



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 806**

51 Int. Cl.:

C07C 311/16 (2006.01)

C07C 311/29 (2006.01)

C07C 311/39 (2006.01)

C07C 323/32 (2006.01)

C07C 319/20 (2006.01)

A01N 41/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05810670 .9**

96 Fecha de presentación : **24.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1819668**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2007**

54 Título: **Compuestos de 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida novedosos para combatir plagas de animales.**

30 Prioridad: **26.11.2004 US 631204 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.11.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.11.2010

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Von Deyn, Wolfgang;**
Bastiaans, Henricus, Maria, Martinus;
Pohlman, Matthias;
Rack, Michael;
Baumann, Ernst;
Puhl, Michael;
Hofmann, Michael;
Tedeschi, Livio;
Kordes, Markus;
Koradin, Christopher;
Anspaugh, Douglas, D.;
Culbertson, Deborah, L.;
Cotter, Henry, van Tuyl y
Oloumi-Sadeghi, Hassan

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

COMPUESTOS DE 2-CIANO-3- (HALO) ALCOXI-BENCENOSULFONAMIDA NOVEDOSOS PARA COMBATIR PLAGAS DE ANIMALES

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se relaciona con compuestos de 2-ciano-3- (halo) alcoxi-bencenosulfonamida y con las sales agrícola-mente útiles de los mismos y con composiciones que comprenden tales compuestos. La invención también se relaciona con el uso de los compuestos de 2-ciano-3- (halo) alcoxi-bencenosulfonamida, de sus sales o de las composiciones que las comprenden para combatir plagas de animales.

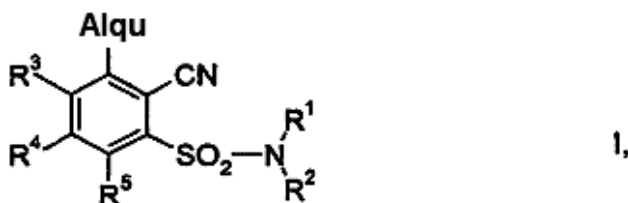
10 Las plagas de animales destruyen cultivos en crecimiento y cosechados y atacan las viviendas de madera y atacan estructuras comerciales, causando grandes pérdidas económicas al suministro de alimentos y a la propiedad. Aunque se conoce un gran número de agentes pesticidas, debido a la capacidad de las plagas objetivo de desarrollar resistencia a dichos agentes, hay una necesidad continua de nuevos agentes para combatir las plagas de animales. En particular, las plagas de animales
15 tales como los insectos y ácaros son difíciles de ser controladas efectivamente.

La EP-A 033 984 describe compuestos de 2- cianobencenosulfonamida sustituida que tiene una actividad aficida. Los compuestos de bencenosulfonamida llevan, inter alia, un átomo de flúor o de cloro o un grupo metilo en la posición 3 del anillo fenilo.

También se describe 2- ciano-5- trifluorometoxi-N,N-dimetilbencenosulfonamida. Sin
20 embargo, la actividad pesticida de dichos compuesto no es satisfactoria y solo se enseña que ellos son activos contra los áfidos.

Por lo tanto, ha sido un objeto de la presente invención proporcionar compuestos que tienen una buena actividad pesticida, especialmente contra insectos y ácaros de difícil control.

Se ha encontrado que estos objetos se resuelven mediante los compuestos de 2-ciano-3-
25 (halo) alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I



donde

Alqu es alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄;

R¹ es alquilo C₁-C₆ o alqueno C₂-C₆;

30 R² es alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, cilcoalquilo C₃-C₈ o alcoxi C₁-C₄, en donde los cinco radicales mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos, parcialmente o completamente halogenados y/o pueden llevar uno, dos o tres radicales seleccionados del grupo que consiste de hidroxilo, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquiltio C₁-C₄,
35 alcoxycarbonilo C₁-C₄, ciano, amino, (alquilo C₁-C₄)amino, di- (alquilo C₁-C₄)amino, cilcoalquilo C₃-C₈ y fenilo, alquilsulfonilo, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquiltio C₁-C₄, alcoxycarbonilo C₁-C₄, ciano, amino, (alquilo C₁-C₄)amino, di- (alquilo C₁-C₄)amino, cilcoalquilo C₃-C₈ y fenilo, es posible que el fenilo sea no sustituido, parcialmente o completamente halogenado y/o para llevar uno, dos o tres sustituyentes seleccionados del
40 grupo que consiste de alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄; y

R^3 , R^4 y R^5 son independientemente uno del otro seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_8 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_4 , alquilsulfinilo C_1-C_4 , alquilsulfonilo C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , haloalquiltio C_1-C_4 , alqueno C_2-C_6 , alquino C_2-C_6 , alcocarbonilo C_1-C_4 , amino, (alquilo C_1-C_4)amino, di- (alquilo C_1-C_4)amino, aminocarbonilo, (alquilo C_1-C_4)aminocarbonilo y di- (alquilo C_1-C_4)aminocarbonilo; Y por sus sales agrícolamente aceptables.

Los compuestos de la fórmula I y sus sales agrícolamente aceptables tienen una alta actividad pesticida, especialmente contra dificultad de controlar insectos y ácaros.

De acuerdo con lo anterior, la presente invención se relaciona con compuestos de 2-ciano-3-(halo) alcoxi-bencenosulfonamida novedosos de la fórmula I y con sus sales agrícolamente útiles.

Más aún, la presente invención se relaciona con

- el uso de compuestos I y/o sus sales para combatir plagas de animales;
- composiciones agrícolas que comprenden tal una cantidad de por lo menos un compuesto 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I y/o por lo menos una sal agrícolamente útil de I y por lo menos un líquido inerte y/o portador agronómicamente aceptable sólido que tiene una acción pesticida y, si se desea, por lo menos un tensoactivo; y

- un método para combatir plagas de animales comprende poner en contacto las plagas de animales, su hábitat, terreno de cultivo, suministro de comida, planta, semilla, suelo, área, material o ambiente en el que las plagas de animales crecen o pueden crecer, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios a ser protegidos de ataque de animales o infestación con una cantidad pesticidamente efectiva de por lo menos un compuesto 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I y/o por lo menos una sal agrícolamente aceptable del mismo.

- un método para la protección de semillas de insectos del suelo y de raíces y brotes de las plantas de insectos del suelo y foliares que comprende poner en contacto las semillas antes de sembrar y/o después de pregerminación con un compuesto 2-ciano-3-(halo) alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula general I

En las variables Alq y R^1 a R^5 , los compuestos de la fórmula I pueden tener uno o más centros de quiralidad, en cuyo caso ellos están presentes como mezclas de enantiómeros o diastereómeros. La presente invención proporciona los enantiómeros o diastereómeros puros o mezclas de los mismos.

