoreo, revestimiento, aderezo, difusión o goteo, que se seleccionan de acuerdo con los objetivos deseados y las circunstancias de cada caso, y al uso de las composiciones para controlar plagas del tipo mencionado. Relaciones típicas de concentración varían de 0,1 a 1000 ppm, con preferencia de 0,1 a 500 ppm, de ingrediente activo. Las relaciones de aplicación por hectárea varían por lo general de 1 a 2000 g de ingrediente activo por hectárea, en especial de 10 a 1000 g/ha, preferiblemente de 20 a 600 g/ha.

50 Un procedimiento preferido de aplicación en el área de la protección de cultivos es la aplicación a las hojas de las plantas (aplicación foliar), dependiendo la frecuencia y relación de aplicación del riesgo de infestación por la plaga en cuestión. No obstante, el ingrediente activo también puede penetrar en las plantas a través de las raíces (acción sistémica) cuando se impregna el emplazamiento de las plantas con una formulación líquida o cuando el ingrediente activo es incorporado en forma sólida en el emplazamiento de la planta, por ejemplo, en el suelo, por ejemplo, en forma granular (aplicación en suelo). En el caso de cultivos de arroz integral, tales gránulos se pueden aplicar en cantidades dosificadas al campo de arroz anegado.

55 Los productos para la protección de cultivos de acuerdo con la invención también son adecuados para proteger material de propagación de la planta, por ejemplo semilla, tales como frutos, tubérculos o granos, o esquejes de plantas, frente a las plagas animales. El material de propagación se puede tratar con la composición antes de su plantación: la semilla, por ejemplo, se puede añadir sobre la semilla antes de ser plantada. Los ingredientes activos conforme a la invención también se pueden aplicar a granos (revestimiento), bien por impregnación de las semillas en una formulación líquida o revistiendo las mismas con una formulación sólida. La composición se puede aplicar también al lugar de plantación cuando el material de plantación está siendo plantado, por ejemplo, al surco de las semillas durante

la plantación. La invención también se refiere a tales procedimientos para tratar el material de propagación de plantas y al material de propagación de plantas así tratado.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención. Estos no limitarán la invención. Las temperaturas se dan en grados Celsius; las relaciones de mezcla de disolventes se dan en partes en volumen.

Ejemplos de preparación

Ejemplo P1)

3-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-acrilonitrilo

Se agitan durante 24 horas a temperatura ambiente en 2 ml de etanol 58 mg de éster dietílico del ácido cianometanofosfórico, 59 mg de solución 5,4 molar de metóxido sódico en metanol y 150 mg de 4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-benzaldehído. La mezcla de reacción se vierte en agua y se extrae con acetato de etilo. La concentración de la fase orgánica y purificación sobre gel de sílice proporciona el compuesto del epígrafe (compuesto 1.1).

Ejemplo P2)

Preparación de 4-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-but-3-in-2-ol

P2.1. Se agitan durante 5 minutos en 25 ml de diisopropilamina 740 mg de tetrakis(trifenilfosfina)paladio y 427 mg de yoduro de cobre (I). Se añaden a continuación 7 g de 4-yodofenol y una solución de 2,2 g de 3-butin-2-ol en 25 ml de diisopropilamina. Después de agitar 4 horas a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vierte en solución de cloruro amónico y se extrae con acetato de etilo. La concentración de la fase orgánica y purificación sobre gel de sílice proporciona 4-(3-hidroxi-but-1-inil)-fenol. RMN de ¹H (CDCl₃) 300 MHz: 1,54 (d, 3H), 2,04 (s, 1H), 4,76 (m, 1H), 5,49 (s, 1H), 6,77 (d, 2H), 7,30 (d, 2H).

P2.2: Se agitan durante 24 horas a 50°C en 20 ml de dimetilformamida 840 mg de 4-(3-hidroxi-but-1-inil)-fenol, 2,2 g de éster 3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propílico del ácido metanosulfónico y 2,2 g de carbonato potásico. La mezcla de reacción se vierte sobre agua y se extrae con acetato de etilo. La concentración de la fase orgánica y purificación sobre gel de sílice proporciona el compuesto del epígrafe (compuesto 1.7).

Ejemplo P3)

Preparación de 1,3-dicloro-5-(3,3-dicloro-aliloxi)-2-{3-[4-(3-metoxi-metoxi-but-1-inil)-fenoxi]-propoxi}-benceno

Se añaden 20 mg de éster clorometilmetílico y 32 mg de N-etil-diisopropilamina a una solución de 100 mg de 4-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-but-3-in-2-ol en 4 ml de diclorometano, y se lleva a cabo la agitación durante 36 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluye con acetato de etilo y se lava sucesivamente con ácido clorhídrico diluido y agua. La concentración de la fase orgánica y purificación sobre gel de sílice proporciona el compuesto del epígrafe (compuesto 1.11).

Ejemplo P4)

Preparación de 4-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-but-3-in-2-ona

Se añaden 306 mg de dimetilsulfóxido gota a gota en el curso de 5 minutos a -60°C a una solución de 228 mg de cloruro de oxalilo en 20 ml de diclorometano. Después de 30 minutos, se añade gota a gota en el curso de 20 minutos a -60°C una solución de 800 mg de 4-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-but-3-in-2-ol en 10 ml de diclorometano. Después de otros 30 minutos, se añaden gota a gota 1,1 ml de trietilamina y se lleva a cabo la agitación durante otros 15 minutos a -60°C. La mezcla de reacción se calienta lentamente hasta temperatura ambiente, luego se vierte en agua y se extrae con diclorometano. La concentración de la fase orgánica y purificación sobre gel de sílice proporciona el compuesto del epígrafe (compuesto 1.15).

Ejemplo P5)

Preparación de O-metil-oxima de 4-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-but-3-in-2-ona

Se agitan durante 24 horas a temperatura ambiente en 4 ml de metanol 20,9 mg de hidrocloreto de O-metilhidroxilamina, 20,5 mg de acetato sódico y 122 mg de 4-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-but-3-in-2-ona. La mezcla de reacción se diluye con acetato de etilo y se lava con agua. La concentración de la fase orgánica y purificación sobre gel de sílice proporciona el compuesto del epígrafe (compuesto 1.16).

ES 2 291 718 T3

Ejemplo P6)

Preparación de 1,3-dicloro-5-(3,3-dicloro-aliloxi)-2-{3-[4-(2-nitro-vinil)-fenoxi]-propoxi}-benceno

- 5 Se agitan durante 30 minutos a 120°C en 0,1 ml de ácido acético 100 mg de 4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-benzaldehído, 68 mg de acetato amónico y 83 mg de nitrometano. La mezcla de reacción se vierte en agua y se extrae con acetato de etilo. La concentración de la fase orgánica y purificación sobre gel de sílice proporciona el compuesto del epígrafe (compuesto 1.4).

10 Ejemplo P7)

Preparación de 4-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-but-3-en-2-ona

- 15 Se agitan durante 2 horas a 50°C en 2 ml de dimetilformamida 52 mg de 4-(4-hidroxi-fenil)-but-3-en-2-ona, 129 mg de éster 3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propílico del ácido metanosulfónico y 84 mg de carbonato potásico. La mezcla de reacción se vierte en agua y se extrae con acetato de etilo. La concentración de la fase orgánica y purificación sobre gel de sílice proporciona el compuesto del epígrafe (compuesto 1.19).

20 Ejemplo P8)

Preparación de O-etil-oxima de 4-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-but-3-en-2-ona

- 25 Se agitan durante 16 horas a temperatura ambiente en 10 ml de metanol 100 mg de 4-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-but-3-en-2-ona, 17 mg de hidrocloreto de O-metilhidroxilamina y 17 mg de acetato sódico. La mezcla de reacción se vierte en agua y se extrae con acetato de etilo. La concentración de la fase orgánica y purificación sobre gel de sílice proporciona el compuesto del epígrafe (compuesto 1.14).