Las sales de los compuestos de la fórmula I que son adecuadas para el uso de acuerdo con la invención son especialmente sales agrícolamente aceptables. Ellas se pueden formar en un método habitual, por ejemplo al hacer reaccionar el compuesto con un ácido del anión en cuestión.

Sales útiles agrícolamente adecuadas son especialmente las sales de aquellos cationes o las sales de adición ácida de aquellos ácidos cuyos cationes y aniones, respectivamente, no tienen ningún efecto adverso sobre la acción de los compuestos de acuerdo con la presente invención, que son útiles para combatir insectos nocivos o arácnidos. Así, los cationes adecuados son en particular los iones de los metales alcalinos, preferiblemente litio, sodio y potasio, de los metales alcalinotérreos, preferiblemente calcio, magnesio y bario, y de los metales de transición, preferiblemente manganeso, cobre, zinc y hierro, y también el ión amonio que puede, si se desea, llevar uno a cuatro sustituyentes alquilo C_1-C_4 y/o un sustituyente fenilo o bencilo, preferiblemente diisopropilamonio, tetrametilamonio, tetrabutylamonio, trimetilbencilamonio, adicionalmente iones de fosfonio, iones de sulfonio, preferiblemente tri(alquilo C_1-C_4)sulfonio, y iones de sulfoxonio, preferiblemente tri (alquilo C_1-C_4)sulfoxonio.

Los aniones de sales de adición ácida son principalmente cloruro, bromuro, fluoruro, hidrógeno sulfato, sulfato, dihidrógeno fosfato, hidrógeno fosfato, fosfato, nitrato, hidrógeno carbonato, carbonato, hexafluorosilicato, hexafluoro-fosfato, benzoato, y los aniones de ácidos alcanoicos C₁-C₄, preferiblemente formato, acetato, propionato y butirato. Ellos se pueden formar al

5 hacer reaccionar los compuestos de las fórmulas I con un ácido del anión correspondiente, preferiblemente de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido nítrico.

Los grupos funcionales orgánicos mencionados en las anteriores definiciones de las variables con – similares al término halógeno – términos colectivos para listados individuales de los miembros

10 de grupos individuales. El prefijo C_n-C_m indica en cada caso el posible número de átomos de carbono en el grupo.

El término halógeno denota en cada caso flúor, bromo, cloro o yodo.

Ejemplos de otros significados son:

El término “alquilo C₁-C₄” como se utiliza aquí y los grupos funcionales alquilo de

15 alquilamino y dialquilamino se refieren como un radical hidrocarburo de cadena recta o ramificada saturado que tiene 1 a 4 átomos de carbono, es decir, por ejemplo metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo o 1,1-dimetiletilo.

El término “alquilo C₁-C₆” como se utiliza aquí se refiere a un radical hidrocarburo de cadena recta o ramificada saturado que tiene 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo uno de los radicales

20 mencionados bajo alquilo C₁-C₄ y también n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo.

El término “haloalquilo C₁-C₄” como se utiliza aquí se refiere a un radical alquilo de cadena recta o ramificada saturado que tiene 1 a 4 átomos de carbono (como se mencionó anteriormente), donde algunos o todos de los átomos de hidrógeno es estos radicales se pueden reemplazar por flúor,

25 cloro, bromo y/o yodo, es decir, por ejemplo clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorofluorometilo, diclorofluorometilo, clorodifluorometilo, 2-fluoroetilo, 2-cloroetilo, 2-bromoetilo, 2-yodoetilo, 2,2-difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-cloro-2-fluoroetilo, 2-cloro-2,2-difluoroetilo, 2,2-dicloro-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, pentafluoroetilo, 2-fluoropropilo, 3-fluoropropilo, 2,2-difluoropropilo, 2,3-difluoropropilo, 2-cloropropilo, 3-cloropropilo, 2,3-dicloropropilo, 2-bromopropilo, 3-bromopropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, 3,3,3-tricloropropilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, heptafluoropropilo, 1- (fluorometil) -2-fluoroetilo, 1-

30 (clorometil) -2-cloroetilo, 1- (bromometil) -2-bromoetilo, 4-fluorobutilo, 4-clorobutilo, 4-bromobutilo o nonafluorobutilo.

El término “alcoxi C₁-C₄” como se utiliza aquí se refiere a un radical alquilo de cadena recta o ramificada saturado que tiene 1 a 4 átomos de carbono (como se mencionó anteriormente) que se adhiere a través de un átomo de oxígeno, es decir, por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, 1-metiletoxi,

40 n-butoxi, 1-metilpropoxi, 2-metilpropoxi o 1,1-dimetiletoxi.

El término “haloalcoxi C₁-C₄” como se utiliza aquí se refiere a un radical alcoxi C₁-C₄ como se mencionó anteriormente que es parcialmente o completamente sustituido por flúor, cloro, bromo y/o yodo, es decir, por ejemplo, clorometoxi, diclorometoxi, triclorometoxi, fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, clorofluorometoxi, diclorofluorometoxi, clorodifluorometoxi, 2-

45 fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 2-bromoetoxi, 2-yodoetoxi, 2,2-difluoroetoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 2-cloro-

2-fluoroetoxi, 2-cloro-2,2-difluoroetoxi, 2,2-dicloro-2-fluoroetoxi, 2,2,2-tricloroetoxi, pentafluoroetoxi, 2-fluoropropoxi, 3-fluoropropoxi, 2,2-difluoropropoxi, 2,3-difluoropropoxi, 2-cloropropoxi, 3-cloro-propoxi, 2,3-dicloropropoxi, 2-bromopropoxi, 3-bromopropoxi, 3,3,3-trifluoropropoxi, 3,3,3-tricloropropoxi, 2,2,3,3,3-pentafluoropropoxi, heptafluoropropoxi, 1-
 5 (fluorometil) -2-fluoroetoxi, 1- (clorometil) -2-cloroetoxi, 1- (bromometil) -2-bromoetoxi, 4-fluorobutoxi, 4-clorobutoxi, 4-bromobutoxi o nonafluorobutoxi.

El término “alquiltio C₁-C₄” (alquilo C₁-C₄-S-) como se utiliza aquí se refiere a un radical alquilo de cadena recta o ramificada saturado que tiene 1 a 4 átomos de carbono (como se mencionó anteriormente) que se adhiere a través de un átomo de azufre, es decir, por ejemplo metiltio, etiltio, n-
 10 propiltio, 1-metiletiltio, butiltio, 1-metilpropiltio, 2-metilpropiltio o 1,1-dimetil-etiltio.

El término “haloalquiltio C₁-C₄” (haloalquilo C₁-C₄-S-) como se utiliza aquí se refiere a un radical alquilo de cadena recta o ramificada saturado que tiene 1 a 4 átomos de carbono (como se mencionó anteriormente), donde algunos o todos los átomos de hidrógeno en estos radicales se pueden reemplazar por flúor, cloro, bromo y/o yodo, es decir, por ejemplo clorometiltio, diclorometiltio,
 15 triclorometiltio, fluorometiltio, difluorometiltio, trifluorometiltio, clorofluorometiltio, diclorofluorometiltio, clorodifluorometiltio, 2-fluoroetiltio, 2-cloroetiltio, 2-bromoetiltio, 2-yodoetiltio, 2,2-difluoroetiltio, 2,2,2-trifluoroetiltio, 2-cloro-2-fluoroetiltio, 2-cloro-2,2-difluoroetiltio, 2,2-dicloro-2-fluoroetiltio, 2,2,2-tricloroetiltio, pentafluoroetiltio, 2-fluoropropiltio, 3-fluoropropiltio, 2,2-difluoropropiltio, 2,3-difluoropropiltio, 2-cloropropiltio, 3-cloropropiltio, 2,3-dicloropropiltio, 2-
 20 bromopropiltio, 3-bromopropiltio, 3,3,3-trifluoropropiltio, 3,3,3-tricloropropiltio, 2,2,3,3,3-pentafluoropropiltio, heptafluoropropiltio, 1- (fluorometil) -2-fluoroetiltio, 1- (clorometil) -2-cloroetiltio, 1- (bromometil) -2-bromoetiltio, 4-fluorobutiltio, 4-clorobutiltio, 4-bromobutiltio o nonafluorobutiltio.

El término “alquilsulfinilo C₁-C₄” (alquilo C₁-C₄-S(=O)-), como se utiliza aquí se refiere a un radical hidrocarburo de cadena recta o ramificada saturado (como se mencionó anteriormente) que tiene 1 a 4 átomos de carbono unidos a través del átomo de azufre del grupo sulfinilo en cualquier enlace en el radical alquilo, es decir, por ejemplo SO- CH₃, SO-C₂H₅, n-propilsulfinilo, 1-
 25 metiletilsulfinilo, n-butilsulfinilo, 1-metilpropilsulfinilo, 2-metilpropilsulfinilo, 1,1-dimetiletilsulfinilo, n-pentilsulfinilo, 1-metilbutil-sulfinilo, 2-metilbutilsulfinilo, 3-metilbutilsulfinilo, 1,1-dimetilpropilsulfinilo, 1,2-dimetilpropilsulfinilo, 2,2-dimetil-propilsulfinilo o 1-etilpropilsulfinilo.

El término “alquilsulfonilo C₁-C₄” (alquilo C₁-C₄-S(=O)₂-) como se utiliza aquí se refiere a un radical alquilo de cadena recta o ramificada saturado que tiene 1 a 4 átomos de carbono (como se mencionó anteriormente) que se une a través del átomo de azufre del grupo sulfonilo en cualquier enlace en el radical alquilo, es decir, por ejemplo SO₂-CH₃, SO₂-C₂H₅, n-propilsulfonilo, SO₂-
 35 CH(CH₃)₂, n-butilsulfonilo, 1-metilpropilsulfonilo, 2-metilpropilsulfonilo o SO₂-C(CH₃)₃.

El término “alcoxycarbonilo C₁-C₄” como se utiliza aquí se refiere a un radical alcoxi de cadena recta o ramificada (como se mencionó anteriormente) que tiene 1 a 4 átomos de carbono adheridos a través del átomo de carbono del grupo carbonilo, es decir, por ejemplo metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, n-propoxycarbonilo, 1-metiletoxycarbonilo, n-butoxycarbonilo, 1-metilpropoxycar-
 40 bonilo, 2-metilpropoxycarbonilo o 1,1-dimetiletoxycarbonilo.

El término “(alquilo C₁-C₄)amino” como se utiliza aquí se refiere a, por ejemplo, metilamino, etilamino, n-propilamino, 1-metiletilamino, n-butilamino, 1-metilpropilamino, 2-metilpropilamino o 1,1-dimetiletilamino.

El término “(alquilo C₁-C₄)aminocarbonilo” (alquilo C₁-C₄-NH-CO-) como se utiliza aquí se refiere a, por ejemplo, metil-NH-CO-, etil-NH-CO-, n-propil-NH-CO-, 1-metiletil-NH-CO-, n-butil-NH-CO-, 1-metilpropil-NH-CO-, 2-metilpropil-NH-CO- o 1,1-dimetiletil-NH-CO-.

El término “di- (alquilo C₁-C₄)amino” como se utiliza aquí se refiere a, por ejemplo, N,N-dimetilamino, N,N-diethylamino, N,N-di- (1-metiletil)amino, N,N-dipropilamino, N,N-dibutilamino, N,N-di- (1-metilpropil)amino, N,N-di- (2-metilpropil)amino, N,N-di- (1,1-dimetiletil)amino, N-etil-N-metilamino, N-metil-N-propilamino, N-metil-N- (1-metiletil)amino, N-butil-N-metilamino, N-metil-N- (1-metilpropil)- amino, N-metil-N- (2-metilpropil)amino, N- (1,1-dimetiletil) -N-metilamino, N-etil-N-propilamino, N-etil-N- (1-metiletil)amino, N-butil-N-etilamino, N-etil-N- (1-metilpropil)amino, N-etil-N- (2-metilpropil)amino, N-etil-N- (1,1-dimetiletil)amino, N- (1-metiletil) -N-propilamino-N-butil-N-propilamino, N- (1-metilpropil) -N-propilamino, N- (2-metilpropil) -N-propilamino, N- (1,1-dimetiletil) -N-propilamino, N-butil-N- (1-metiletil)amino, N- (1-metiletil) -N- (1-metilpropil) - amino, N- (1-metiletil) -N- (2-metilpropil)amino, N- (1,1-dimetiletil)-N- (1-metiletil)amino, N-butil-N- (1-metilpropil)amino, N-butil-N- (2-metilpropil)amino, N-butil-N- (1,1-dimetiletil)amino, N- (1-metilpropil) -N- (2-metilpropil)amino, N- (1,1-dimetiletil) -N- (1-metilpropil)amino o N- (1,1-dimetiletil) -N- (2-metilpropil)- amino.