30 Ejemplo P9)

Preparación de éster etílico del ácido 3-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-acrílico

- 35 Se agitan durante 18 horas a temperatura ambiente en 5 ml de dimetilformamida 315 mg de 4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-benzaldehído, 132 mg de éster trietilico del ácido fosfonoacético, 164 mg de N-etildiisopropilamina y 65 mg de cloruro de litio. La mezcla de reacción se vierte en agua y se extrae con acetato de etilo. La concentración de la fase orgánica y purificación sobre gel de sílice proporciona el compuesto del epígrafe (compuesto 1.22).

40 Ejemplo P10)

Preparación de 3-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-4-metoxi-but-2-enonitrilo

- 45 P10.1 Se añaden gota a gota 1,8 g de 2-bromo-1-(4-hidroxi-fenil)-etanona en 10 ml de metanol a 16 ml de metóxido sódico 5,4M en metanol y 50 ml de metanol, y se lleva a cabo la agitación durante 30 minutos a 60°C. La mezcla de reacción se concentra y el residuo se suspende en agua y se ajusta a pH 1 con ácido clorhídrico concentrado. Se lleva a cabo entonces la extracción con acetato de etilo, se concentra la fase orgánica y el producto bruto se purifica sobre gel de sílice. Se obtiene 1-(4-hidroxi-fenil)-2-metoxi-etanona. RMN de ¹H (CDCl₃) 300 MHz: 3,50 (s, 3H), 4,68 (s, 2H), 6,23 (s, 1H), 6,91 (d, 2H), 7,90 (d, 2H).

- 55 P10.2 Se agitan durante 20 horas a 50°C en 90 ml de dimetilformamida 2,76 g de éster 3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propílico del ácido metanosulfónico, 1,19 g de 1-(4-hidroxi-fenil)-2-metoxi-etanona y 2,7 g de carbonato potásico. La mezcla de reacción se vierte en agua y se extrae con acetato de etilo. La concentración de la fase orgánica y purificación sobre gel de sílice proporciona 1-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-2-metoxi-etanona. RMN de ¹H (CDCl₃) 300 MHz: 2,31 (m, 2H), 3,50 (s, 3H), 4,17 (t, 2H), 4,37 (t, 2H), 4,58 (d, 2H), 4,66 (s, 2H), 6,10 (t, 1H), 6,82 (s, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,93 (d, 2H).

- 60 P10.3 Se disuelven en 3 ml de etanol 300 mg de 1-(4-{3-[2,6-dicloro-4-(3,3-dicloro-aliloxi)-fenoxi]-propoxi}-fenil)-2-metoxi-etanona y 108 mg de éster dietílico del ácido cianometil-fosfónico. Después de la adición de 0,11 ml de metóxido sódico 5,4M en metanol, se lleva a cabo la agitación durante 17 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluye con 16 ml de acetato de etilo y se lava dos veces con agua. La concentración de la fase orgánica y purificación sobre gel de sílice proporciona el compuesto del epígrafe (compuesto 1.27).

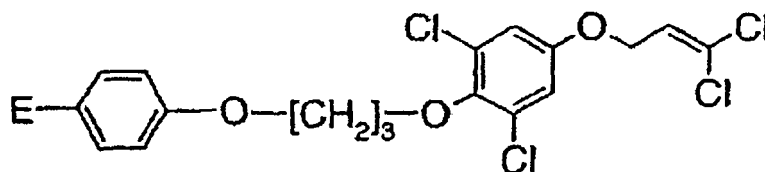
65

Ejemplo P11)

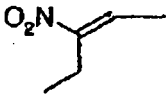
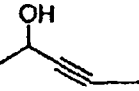
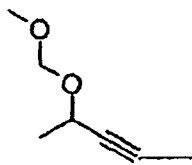
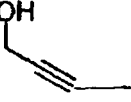
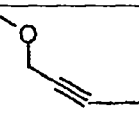
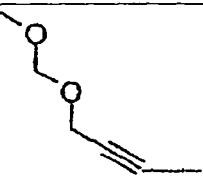
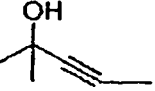
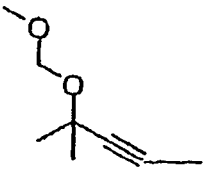
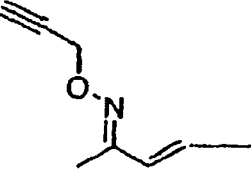
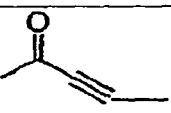
Los Ejemplos de las Tablas siguientes también se pueden preparar de una forma análoga a la descrita antes. Algunos de estos compuestos listados en las Tablas se obtienen en la forma de mezclas de isómeros E/Z, aunque solo se indica en la columna E un isómero. P.f. es el punto de fusión en °C, n_D^{20} es el índice de refracción a 20°C y la longitud de onda de la línea D del sodio. El símbolo en las fórmulas significa el enlace del fragmento E al resto de la estructura.

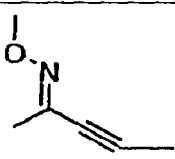
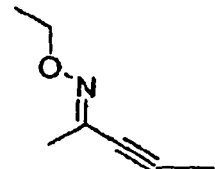
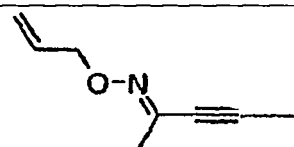
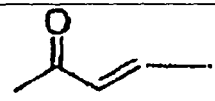
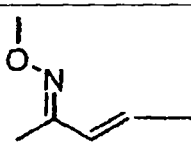
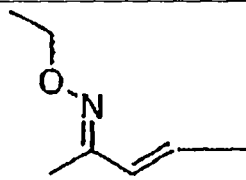
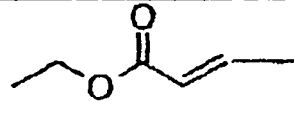
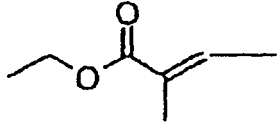
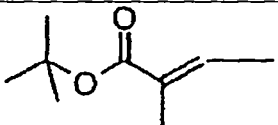
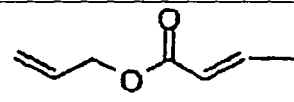
TABLA 1

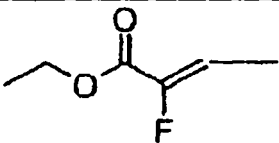
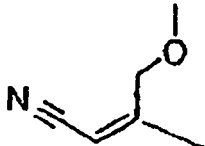
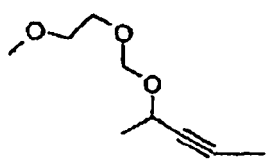
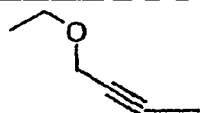
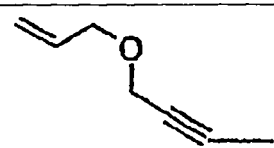
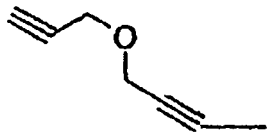
Compuestos de fórmula

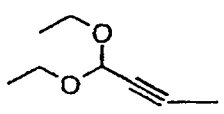
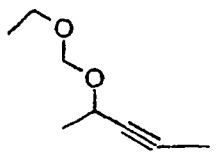
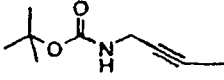
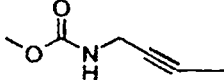
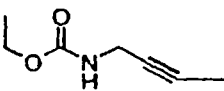
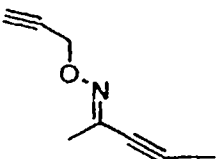
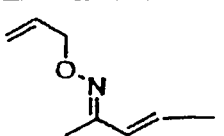
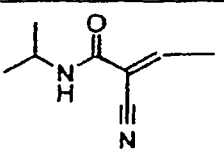
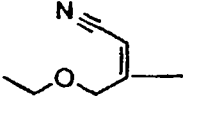
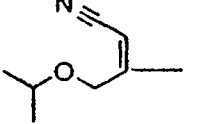