El término “di- (alquilo C₁-C₄)aminocarbonilo” (di- (alquilo C₁-C₄)amino-CO-) como se utiliza aquí se refiere a, por ejemplo, N,N-dimetilamino-CO-, N,N-diethylamino-CO-, N,N-di- (1-metiletil)amino-CO-, N,N-dipropilamino-CO-, N,N-dibutilamino-CO-, N,N-di- (1-metilpropil)amino-CO-, N,N-di- (2-metilpropil)amino-CO-, N,N-di- (1,1-dimetiletil)amino-CO-, N-etil-N-metilamino-CO-, N-metil-N-propilamino-CO-, N-metil-N- (1-metiletil)amino-CO-, N-butil-N-metilamino-CO-, N-metil-N- (1-metilpropil)amino-CO-, N-metil-N- (2-metilpropil)amino-CO-, N- (1,1-dimetil-etil) -N-metilamino-CO-, N-etil-N-propilamino-CO-, N-etil-N- (1-metiletil)- amino-CO-, N-butil-N-etilamino-CO-, N-etil-N- (1-metilpropil)amino-CO-, N-etil-N- (2-metilpropil)amino-CO-, N-etil-N- (1,1-dimetiletil)amino-CO-, N- (1-metiletil) -N-propilamino-CO-, N-butil-N-propilamino-CO-, N- (1-metilpropil) -N-propilamino-CO-, N- (2-metilpropil) -N-propilamino-CO-, N- (1,1-dimetiletil) -N-propilamino-CO-, N-butil-N- (1-metiletil)amino-CO-, N- (1-metiletil) -N- (1-metilpropil)amino-CO-, N- (1-metiletil) -N- (2-metilpropil)amino-CO-, N- (1,1-dimetiletil) -N- (1-metiletil)amino-CO-, N-butil-N- (1-metilpropil)amino-CO-, N-butil-N- (2-metilpropil)amino-CO-, N-butil-N- (1,1-dimetiletil)amino-CO-, N- (1-metilpropil) -N- (2-metilpropil)amino-CO-, N- (1,1-dimetiletil) -N- (1-metilpropil)amino-CO- o N- (1,1-dimetiletil) -N- (2-metilpropil)amino-CO-.

El término “alqueno C₂-C₆” como se utiliza aquí se refiere a un radical hidrocarburo de cadena recta o ramificada mono insaturado que tiene 2 a 6 átomos de carbono y un enlace doble en cualquier posición, es decir, por ejemplo etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, 1-metil-etenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 1-metil-1-propenilo, 2-metil-1-propenilo, 1-metil-2-propenilo, 2-metil-2-propenilo, 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 1-metil-1-butenilo, 2-metil-1-butenilo, 3-metil-1-butenilo, 1-metil-2-butenilo, 2-metil-2-butenilo, 3-metil-2-butenilo, 1-metil-3-butenilo, 2-metil-3-butenilo, 3-metil-3-butenilo, 1,1-dimetil-2-propenilo, 1,2-dimetil-1-propenilo, 1,2-dimetil-2-propenilo, 1-etil-1-propenilo, 1-etil-2-propenilo, 1-hexenilo, 2-hexenilo, 3-hexenilo, 4-hexenilo, 5-hexenilo, 1-metil-1-pentenilo, 2-metil-1-pentenilo, 3-metil-1-pentenilo, 4-metil-1-pentenilo, 1-metil-2-pentenilo, 2-metil-2-pentenilo, 3-metil-2-pentenilo, 4-metil-2-pentenilo, 1-metil-3-pentenilo, 2-metil-3-pentenilo, 3-metil-3-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-metil-4-pentenilo, 2-metil-4-pentenilo, 3-metil-4-pentenilo, 4-metil-4-pentenilo, 1,1-dimetil-2-butenilo, 1,1-dimetil-3-butenilo, 1,2-dimetil-1-butenilo, 1,2-dimetil-2-butenilo, 1,2-dimetil-3-butenilo, 1,3-dimetil-1-butenilo, 1,3-dimetil-2-butenilo, 1,3-dimetil-3-butenilo, 2,2-dimetil-3-butenilo, 2,3-dimetil-1-butenilo, 2,3-dimetil-2-butenilo, 2,3-

dimetil-3-butenilo, 3,3-dimetil-1-butenilo, 3,3-dimetil-2-butenilo, 1-etil-1-butenilo, 1-etil-2-butenilo, 1-etil-3-butenilo, 2-etil-1-butenilo, 2-etil-2-butenilo, 2-etil-3-butenilo, 1,1,2-trimetil-2-propenilo, 1-etil-1-metil-2-propenilo, 1-etil-2-metil-1-propenyl y 1-etil-2-metil-2-propenilo.

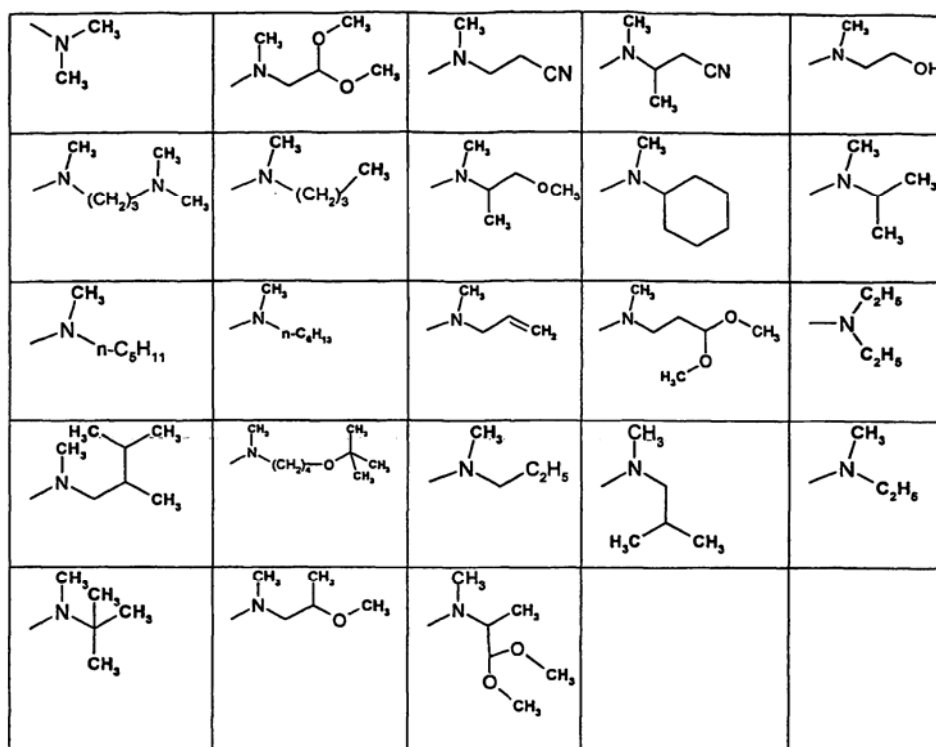
- El término “alquinilo C₂-C₆” como se utiliza aquí se refiere a un radical hidrocarburo alifático de cadena recta o ramificada que contiene un enlace triple C-C y tiene 2 a 6 átomos de carbono: por ejemplo etinilo, prop-1-in-1-ilo, prop-2-in-1-ilo, n-but-1-in-1-ilo, n-but-1-in-3-ilo, n-but-1-in-4-ilo, n-but-2-in-1-ilo, n-pent-1-in-1-ilo, n-pent-1-in-3-ilo, n-pent-1-in-4-ilo, n-pent-1-in-5-ilo, n-pent-2-in-1-ilo, n-pent-2-in-4-ilo, n-pent-2-in-5-ilo, 3-metilbut-1-in-3-ilo, 3-metilbut-1-in-4-ilo, n-hex-1-in-1-ilo, n-hex-1-in-3-ilo, n-hex-1-in-4-ilo, n-hex-1-in-5-ilo, n-hex-1-in-6-ilo, n-hex-2-in-1-ilo, n-hex-2-in-4-ilo, n-hex-2-in-5-ilo, n-hex-2-in-6-ilo, n-hex-3-in-1-ilo, n-hex-3-in-2-ilo, 3-metilpent-1-in-1-ilo, 3-metilpent-1-in-3-ilo, 3-metilpent-1-in-4-ilo, 3-metilpent-1-in-5-ilo, 4-metilpent-1-in-1-ilo, 4-metilpent-2-in-4-ilo o 4-metilpent-2-in-5-ilo y similares.