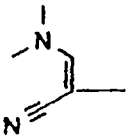
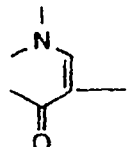
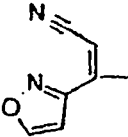
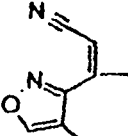
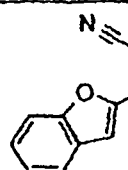
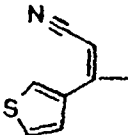
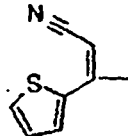
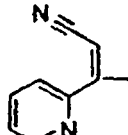
Nº	E	RMN de ^1H (CDCl_3) 300 MHz, punto de fusión o n_D^{20}
1.1		2,31 (m, 2H), 4,15 (t, 2H), 4,31 (t, 2H), 4,60 (d, 2H), 5,70 + 5,77 (s + s, 1H), 6,11 (t, 1H), 6,95 (d, 2H), 7,38-7,47 (m, 2H)
1.2		2,30 (m, 2H), 2,43 (s, 3H), 4,16 (t, 2H), 4,30 (t, 2H), 4,48 (d, 2H), 5,55 (s, 1H), 6,10 (t, 1H), 6,84 (s, 1H), 6,94 (d, 2H), 7,43 (d, 2H)
1.3		1,09 + 1,15 (t + t, 3H), 2,30 (m, 2H), 2,59 + 2,90 (c + c, 2H), 4,18 (t, 2H), 4,30 (t, 2H), 4,59 (d, 2H), 5,30 + 5,44 (s + s, 1H), 6,11 (t, 1H), 6,84 (s, 2H), 6,92-7,11 (m, 2H), 7,40 + 7,48 (d + d, 2H)
1.4		2,30 (m, 2H), 4,17 (t, 2H); 4,34 (t, 2H), 4,59 (d, 2H), 6,11 (t, 1H), 6,81 (s, 2H), 6,98 (d, 2H), 7,46-7,58 (m, 3H), 8,00 (d, 1H)
1.5		2,32 (m, 2H), 2,48 (s, 3H), 4,17 (t, 2H); 4,32 (t, 2H), 4,59 (d, 2H), 6,10 (t, 1H), 6,84 (s, 2H), 7,00 (d, 2H), 7,43 (d, 2H), 8,09 (s, 1H)

Nº	E	RMN de ^1H (CDCl_3) 300 MHz, punto de fusión o n_D^{20}
1.6		1,30 (t, 3H), 2,32 (m, 2H), 2,91 (c, 2H), 4,17 (t, 2H); 4,34 (t, 2H), 4,59 (d, 2H), 6,10 (t, 1H), 6,85 (s, 2H), 7,00 (d, 2H), 7,42 (d, 2H), 8,02 (s, 1H)
1.7		1,53 (d, 3H), 2,28 (m, 2H), 4,12 (t, 2H), 4,25 (t, 2H), 4,58 (d, 2H), 4,74 (m, 1H), 6,10 (t, 1H), 6,82 (s, 2H), 6,86 (d, 2H), 7,36 (d, 2H)
1.8		1,56 (d, 3H), 2,29 (m, 2H), 3,40 (s, 3H), 4,13 (t, 2H), 4,26 (t, 2H), 4,58 (d, 2H), 4,61-4,70 (m, 2H), 5,01 (d, 1H), 6,10 (t, 1H), 6,82 (s, 2H), 6,86 (d, 2H), 7,38 (d, 2H)
1.9		1,70 (s, 1H), 2,28 (m, 2H), 4,12 (t, 2H), 4,35 (t, 2H), 4,48 (s, 2H), 4,58 (d, 2H), 6,11 (t, 1H), 6,84 (s, 2H), 6,88 (d, 2H), 7,38 (d, 2H)
1.10		2,29 (m, 2H), 3,43 (s, 3H), 4,13 (t, 2H), 4,27 (t, 2H), 4,30 (s, 2H), 4,58 (d, 2H), 6,11 (t, 1H), 6,83 (s, 2H), 6,88 (d, 2H), 7,40 (d, 2H)
1.11		2,39 (m, 2H), 3,40 (s, 3H), 4,13 (t, 2H), 4,35 (t, 2H), 4,43 (s, 2H), 4,58 (d, 2H), 4,78 (s, 2H), 6,10 (t, 1H), 6,82 (s, 2H), 6,86 (d, 2H), 7,38 (d, 2H)
1.12		1,60 (s, 6H), 2,29 (m, 2H), 4,12 (t, 2H), 4,25 (t, 2H), 4,58 (d, 2H), 6,10 (t, 1H), 6,81 (s, 2H), 6,85 (d, 2H), 7,36 (d, 2H)
1.13		1,58 (s, 6H), 2,28 (m, 2H), 3,42 (s, 3H), 4,13 (t, 2H), 4,27 (t, 2H), 4,58 (d, 2H), 4,99 (s, 2H), 6,10 (t, 1H), 6,82 (s, 2H), 6,85 (d, 2H), 7,36 (d, 2H)
1.14		
1.15		2,29 (m, 2H), 2,43 (s, 3H), 4,13 (t, 2H), 4,30 (t, 2H), 4,58 (d, 2H), 4,74 (m, 1H), 6,10 (t, 1H), 6,82 (s, 2H), 6,92 (d, 2H), 7,53 (d, 2H)

Nº	E	RMN de ^1H (CDCl_3) 300 MHz, punto de fusión o n_D^{20}
1.16		2,08 + 2,10 (s + s, 3H), 2,38 (m, 2H), 3,97 (s, 3H), 4,13 (t, 2H), 4,28 (m, 2H), 4,56 (d, 2H), 6,10 (t, 1H), 6,82 (s, 2H), 6,88 (m, 2H), 7,47 (m, 2H)
1.17		1,27-1,39 (m, 3H), 2,08 + 2,10 (s + s, 3H), 2,38 (m, 2H), 4,09-4,31 (m, 6H), 4,57 (d, 2H), 6,10 (t, 1H), 6,82 (s, 2H), 6,88 (m, 2H), 7,46 (m, 2H)
1.18		2,10 (s, 3H), 2,38 (m, 2H), 4,14 (m, 2H), 4,26 (m, 2H), 4,58 (d, 2H), 4,65 (m, 2H), 5,19-5,40 (m, 2H), 5,94-6,13 (m, 2H), 6,81 (s, 2H), 6,88 (m, 2H), 7,43 (m, 2H)
1.19		2,30 (m, 2H), 2,36 (s, 3H), 4,16 (t, 2H), 4,31 (t, 2H), 4,59 (d, 2H), 6,11 (t, 1H), 6,61 (d, 1H), 6,82 (s, 2H), 6,95 (d, 2H), 7,44-7,52 (m, 3H)
1.20		2,08 (s, 3H), 2,30 (m, 2H), 3,93 (s, 3H), 4,16 (t, 2H), 4,28 (t, 2H), 4,59 (d, 2H), 6,11 (t, 1H), 6,70 (d, 1H), 6,75-6,93 (m, 5H), 7,40 (d, 2H)
1.21		1,32 (t, 3H), 2,08 (s, 3H), 2,30 (m, 2H), 4,11-4,22 (m, 4H), 4,28 (t, 2H), 4,59 (d, 2H), 6,10 (t, 1H), 6,68-6,92 (m, 6H), 7,40 (d, 2H)
1.22		1,32 (t, 3H), 2,30 (m, 2H), 4,15 (t, 2H), 4,21-4,33 (m, 4H), 4,58 (d, 2H), 6,11 (t, 1H), 6,30 (d, 1H), 6,82 (s, 2H), 6,92 (d, 2H), 7,48 (d, 2H), 7,63 (d, 1H)
1.23		1,35 (t, 3H), 2,13 (s, 3H), 2,30 (m, 2H), 4,16 (t, 2H), 4,22-4,33 (m, 4H), 4,58 (d, 2H), 6,10 (t, 1H), 6,82 (s, 2H), 6,94 (d, 2H), 7,39 (d, 2H), 7,63 (s, 1H)
1.24		1,51 (s, 9H), 2,30 (m, 2H), 4,15 (t, 2H), 4,30 (t, 2H), 4,58 (d, 2H), 6,10 (t, 1H), 6,25 (d, 1H), 6,84 (s, 2H), 6,92 (d, 2H), 7,46 (d, 2H), 7,53 (d, 1H)
1.25		2,30 (m, 2H), 4,14 (t, 2H), 4,30 (t, 2H), 4,58 (d, 2H), 4,70 (d, 2H), 5,28 (d, 1H), 5,38 (d, 1H), 5,92-6,07 (m, 1H), 6,10 (t, 1H), 6,34 (d, 1H), 6,83 (s, 2H), 6,92 (d, 2H), 7,49 (d, 2H), 7,68 (d, 1H)

Nº	E	RMN de ^1H (CDCl_3) 300 MHz, punto de fusión o n_D^{20}
1.26		1,40 (t, 3H), 2,30 (m, 2H), 4,16 (t, 2H), 4,22-4,32 (m, 4H), 4,59 (d, 2H), 6,11 (t, 1H), 6,80-6,93 (m, 5H), 7,52 (d, 2H)
1.27		2,30 (m, 2H), 3,48 (s, 2H), 3,78 (s, 3H), 4,14 (t, 2H), 4,26 (t, 2H), 4,58 (d, 2H), 6,11 (t, 1H), 6,42 (s, 1H), 6,82 (s, 2H), 6,90 (d, 2H), 7,21 (d, 2H)
1.28		$n_D^{20} = 1,5660$
1.29		$n_D^{20} = 1,5867$
1.30		$n_D^{20} = 1,5835$
1.31		$n_D^{20} = 1,5900$

Nº	E	RMN de ^1H (CDCl_3) 300 MHz, punto de fusión o n_D^{20}
1.32		
1.33		n_D^{20} : 1,5721
1.34		n_D^{20} : 1,5748
1.35		p.f.= 78-81°C
1.36		
1.37		n_D^{20} : 1,6069
1.38		
1.39		p.f.= 88-93°C
1.40		n_D^{20} : 1,5960
1.41		

Nº	E	RMN de ^1H (CDCl_3) 300 MHz, punto de fusión o n_D^{20}
1.42		n_D^{20} : 1,6080
1.43		n_D^{20} : 1,5950
1.44		n_D^{20} : 1,6090
1.45		n_D^{20} : 1,6060
1.46		
1.47		n_D^{20} : 1,6239
1.48		n_D^{20} : 1,6210
1.49		n_D^{20} : 1,6130

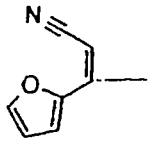
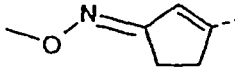
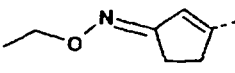
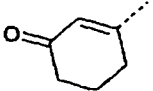
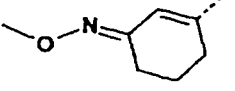
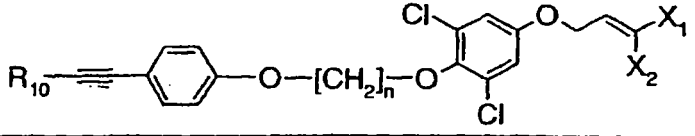
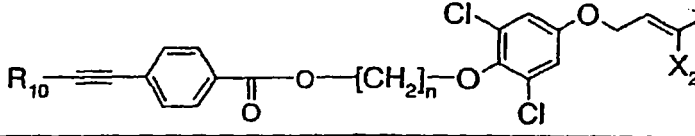
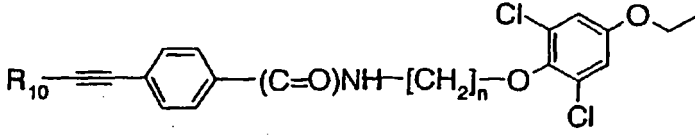
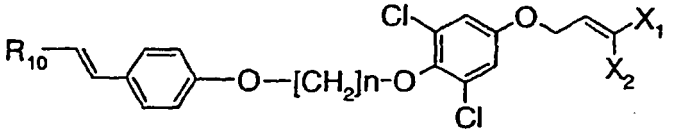
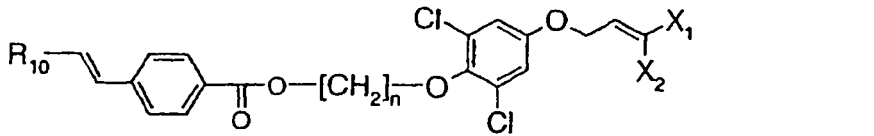
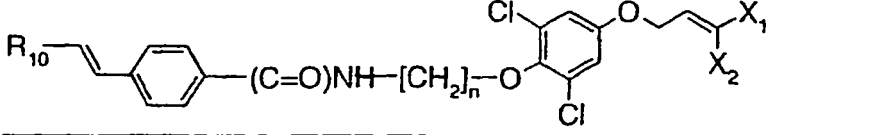
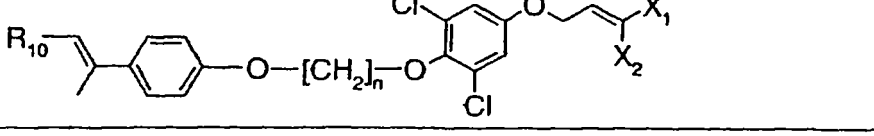
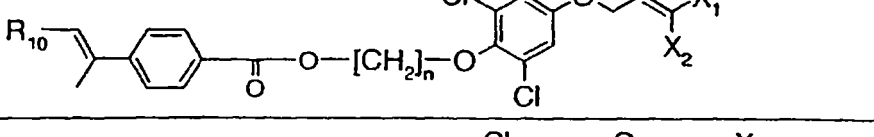
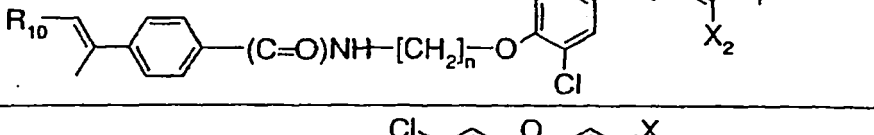
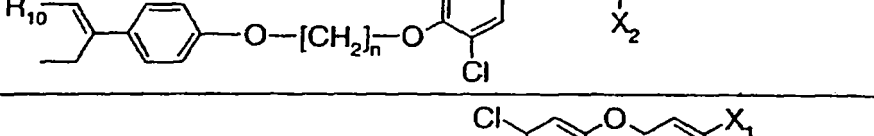
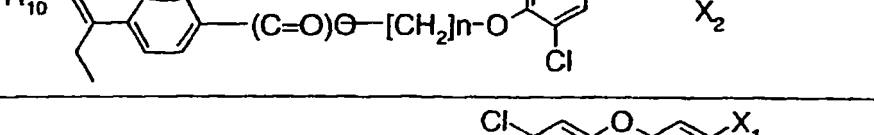
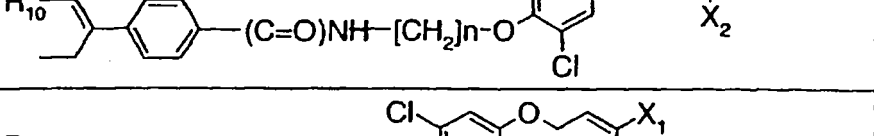
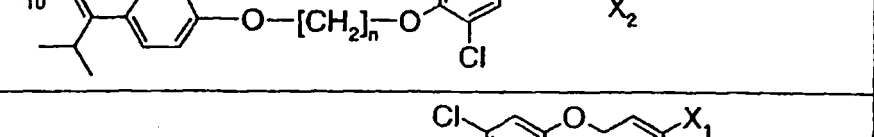
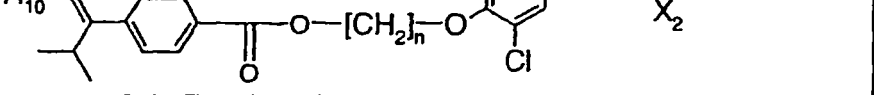
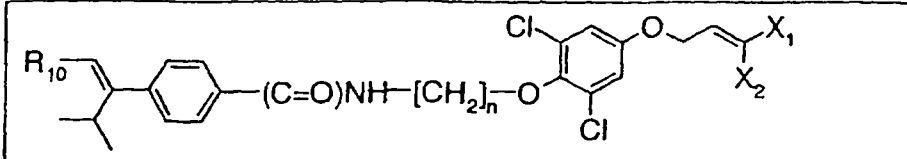
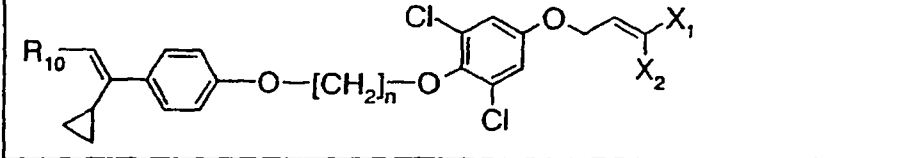
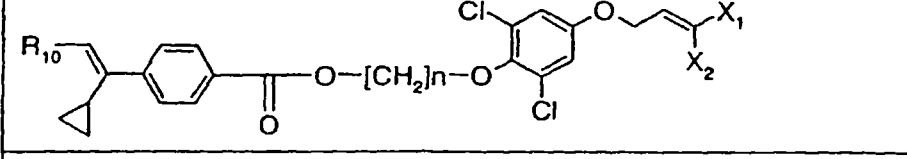
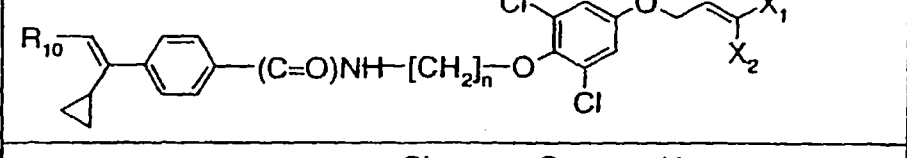
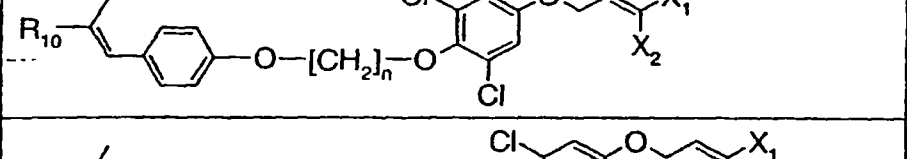
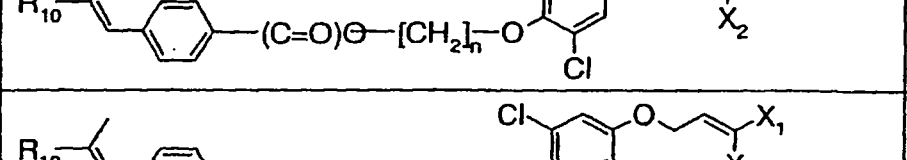
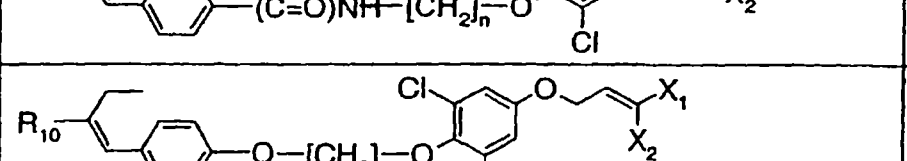
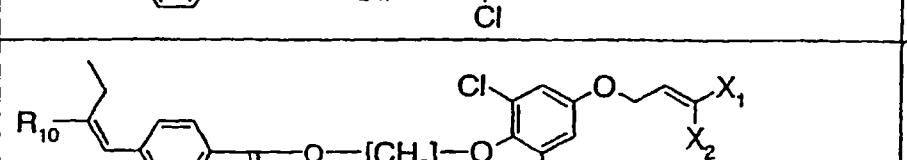
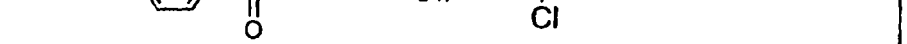
Nº	E	RMN de ^1H (CDCl_3) 300 MHz, punto de fusión o N_D^{20}
1.50		n_D^{20} : 1,5750
1.51		P.f. = 101-103°C
1.52		
1.53		
1.54		