- El término “cicloalquilo C₃-C₈” como se utiliza aquí se refiere a un radical hidrocarburo monocíclico que tiene 3 a 8 átomos de carbono, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo o ciclooctilo.

Entre los compuestos de 2-ciano-3- (halo) alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I, se da preferencia a aquellos en los las variables Alqu, R¹ y R², independientemente una de la otra, pero en particular en combinación, tienen los siguientes significados dados adelante:

- Alqu es Metoxi, Etoxi, Difluorometoxi, Trifluorometoxi o Clorodifluorometoxi;
 R¹ es alquilo C₁-C₄, especialmente metilo o etilo;
 R² es alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alquinilo C₂-C₄o cicloalquilo C₃-C₆, en particular metilo, etilo, 1-metiletilo, ciclopropilo, 2-metoxi-etilo, 2-metiltio-etilo o prop-2-in-1-ilo.

- Una realización preferida de la presente invención se relaciona con compuestos 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I donde el grupo funcional -NR¹R² tiene los siguientes significados:

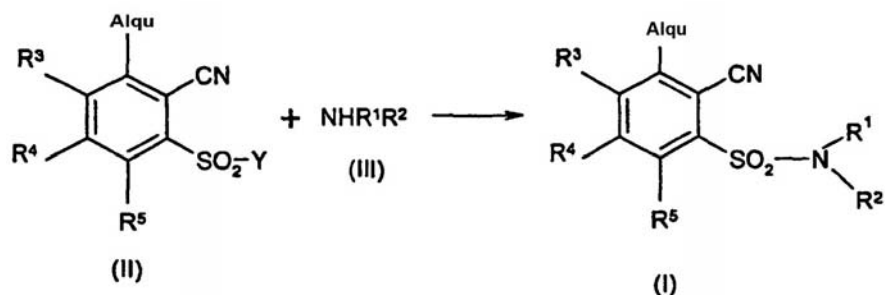


Otra realización preferida de la presente invención se relaciona con compuestos de 2-ciano-3-(halo) alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I donde las variables R^1 y R^2 tienen los siguientes significados mencionados anteriormente y en particular los significados dados como preferidos y por lo menos uno de los radicales R^3 , R^4 o R^5 es diferente de hidrógeno. Preferiblemente uno o dos de los radicales R^3 , R^4 y R^5 representan hidrógeno, en donde más preferiblemente R^4 representa hidrógeno. Entre estos compuestos se da preferencia a aquellos compuestos en donde R^3 es diferente de hidrógeno y preferiblemente representa halógeno, especialmente cloro o flúor, y los otros radicales R^4 y R^5 son hidrógeno. Otros compuestos preferidos son aquellos en donde R^5 es diferente de hidrógeno y preferiblemente representa halógeno, especialmente cloro o flúor, y los otros radicales R^4 y R^3 son hidrógeno.

Otra realización preferida de la presente invención se relaciona con compuestos de 2-ciano-3-(halo) alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I donde las variables R^1 y R^2 tienen los siguientes significados mencionados anteriormente y en particular los significados dados como preferidos y cada uno de los radicales R^3 , R^4 y R^5 representan hidrógeno.

Se pueden preparar los compuestos de 2-ciano-3-(halo) alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I, por ejemplo, al hacer reaccionar un 2-cianobencenosulfonilhaluro II con amoniaco o una amina primaria (III), en forma similar a un proceso descrito en J. March, 4th edición 1992, p. 499 (ver Esquema 1).

Esquema 1



En el Esquema 1 las variables Alqu y R¹ a R⁵ son como se definió anteriormente y Y es halógeno, especialmente cloro o bromo. La reacción de un sulfonilhaluro II, especialmente a sulfonilcloruro, con una amina III se lleva a cabo de manera usual en la presencia de un disolvente.

Los disolventes adecuados son disolventes polares que son inertes bajo las condiciones de reacción, por ejemplo alcoholes C₁-C₄ tales como metanol, etanol, n-propanol o isopropanol, éteres de dialquilo tales como éter de dietilo, éter de diisopropilo o terc- butil éter de metilo, éteres cíclicos tales como dioxano o tetrahidrofurano, acetonitrilo, carboxamidas tales como N,N-dimetil formamida, N, N-dimetil acetamida o N-metilpirrolidinona, agua, (el sulfonilhaluro II proporcionado es suficientemente resistente a hidrólisis bajo las condiciones de reacción utilizadas) o una mezcla de las mismas.

En general, la amina III se emplea en por lo menos una cantidad equimolar, preferiblemente por lo menos 2- veces de exceso molar, con base en el sulfonilhaluro II, para unir el haluro de hidrógeno formado. Puede ser ventajoso emplear la amina primaria III en un exceso molar de hasta 6 veces, con base en el sulfonilhaluro II.

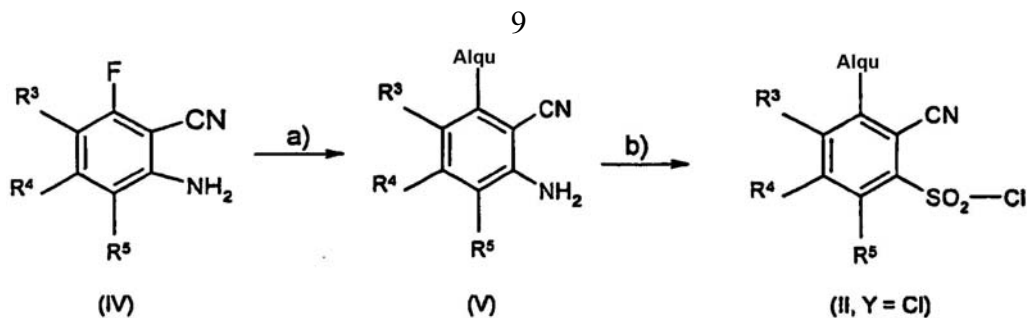
Puede ser ventajoso llevar a cabo la reacción en la presencia de una base auxiliar. Las bases auxiliares adecuadas incluyen bases orgánicas, por ejemplo aminas terciarias, tales como aminas terciarias alifáticas, tales como trimetilamina, trietilamina o diisopropilamina, aminas terciarias cicloalifáticas tales como N-metilpiperidina o aminas aromáticas tales como piridina, piridinas sustituidas tales como 2,3,5-colidina, 2,4,6-colidina, 2,4-lutidina, 3,5-lutidina o 2,6-lutidina, y bases inorgánicas, por ejemplo carbonatos de metal alcalino y carbonatos de metal alcalinotérreo tales como carbonato de litio, carbonato de potasio y carbonato de sodio, carbonato de calcio e hidrógeno carbonatos de metales alcalinos tales como hidrógeno carbonato de sodio.