TABLA A

Compuestos de fórmulas

	(Id)
	(Ie)
	(If)
	(Ig)

5		(Ih)
10		(Ii)
15		(Ik)
20		(Im)
25		(In)
30		(Io)
35		(Ip)
40		(Iq)
45		(Ir)
50		(Is)

	(It)
	(Iu)
	(Iv)
	(Iw)
	(Ix)
	(Iy)
	(Iz)
	(Iaa)
	(Ibb)

5		(lcc)
10		(ldd)
15		(lee)
20		(lff)
25		(lgg)
30		(lhh)
35		(lii)

TABLA B

Nº	R ₁₀
B.1	CN
B.2	NO ₂
B.3	COOCH ₃
B.4	COOC ₂ H ₅
B.5	COOn-C ₃ H ₇

	Nº	R ₁₀
5	B.6	COOn-C ₄ H ₉
	B.7	COOn-C ₅ H ₁₁
	B.8	COOn-C ₆ H ₁₃
10	B.9	COO-iso-C ₃ H ₇
	B.10	COO-iso-C ₄ H ₉
	B.11	COO-iso-C ₅ H ₁₁
15	B.12	COO-terc-C ₄ H ₉
	B.13	CH ₂ OCH ₃
20	B.14	CH ₂ OC ₂ H ₅
	B.15	CH ₂ O-n-C ₃ H ₇
	B.16	CH ₂ O-n-C ₄ H ₉
25	B.17	CH ₂ O-n-C ₅ H ₁₁
	B.18	CH ₂ O-n-C ₆ H ₁₃
	B.19	CH ₂ O-iso-C ₃ H ₇
30	B.20	CH ₂ O-iso-C ₄ H ₉
	B.21	CH ₂ O-iso-C ₅ H ₁₁
	B.22	CH ₂ O-terc-C ₄ H ₉
35	B.23	CH ₂ OCH ₂ C(CH ₃) ₃
	B.24	CH ₂ OCH ₂ (ciclopropilo)
40	B.25	CH ₂ OCF ₃
	B.26	CH ₂ OCH ₂ CF ₃
	B.27	CH ₂ OCH ₂ CHF ₂
45	B.28	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ F
	B.29	CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂
	B.30	CH ₂ OCH ₂ C≡CH
50	B.31	CH ₂ OCH ₂ C≡CCH ₃
	B.32	CH ₂ OCH ₂ OCH ₃
55	B.33	CH ₂ OCH ₂ OC ₂ H ₅
	B.34	CH ₂ OCH ₂ On-C ₃ H ₇
	B.35	CH ₂ OCH ₂ On-C ₄ H ₉
60	B.36	CH ₂ OCH ₂ On-C ₅ H ₁₁
	B.37	CH ₂ OCH ₂ On-C ₆ H ₁₃
65	B.38	CH ₂ OCH ₂ Oiso-C ₃ H ₇