La relación molar de bases auxiliares a sulfonilhaluro II está preferiblemente en el rango de 1:1 a 4:1, preferiblemente 1:1 a 2:1. Si la reacción se lleva a cabo en la presencia de una base auxiliar, la relación molar de la amina primaria III al sulfonilhaluro II de manera usual es 1:1 a 1.5:1.

En general, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de reacción que varía de 0° C al punto de ebullición del disolvente, preferiblemente de 0 a 30° C.

Si no están disponibles comercialmente, se pueden preparar los compuestos de sulfonilhaluro II donde las variables Alqu y R³ a R⁵ son como se definió anteriormente, por ejemplo por un de los procesos como se describe adelante.

Esquema 2



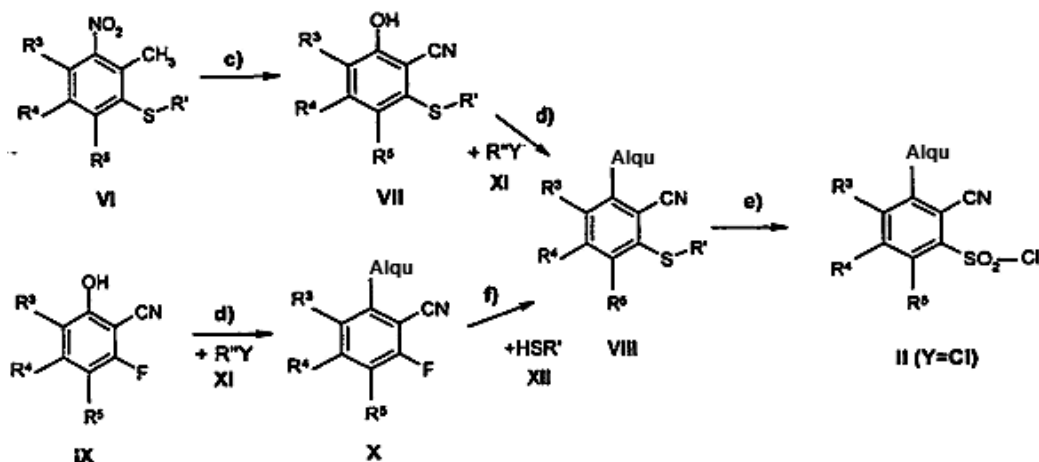
El 2-Amino-6-fluoro-benzonitrilo está disponible comercialmente o se puede preparar de acuerdo con la patente estadounidense 4,504,660.

a) Conversión de los 2-amino-6-fluoro-benzonitrilos IV a los análogos de alcoxi V al hacer reaccionar IV con un alcóxido apropiado tal como metóxido de sodio y etóxido de sodio se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente orgánico inerte, por ejemplo un éter tal como éter de dietilo, éter de diisopropilo, tetrahidrofurano, dioxano, o en el alcohol respectivo, o en una carboxamida tal como N,N-dimetil formamida, N,N-dimetil acetamida o N-metilpirrolidinona, o en dimetilsulfóxido o en una mezcla de los disolventes mencionados anteriormente. La cantidad de alcóxido debe ser preferiblemente aproximadamente equimolar a la cantidad de IV. Sin embargo, también se puede aplicar un exceso de alcóxido de aproximadamente 100 a 300% molar, con base en la cantidad de IV, con el fin de acelerar la conversión.

Un rango de temperatura adecuado es de 0 a 120° C, en particular 50 a 100° C.

b) La conversión posterior del grupo amino del compuesto V en el correspondiente grupo diazonio seguido al hacer reaccionar la sal de diazonio con dióxido de azufre en la presencia de cloruro de cobre (II) para proporcionar el sulfonilcloruro II. Los agentes de nitración adecuados son tetrafluoroborato de nitrosonio, cloruro de nitrosilo, ácido nitrosil sulfúrico, alquil nitrilos tales como terc -butil nitrilo, o sales de ácido nitroso tal como nitrito de sodio. Preferiblemente, se utiliza nitrito de sodio como sal de ácido nitroso. En general, el dióxido de azufre se disuelve en ácido acético glacial. También se pueden preparar los compuestos de la fórmula V de acuerdo con métodos descritos en la WO 94/18980 utilizando orto-nitroanilinas como precursores o en la WO 00/59868 utilizando precursores isatinas.

Esquema 3



Se puede preparar 2-Metil-3-nitro-feniltioéter VI de acuerdo con los métodos descritos en la WO 00/29394.

c) La transformación de VI ($R' =$ alquilo C_1-C_6 o bencilo) en el compuesto 2-cianofenol VII se logra por ejemplo al hacer reaccionar un 2-metil-3-nitro-feniltioéter VI con un nitrito orgánico $R-ONO$, en donde R es alquilo, preferible alquilo C_1-C_6 , en la presencia de una base. Los nitritos adecuados son nitritos de alquilo C_2-C_8 tales como nitrito de n-butilo o nitrito de (iso)amilo. Las bases adecuadas son alcóxidos de metal alcalino tales como metóxido de sodio, metóxido de potasio o terc- butóxido de potasio, hidróxidos de metales alcalinos tales como $NaOH$ o KOH . La reacción se lleva a cabo de manera usual en un disolvente inerte, que preferiblemente comprende un disolvente aprótico polar. Los dislventes apróticos polares incluyen carboxamidas tales como N,N -dialquilformamidas, por ejemplo N,N -dimetilformamida, N,N -dialquilacetamidas, por ejemplo N,N -dimetilacetamida o N -alquillactamas por ejemplo N -metilpirrolidona o mezclas de las mismas con disolventes no polares tales como alcanos, cicloalcanos y disolventes aromáticos, por ejemplo tolueno y xilenos. Cuando se utiliza bases de sodio, se puede agregar 1-10% mol de un alcohol, si es apropiado. Las relaciones estequiométricas son, por ejemplo, como sigue: 1-4 equivalentes de base, 1-2 equivalentes de $R-ONO$; preferiblemente 1.5-2.5 equivalentes de base y 1-1.3 equivalentes de $R-ONO$; igualmente preferiblemente: 1-2 equivalentes de base y 1-1.3 equivalentes de $R-ONO$. La reacción se lleva a cabo de manera usual en el rango de $(-60)^\circ C$ a temperatura ambiente, preferiblemente $(-40)^\circ C$ a $0^\circ C$, en particular de $(-30)^\circ C$ a $(-10)^\circ C$.

d) La alquilación del fenol VII o IX en analogía a un proceso descrito en la WO 99/14187 al hacer reaccionar VII o IX con un agente de alquilación XI, $R''Y$ ($R'' =$ alquilo C_1-C_4 o haloalquilo C_1-C_4), donde Y es halógeno, especialmente cloro o bromo, en la presencia de una base.

Las bases adecuadas son alcóxidos de metal alcalino tales como metóxido de sodio, metóxido de potasio o potasio terc- butóxido, hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. La reacción se lleva a cabo de manera usual en un disolvente inerte, por ejemplo un éter tal como éter de dietilo, éter de diisopropilo, tetrahidrofurano, etilenglicol dimetiléter, dioxano, o en una carboxamida tal como N,N -dimetil formamida, N,N -dimetil acetamida o N -metilpirrolidinona o en dimetilsulfóxido o en una mezcla de los disolventes mencionados anteriormente.

e) Transformación de tioéter VIII en sulfonilcloruro II ($Y = Cl$) en analogía a un proceso descrito en la WO 96/33167 al hacer reaccionar VIII con cloro en un disolvente adecuado, por ejemplo clorobenceno o diclorometano en la presencia de agua.

f) Transformación de fluorobenceno X en tioéter VIII ($R' =$ alquilo C_1-C_6 o bencilo) al hacer reaccionar con alquil- o benciltiol XII en la presencia de una base.

Las bases adecuadas son alcóxidos de metal alcalino tales como metóxido de sodio, metóxido de potasio o terc- butóxido de potasio, hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. La reacción se lleva a cabo de manera usual en un disolvente, por ejemplo un éter tal como éter de dietilo, éter de diisopropilo, tetrahidrofurano, etilenglicol éter de dimetilo, dioxano, o en una carboxamida tal como N,N -dimetil formamida, N,N -dimetil acetamida o N -metilpirrolidinona o en dimetilsulfóxido o en agua. También puede ser posible trabajar en un exceso del alquil- o benciltiol, que luego sirve como disolvente.

A menos que se especifique de otra forma, todos los procesos descritos anteriormente se llevan a cabo oportunamente bajo presión atmosférica o bajo la presión autógena inherente de la

mezcla de reacción en cuestión. En general, los reactivos se emplean en una relación molar de 0.95:1 a 5:1.

Si los compuestos individuales no se pueden obtener a través de las rutas anteriormente descritas, se pueden preparar por derivación de otros compuestos I o por modificaciones habituales de las rutas de síntesis descritas.

Las mezclas de reacción se trabajan en la forma habitual, por ejemplo al mezclar con agua, separar las fases y, si es apropiado, purificar los productos crudos mediante cromatografía de productos, por ejemplo sobre alúmina o gel de sílice.

Se pueden obtener algunos de los intermedios y productos finales en la forma de aceites viscosos incoloros o de color marrón pálido que son componentes volátiles en forma libre o purificada bajo presión reducida y a temperatura moderadamente elevada. Si los intermedios y productos finales se obtienen como sólidos, se pueden purificar mediante recristalización o digestión.

Se pueden obtener los compuestos de 2-ciano-3- (halo) alcoxi-bencenosulfonamida I a partir de su preparación como mezclas de isómero que, sin embargo, se pueden separar en isómeros puros, si se desea, por los métodos usuales para este propósito, tales como cristalización o cromatografía, también en un adsorbato ópticamente activo. Se pueden preparar los isómeros ópticamente activos ventajosamente a partir de los materiales de partida ópticamente activos.

Debido a su excelente actividad, los compuestos de 2-ciano-3- (halo) alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I se pueden utilizar para controlar plagas de animales. Las plagas de animales incluyen insectos nocivos y ácaros. De acuerdo con lo anterior, la invención proporciona adicionalmente, la composición agrícola para combatir las plagas de animales, especialmente insectos y/o ácaros que comprende tal una cantidad de por lo menos un compuesto de la fórmula general I y/o por lo menos una sal agrícolamente útil de I y por lo menos un portador agronómicamente aceptable líquido y/o sólido inerte que tiene una acción pesticida y, si se desea, por lo menos un tensoactivo.

Tal una composición puede contener un solo compuesto activo de la fórmula I o una mezcla de varios compuestos activos I, de acuerdo con la presente invención. La composición de acuerdo con la presente invención puede comprender un isómero individual o mezcla de isómeros.

Los compuestos de 2-ciano-3- (halo) alcoxi-bencenosulfonamida I y las composiciones pesticidas que los comprenden son agentes efectivos para el control de nemátodos, insectos y arácnidos, especialmente insectos, en protección de cultivos. En particular, ellos son adecuados para el control de las siguientes plagas de animales:

insectos del orden de los lepidópteros (Lepidoptera), por ejemplo *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatilis*, *Argyrestia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elas-mopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliotis armigera*, *Heliotis virescens*, *Heliotis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudo-sugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudo-plusia*

includens, Rhyacionia frustrana, Scrobipalpula absoluta, Sitotroga cerealella, Sparganotis pilleriana, Spodoptera frugiperda, Spodoptera littoralis, Spodoptera litura, Thaumatopea pityocampa, Tortrix viridana, Trichoplusia ni y Zeiraphera canadensis;

5 escarabajos (Coleóptera), por ejemplo Agrilus sinuatus, Agriotes lineatus, Agriotes obscurus, Amphimallus solstitialis, Anisandrus dispar, Anthonomus grandis, Anthonomus pomorum, Atomaria linearis, Blastophagus piniperda, Blito-phaga undata, Bruchus rufimanus, Bruchus pisorum, Bruchus lentis, Byctiscus betulae, Cassida nebulosa, Ceroto-ma trifurcata, Ceuthorrhynchus assimilis, Ceuthorrhynchus napi, Chaetocnema tibialis, Conoderus vespertinus, Crioceris asparagi, Diabrotica longicomis, Diabrotica 12-punctata, 10 Diabrotica virgifera, Epilachna varivestis, Epitrix hirtipennis, Eutinobothrus brasiliensis, Hylobius abietis, Hypera brunneipennis, Hypera postica, Ips typographus, Lema bilineata, Lema melanopus, Leptinotarsa decemlineata, Limonius californicus, Lissorhoptrus oryzophilus, Melanotus communis, Meligethes aeneus, Melolontha hippocastani, Melolontha melolontha, Oulema oryzae, Or-tiorrhynchus sulcatus, Otiorrhynchus ovatus, Phaedon cochleariae, Phyllotreta chrysocephala, Phyllophaga sp., Phyllopertha horticola, Phyllotreta nemorum, Phyllotreta striolata, Popillia japonica, Sitona lineatus y Sitophilus granaria;