ES 2 291 718 T3

	N°	R ₁₀
5	B.39	CH ₂ OCH ₂ Oiso-C ₄ H ₉
	B.40	CH ₂ OCH ₂ Oiso-C ₅ H ₁₁
	B.41	CH ₂ OCH ₂ Oterc-C ₄ H ₉
10	B.42	CH ₂ OCH ₂ OCH ₂ C(CH ₃) ₃
	B.43	CH ₂ OCH ₂ OCH ₂ (ciclopropilo)
	B.44	CH ₂ OCH ₂ OCF ₃
15	B.45	CH ₂ OCH ₂ OCH ₂ CF ₃
	B.46	CH ₂ OCH ₂ OCH ₂ CHF ₂
20	B.47	CH ₂ OCH ₂ OCH ₂ CH ₂ F
	B.48	CH ₂ OCH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂
	B.49	CH ₂ OCH ₂ OCH ₂ C≡CH
25	B.50	CH ₂ OCH ₂ OCH ₂ C≡CCH ₃
	B.51	CH(CH ₃)-OCH ₃
	B.52	CH(CH ₃)-OC ₂ H ₅
30	B.53	CH(CH ₃)-On-C ₃ H ₇
	B.54	CH(CH ₃)-On-C ₄ H ₉
	B.55	CH(CH ₃)-On-C ₅ H ₁₁
35	B.56	CH(CH ₃)-On-C ₆ H ₁₃
	B.57	CH(CH ₃)-Oiso-C ₃ H ₇
40	B.58	CH(CH ₃)-Oiso-C ₄ H ₉
	B.59	CH(CH ₃)-Oiso-C ₅ H ₁₁
	B.60	CH(CH ₃)-Oterc-C ₄ H ₉
45	B.61	CH(CH ₃)-OCH ₂ C(CH ₃) ₃
	B.62	CH(CH ₃)-OCH ₂ (ciclopropilo)
	B.63	CH(CH ₃)-OCF ₃
50	B.64	CH(CH ₃)-OCH ₂ CF ₃
	B.65	CH(CH ₃)-OCH ₂ CHF ₂
55	B.66	CH(CH ₃)-OCH ₂ CH ₂ F
	B.67	CH(CH ₃)-OCH ₂ CH=CH ₂
	B.68	CH(CH ₃)-OCH ₂ C≡CH
60	B.69	CH(CH ₃)-OCH ₂ C≡CCH ₃
	B.70	CH(CH ₃)-OCH ₂ OCH ₃
65	B.71	CH(CH ₃)-OCH ₂ OC ₂ H ₅

	Nº	R ₁₀
5	B.72	CH(CH ₃)-OCH ₂ On-C ₃ H ₇
	B.73	CH(CH ₃)-OCH ₂ On-C ₄ H ₉
	B.74	CH(CH ₃)-OCH ₂ On-C ₅ H ₁₁
10	B.75	CH(CH ₃)-OCH ₂ On-C ₆ H ₁₃
	B.76	CH(CH ₃)-OCH ₂ Oiso-C ₃ H ₇
	B.77	CH(CH ₃)-OCH ₂ Oiso-C ₄ H ₉
15	B.78	CH(CH ₃)-OCH ₂ Oiso-C ₅ H ₁₁
	B.79	CH(CH ₃)-OCH ₂ Oterc-C ₄ H ₉
20	B.80	CH(CH ₃)-OCH ₂ OCH ₂ C(CH ₃) ₃
	B.81	CH(CH ₃)-OCH ₂ OCH ₂ (ciclopropilo)
	B.82	CH(CH ₃)-OCH ₂ OCF ₃
25	B.83	CH(CH ₃)-OCH ₂ OCH ₂ CF ₃
	B.84	CH(CH ₃)-OCH ₂ OCH ₂ CHF ₂
	B.85	CH(CH ₃)-OCH ₂ OCH ₂ CH ₂ F
30	B.86	CH(CH ₃)-OCH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂
	B.87	CH(CH ₃)-OCH ₂ OCH ₂ C≡CH
	B.88	CH(CH ₃)-OCH ₂ OCH ₂ C≡CCH ₃
35	B.89	C(CH ₃) ₂ -OCH ₃
	B.90	C(CH ₃) ₂ -OC ₂ H ₅
40	B.91	C(CH ₃) ₂ -On-C ₃ H ₇
	B.92	C(CH ₃) ₂ -On-C ₄ H ₉
	B.93	C(CH ₃) ₂ -On-C ₅ H ₁₁
45	B.94	C(CH ₃) ₂ -On-C ₆ H ₁₃
	B.95	C(CH ₃) ₂ -Oiso-C ₃ H ₇
	B.96	C(CH ₃) ₂ -Oiso-C ₄ H ₉
50	B.97	C(CH ₃) ₂ -Oiso-C ₅ H ₁₁
	B.98	C(CH ₃) ₂ -Oterc-C ₄ H ₉
55	B.99	C(CH ₃) ₂ -OCH ₂ C(CH ₃) ₃
	B.100	C(CH ₃) ₂ -OCH ₂ (ciclopropilo)
	B.101	C(CH ₃) ₂ -OCF ₃
60	B.102	C(CH ₃) ₂ -OCH ₂ CF ₃
	B.103	C(CH ₃) ₂ -OCH ₂ CHF ₂
65	B.104	C(CH ₃) ₂ -OCH ₂ CH ₂ F

	N°	R ₁₀
5	B.105	$C(CH_3)_2-OCH_2CH=CH_2$
	B.106	$C(CH_3)_2-OCH_2C\equiv CH$
	B.107	$C(CH_3)_2-OCH_2C\equiv CCH_3$
10	B.108	$C(CH_3)_2-OCH_2OCH_3$
	B.109	$C(CH_3)_2-OCH_2OC_2H_5$
	B.110	$C(CH_3)_2-OCH_2On-C_3H_7$
15	B.111	$C(CH_3)_2-OCH_2On-C_4H_9$
	B.112	$C(CH_3)_2-OCH_2On-C_5H_{11}$
20	B.113	$C(CH_3)_2-OCH_2On-C_6H_{13}$
	B.114	$C(CH_3)_2-OCH_2Oiso-C_3H_7$
	B.115	$C(CH_3)_2-OCH_2Oiso-C_4H_9$
25	B.116	$C(CH_3)_2-OCH_2Oiso-C_5H_{11}$
	B.117	$C(CH_3)_2-OCH_2Oterc-C_4H_9$
	B.118	$C(CH_3)_2-OCH_2OCH_2C(CH_3)_3$
30	B.119	$C(CH_3)_2-OCH_2OCH_2(ciclopropilo)$
	B.120	$C(CH_3)_2-OCH_2OCF_3$
	B.121	$C(CH_3)_2-OCH_2OCH_2CF_3$
35	B.122	$C(CH_3)_2-OCH_2OCH_2CHF_2$
	B.123	$C(CH_3)_2-OCH_2OCH_2CH_2F$
40	B.124	$C(CH_3)_2-OCH_2OCH_2CH=CH_2$
	B.125	$C(CH_3)_2-OCH_2OCH_2C\equiv CH$
	B.126	$C(CH_3)_2-OCH_2OCH_2C\equiv CCH_3$
45	B.127	$C(=O)CH_3$
	B.128	$C(=O)C_2H_5$
	B.129	$C(=O)-n-C_3H_7$
50	B.130	$C(=O)-n-C_4H_9$
	B.131	$C(=O)-n-C_5H_{11}$
	B.132	$C(=O)-n-C_6H_{13}$
55	B.133	$C(=O)-iso-C_3H_7$
	B.134	$C(=O)-iso-C_4H_9$
60	B.135	$C(=O)-iso-C_5H_{11}$
	B.136	$C(=O)-terc-C_4H_9$
65	B.137	$C(=O)-ciclopropilo$

	Nº	R ₁₀
5	B.138	$C(=N-OCH_3)CH_3$
	B.139	$C(=N-OCH_3)C_2H_5$
	B.140	$C(=N-OCH_3)-n-C_3H_7$
10	B.141	$C(=N-OCH_3)-n-C_4H_9$
	B.142	$C(=N-OCH_3)-n-C_5H_{11}$
	B.143	$C(=N-OCH_3)-n-C_6H_{13}$
15	B.144	$C(=N-OCH_3)-iso-C_3H_7$
	B.145	$C(=N-OCH_3)-iso-C_4H_9$
20	B.146	$C(=N-OCH_3)-iso-C_5H_{11}$
	B.147	$C(=N-OCH_3)-terc-C_4H_9$
	B.148	$C(=N-OCH_3)-ciclopropilo$
25	B.149	$C(=N-OCH_2CH_3)CH_3$
	B.150	$C(=N-OCH_2CH_3)C_2H_5$
	B.151	$C(=N-OCH_2CH_3)-n-C_3H_7$
30	B.152	$C(=N-OCH_2CH_3)-n-C_4H_9$
	B.153	$C(=N-OCH_2CH_3)-n-C_5H_{11}$
	B.154	$C(=N-OCH_2CH_3)-n-C_6H_{13}$
35	B.155	$C(=N-OCH_2CH_3)-iso-C_3H_7$
	B.156	$C(=N-OCH_2CH_3)-iso-C_4H_9$
40	B.157	$C(=N-OCH_2CH_3)-iso-C_5H_{11}$
	B.158	$C(=N-OCH_2CH_3)-terc-C_4H_9$
	B.159	$C(=N-OCH_2CH_3)-ciclopropilo$
45	B.160	$C(=N-OCH_2CH=CH_2)CH_3$
	B.161	$C(=N-OCH_2CH=CH_2)C_2H_5$
	B.162	$C(=N-OCH_2CH=CH_2)-n-C_3H_7$
50	B.163	$C(=N-OCH_2CH=CH_2)-n-C_4H_9$
	B.164	$C(=N-OCH_2CH=CH_2)-n-C_5H_{11}$
	B.165	$C(=N-OCH_2CH=CH_2)-n-C_6H_{13}$
55	B.166	$C(=N-OCH_2CH=CH_2)-iso-C_3H_7$
	B.167	$C(=N-OCH_2CH=CH_2)-iso-C_4H_9$
60	B.168	$C(=N-OCH_2CH=CH_2)-iso-C_5H_{11}$
	B.169	$C(=N-OCH_2CH=CH_2)-terc-C_4H_9$
65	B.170	$C(=N-OCH_2CH=CH_2)-ciclopropilo$

Nº	R ₁₀
B.171	C(=N-OCH ₂ C≡CH)CH ₃
B.172	C(=N-OCH ₂ C≡CH)C ₂ H ₅
B.173	C(=N-OCH ₂ C≡CH)n-C ₃ H ₇
B.174	C(=N-OCH ₂ C≡CH)n-C ₄ H ₉
B.175	C(=N-OCH ₂ C≡CH)n-C ₅ H ₁₁
B.176	C(=N-OCH ₂ C≡CH)n-C ₆ H ₁₃
B.177	C(=N-OCH ₂ C≡CH)iso-C ₃ H ₇
B.178	C(=N-OCH ₂ C≡CH)iso-C ₄ H ₉
B.179	C(=N-OCH ₂ C≡CH)iso-C ₅ H ₁₁
B.180	C(=N-OCH ₂ C≡CH)terc-C ₄ H ₉
B.181	C(=N-OCH ₂ C≡CH)ciclopropilo
B.182	CONH-CH ₃
B.183	CONH-C ₂ H ₅
B.184	CONH-n-C ₃ H ₇
B.185	CONH-n-C ₄ H ₉
B.186	CONH-n-C ₅ H ₁₁
B.187	CONH-n-C ₆ H ₁₃
B.188	CONH-iso-C ₃ H ₇
B.189	CONH-iso-C ₄ H ₉
B.190	CONH-iso-C ₅ H ₁₁
B.191	CONH-terc-C ₄ H ₉

Tabla 2: Un compuesto de fórmula general (Id) en la que X₁ y X₂ son cloro y n es 2, y el sustituyente R₁₀ para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.

Tabla 3: Un compuesto de fórmula general (Ie) en la que X₁ y X₂ son cloro y n es 2, y el sustituyente R₁₀ para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.

Tabla 4: Un compuesto de fórmula general (If) en la que X₁ y X₂ son cloro y n es 2, y el sustituyente R₁₀ para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.

Tabla 5: Un compuesto de fórmula general (Ig) en la que X₁ y X₂ son cloro y n es 2, y el sustituyente R₁₀ para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.

Tabla 6: Un compuesto de fórmula general (Ih) en la que X₁ y X₂ son cloro y n es 2, y el sustituyente R₁₀ para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.

Tabla 7: Un compuesto de fórmula general (Ii) en la que X₁ y X₂ son cloro y n es 2, y el sustituyente R₁₀ para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.

Tabla 8: Un compuesto de fórmula general (Ik) en la que X₁ y X₂ son cloro y n es 2, y el sustituyente R₁₀ para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.

ES 2 291 718 T3

[illegible]

ES 2 291 718 T3

[illegible]

ES 2 291 718 T3

[illegible]

ES 2 291 718 T3

- Tabla 76: Un compuesto de fórmula general (It) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- 5 Tabla 77: Un compuesto de fórmula general (Iu) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- Tabla 78: Un compuesto de fórmula general (Iv) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- 10 Tabla 79: Un compuesto de fórmula general (Iw) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- Tabla 80: Un compuesto de fórmula general (Ix) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- 15 Tabla 81: Un compuesto de fórmula general (Iy) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- Tabla 82: Un compuesto de fórmula general (Iz) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- 20 Tabla 83: Un compuesto de fórmula general (Iaa) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- 25 Tabla 84: Un compuesto de fórmula general (Ibb) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- Tabla 85: Un compuesto de fórmula general (Icc) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- 30 Tabla 86: Un compuesto de fórmula general (Idd) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- Tabla 87: Un compuesto de fórmula general (Iee) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- 35 Tabla 88: Un compuesto de fórmula general (Iff) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- Tabla 89: Un compuesto de fórmula general (Igg) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- 40 Tabla 90: Un compuesto de fórmula general (Ihh) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.
- 45 Tabla 91: Un compuesto de fórmula general (Iii) en la que X_1 y X_2 son cloro y n es 4, y el sustituyente R_{10} para cada compuesto corresponde a una línea B.1 a B.191 de la Tabla B.

Ejemplos de formulación

(% = porcentaje en peso)

Ejemplo F1

Concentrados emulsionables

	a)	b)	c)
Ingrediente activo	25%	40%	50%
60 Dodecilbencenosulfonato cálcico	5%	8%	6%
Polietilenglicol éter aceite de ricino (36 mol OE)	5%	-	-
Polietilenglicol éter tributilfenol (30 mol OE)	-	12%	4%
65 Ciclohexanona	-	15%	20%
Mezcla de xileno	65%	25%	20%

ES 2 291 718 T3

Mezclar finamente el ingrediente activo y los aditivos da un concentrado emulsionable que proporciona emulsiones de la concentración deseada al diluir con agua.

Ejemplo F2

Soluciones

	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	80%	10%	5%	95%
Éter monometílico de etilenglicol	20%	-	-	-
Polietilenglicol éter (PM 400)	-	70%	-	-
N-metilopirrolid-2-ona	-	20%	-	-
Aceite de coco epoxidado	-	-	1%	5%
Bencina (intervalo de ebullición: 160-190°C)	-	-	94%	-

Mezclar finamente el ingrediente activo y los aditivos da una solución adecuada para usar en forma de microgotas.

Ejemplo F3

Granulados

	a)	b)	c)	d)
Ingrediente activo	5%	10%	8%	21%
Caolín	94%	-	79%	54%
Ácido silícico muy dispersado	1%	-	13%	7%
Atapulgita	-	90%	-	18%

El ingrediente activo se disuelve en diclorometano, la solución se pulveriza sobre la mezcla vehículo y el disolvente se elimina por evaporación a vacío.

Ejemplos biológicos

Ejemplo B1

Acción frente a orugas *Heliothis virescens*

Se pulverizan plantas de soja jóvenes con una mezcla de pulverización en emulsión acuosa que comprende 400 ppm de ingrediente activo. Después de que se ha secado el revestimiento de la pulverización, se infestan las plantas de soja con 10 orugas *Heliothis virescens* en el primer estadio y se colocan en un recipiente de plástico. La evaluación se realiza 6 días después. La reducción porcentual en la población y el porcentaje de reducción en el daño por alimentación (% de actividad) se determinan comparando el número de orugas muertas y el daño por alimentación en las plantas tratadas con los de las plantas sin tratar.

Los compuestos de las Tablas presentan buena actividad frente a *Heliothis virescens* en este ensayo. En particular, los compuestos 1.1 a 1.13 y 1.15 a 1.27 son eficaces en más de un 80%.

Ejemplo B2

Acción frente a orugas *Plutella xylostella*

Se pulverizan plantas de col jóvenes con una mezcla de pulverización en emulsión acuosa que comprende 400 ppm de ingrediente activo. Después de que se ha secado el revestimiento de la pulverización se infestan las plantas de col con 10 orugas de *Plutella xylostella* en el tercer estadio y se colocan en un recipiente de plástico. La evaluación se realiza 3 días después. La reducción porcentual en la población y el porcentaje de reducción en el daño por alimentación (% de actividad) se determinan comparando el número de orugas muertas y el daño por alimentación en las plantas tratadas con los de las plantas sin tratar.

Los compuestos de las Tablas presentan buena actividad frente a *Plutella xylostella* en este ensayo. En particular, los compuestos 1.1 a 1.13 y 1.15 a 1.27 son eficaces en más de un 80%.

ES 2 291 718 T3

Ejemplo B3

Acción frente a Spodoptera littoralis

5 Se pulverizan plantas de soja jóvenes con una mezcla de pulverización en emulsión acuosa que comprende 400 ppm de ingrediente activo y, después de que se ha secado el revestimiento de la pulverización se infestan las plantas de soja con 10 orugas de *Spodoptera littoralis* en el primer estadio y se colocan en un recipiente de plástico. 3 días después, se determinan la reducción porcentual en la población y el porcentaje de reducción en el daño por alimentación (% de actividad) comparando el número de orugas muertas y el daño por alimentación en las plantas tratadas con los de las
10 plantas sin tratar.

Los compuestos de las Tablas presentan buena actividad frente a *Spodoptera littoralis* en este ensayo. En particular, los compuestos 1.1 a 1.13 y 1.15 a 1.27 son eficaces en más de un 80%.

15

20

25

30

35

40

45

50

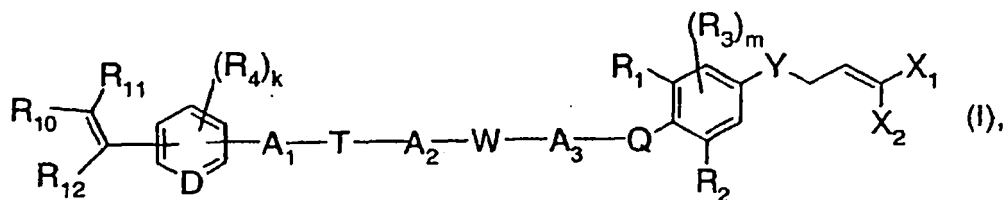
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula



en la que

cada uno de A₁ y A₂ es, independientemente del otro, un enlace o un puente alquileo C₁-C₆ que está no sustituido o sustituido con desde uno a seis sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados de halógeno y cicloalquilo C₃-C₈;

A₃ es un puente alquileo C₁-C₆ que está no sustituido o sustituido con desde uno a seis sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados de halógeno y cicloalquilo C₃-C₈;

Y es O, NR₇, S, SO o SO₂;

cada uno de X₁ y X₂ es, independientemente del otro, flúor, cloro o bromo;

cada uno de R₁, R₂ y R₃ es, independientemente de los otros, H, halógeno, OH, SH, CN, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, (alquil C₁-C₆)carbonilo, alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alqueno C₃-C₆, haloalqueno C₃-C₆, alquino C₃-C₆, -(S=O)-alquilo C₁-C₆, -(SO)₂-alquilo C₁-C₆ o (alcoxi C₁-C₆)carbonilo; siendo los sustituyentes R₃ independientes uno de otro cuando m es 2;

Q es O, NR₅, S, SO o SO₂;

W es O, NR₅, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₅- o -NR₅-C(=O)-;

T es un enlace, O, NR₅, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₅- o -NR₅-C(=O)-;

D es CH o N;

R₄ es H, halógeno, OH, SH, CN, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, (alquil C₁-C₆)carbonilo, alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alqueno C₃-C₆, haloalqueno C₃-C₆, alquino C₃-C₆, -(S=O)-alquilo C₁-C₆, -(SO)₂-alquilo C₁-C₆, (alcoxi C₁-C₆)carbonilo o N(R₆)₂, siendo los dos sustituyentes R₆ independientes uno del otro; siendo los sustituyentes R₄ independientes uno de otro cuando k es mayor que 1;

cada uno de R₅, R₆ y R₇ es, independientemente de los otros, H, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₃, halo(alquil C₁-C₃)carbonilo, (alcoxi C₁-C₆)alquilo, (alquil C₁-C₆)carbonilo, (alcoxi C₁-C₆)carbonilo, cicloalquilo C₃-C₈, cicloalquil C₃-C₈-alquilo C₁-C₆, (cicloalquil C₃-C₈)carbonilo;

k es 1, 2 ó 3 cuando D es nitrógeno; o es 1, 2, 3 ó 4 cuando D es CH;

m es 1 ó 2;

R₁₀ es cualquier radical que comprende desde uno a tres heteroátomos seleccionados de O, N y S; y que pueden estar conectados a R₁₂ a través de un puente alquileo C₁-C₆;

R₁₁ es H, alquilo C₁-C₁₂, halógeno o cualquier radical que comprende desde uno a tres heteroátomos seleccionados de O, N y S; o R₁₁ junto con R₁₂ es un enlace;

o R₁₀ y R₁₁, junto con el átomo de carbono al que están unidos, son un anillo de cinco a siete miembros que opcionalmente contiene desde uno a tres heteroátomos seleccionados de O, N y S y que está no sustituido o sustituido con desde uno a tres sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados de halógeno, OH, =O, SH, =S, =N-OH, =N-O-alquilo C₁-C₆, CN, nitro, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, (alquil C₁-C₆)carbonilo, alqueno C₂-C₆, haloalqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcoxi C₁-C₆ y haloalcoxi C₁-C₆;

ES 2 291 718 T3

5 R_{12} es H, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 -alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 , fenoxialquilo C_1-C_6 , CN, $-C(=O)$ alquilo C_1-C_{12} , heterociclilo no sustituido, heterociclilo que está sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados del grupo consistente en OH, $=O$, SH, $=S$, halógeno, CN, nitro, alquilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_6 , (alquil C_1-C_6)carbonilo, alquenilo C_2-C_6 , haloalquenilo C_2-C_6 , alcoxi C_1-C_6 y haloalcoxi C_1-C_6 ; o R_{12} junto con R_{11} un enlace; o es un puente alquilenilo C_2-C_6 que está conectado a R_{10} ;

y, cuando sea aplicable, sus posibles isómeros E/Z, mezclas de isómeros E/Z y/o tautómeros, en cada uno de los casos en forma libre o en forma de sal.

- 10 2. Un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 en forma libre.
3. Un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 2, en la que X_1 y X_2 son cloro o bromo.
- 15 4. Un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 3, en la que D es CH.
5. Un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 4, en la que A_3 es propileno.
6. Un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1, en la que R_{11} y R_{12} juntos son un enlace.
- 20 7. Una composición pesticida que comprende como ingrediente activo al menos un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 en forma libre o en forma de sal agroquímicamente aceptable y al menos un aditivo.
8. Un procedimiento para el control de plagas, que comprende aplicar una composición pesticida como la descrita en la reivindicación 7 a las plagas o a los emplazamientos de las mismas.
- 25

30

35

40

45

50

55

60

65