15 dípteros (Díptera), por ejemplo Aedes aegypti, Aedes vexans, Anastrepha ludens, Anopheles maculipennis, Cer-atitis capitata, Chrysomya bezziana, Chrysomya hominivorax, Chrysomya macellaria, Contarinia sorghicola, Cordylobia antropophaga, Culex pipiens, 20 Dacus cucurbitae, Dacus oleae, Dasineura brassicae, Fannia canicularis, Gasterophilus intestinalis, Glossina morsitans, Haematobia irritans, Haplodiplosis equestris, Hylemyia platura, Hypoderma lineata, Liriomyza sativae, Liriomyza trifolii, Lucilia caprina, Lucilia cuprina, Lucilia sericata, Lycoria pectoralis, Mayetiola destructor, Musca domestica, Muscina stabulans, Oestrus ovis, Oscinella frit, Pegomya hysociami, Phorbia antiqua, 25 Phorbia brassicae, Phorbia coarctata, Rhagoletis cerasi, Rhagoletis pomonella, Tabanus bovinus, Tipula oleracea y Tipula paludosa;

30 trips (Tisanóptera), por ejemplo Dicromotrips corbetti, Frankliniella fusca, Frankliniella occidentalis, Frankliniella tritici, Scirtotrips citri, tisanópteros oryzae, tisanópteros palmi y tisanópteros tabaci;

35 himenópteros (Himenoptera), por ejemplo Atalia rosae, Atta cephalotes, Atta sexdens, Atta texana, Hoplocampa minuta, Hoplocampa testudinea, Monomorium pharaonis, Solenopsis geminata y Solenopsis invicta;

40 heterópteros (Heteróptera), por ejemplo Acrostemum hilare, Blissus leucopterus, Cyrtopeltis notatus, Dysdercus cingu-latus, Dysdercus intermedius, Eurygaster integrarozps, Euschistus impictiventris, Leptoglossus phyllopus, Lygus lineolaris, Lygus pratensis, Nezara viridula, Piesma quadrata, Solubea insularis y Thyanta perditor,

45 homópteros (Homóptera), por ejemplo Acyrthosiphon onobrychis, Adelges laricis, Áfidoula nasturtii, Aphis fabae, Aphis forbesi, Aphis pomi, Aphis gossypii, Aphis grossulariae, Aphis schneideri, Aphis spiraeola, Aphis sambuci, Acyrthosiphon pisum, Aulacorthum solani, Bemisia argentifolii Brachycaudus cardui, Brachycaudus helichrysi, Brachycaudus persicae, Brachycaudus prunicola, Brevicoryne brassicae, Capitophorus homi, Cerosipha gossypii, Chaetosiphon fragaefolii, Cryptomyzus ribis, Dreyfusia nordmannianae, Dreyfusia piceae, Dysaphis radicola, Dysaulacorthum pseudosolani, Dysaphis plantaginea, Dysaphis piri, Empoasca fabae, Hyalopterus pruni, Hyperomyzus lactucae, Macrosiphum avenae, Macrosiphum euphorbiae, Macrosiphon rosae, Megoura viciae, Melanaphis pirarius,

Metopolophium dirhodum, Myzodes persicae, Myzus ascalonicus, Myzus cerasi, Myzus persicae, Myzus varians, Nasonovia ribis-nigri, Nilaparvata lugens, Pemphigus bursarius, Perkinsiella saccharicida, Phorodon hu-muli, Psylla mali, Psylla piri, Rhopalomyzus ascalonicus, Rhopalosiphum maidis, Rhopalosiphum padi, Rhopalosiphum insertum, Sappaphis mala, Sappaphis mali, Schizaphis graminum, Schizoneura lanuginosa, Sitobion avenae, Sogatella furcifera Trialeurodes vaporariorum, Toxoptera aurantiiand, y Viteus vitifolii;

termitas (Isóptera), por ejemplo Calotermes flavicollis, Leucotermes flavipes, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes lucifugus y Termes natalensis;

ortópteros (Ortóptera), por ejemplo Acheta domestica, Blatta orientalis, Blattella germanica, Forficula auricularia, Gril-lotalpa gryllotalpa, Locusta migratoria, Melanoplus bivittatus, Melanoplus femur-rubrum, Melanoplus mexicanus, Melanoplus sanguinipes, Melanoplus spretus, Nomadacris septemfasciata, Periplaneta americana, Schistocerca americana, Schistocerca peregrina, Stauronotus maroccanus y Tachicinaes asynamorus;

Aracnoidea, tal como arácnidos (Acarina), por ejemplo de las familias Argasidae, Ixodidae y Sarcoptidae, tal como Am-blyomma americanum, Amblyomma variegatum, Argas persicus, Boophilus annulatus, Boophilus decoloratus, Boophilus microplus, Dermacentor silvarum, Hyalomma truncatum, Ixodes ricinus, Ixodes rubicundus, Ornithodoros moubata, Otobius megnini, Dermanyssus gallinae, Psoroptes ovis, Rhipicephalus appendiculatus, Rhipicephalus evertsi, Sarcoptes scabiei, y Eriophyidae spp. tal como Aculus schlechtendali, Phyllocoptera oleivora y Eriophyes sheldoni, Tarsonemidae spp. tal como Phytomemus palidus y Poliphagotarsonemus latus; Ten-uipalpidae spp. tal como Brevipalpus phoenicis; Tetranychidae spp. tal como Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus kanzawai, Tetranychus pacificus, Tetranychus telarius y Tetranychus urticae, Panonychus ulmi, Panonychus citri, y oligonychus pratensis;

Sifonátera, por ejemplo Xenopsylla cheopsis, Ceratophyllus spp.

Los compuestos de la fórmula I se utilizan preferiblemente para controlar plagas de los órdenes Homóptera y Tisanóptera.

Los compuestos de la fórmula I o las composiciones pesticidas que los comprenden se pueden utilizar para proteger plantas en crecimiento y cultivos de ataque o infestación por plagas de animales, especialmente insectos o ácaros al poner en contacto las plantas/cultivos con una cantidad pesticidamente efectiva de compuestos de la fórmula I. El término “cultivo” se refiere a cultivos en crecimiento y cosechados.

La plaga de animal, especialmente los insectos, ácaros, de plantas y/o suelo o agua en los que se hace crecer la planta se pueden poner en contacto con los presentes compuestos I o composiciones que los contienen mediante cualquier método de aplicación conocido en la técnica. Como tal, “poner en contacto” incluye el contacto directo (aplicar los compuestos/composiciones directamente en la plaga animal, especialmente los insectos y/o ácaros, y/o planta - típicamente al follaje, tallo o raíces de la planta) y contacto indirecto (aplicar los compuestos/composiciones al locus de la plaga animal, especialmente los insectos y/o ácaros, y/o la planta).

Más aún, se pueden controlar las plagas de animales, especialmente insectos o ácaros al poner en contacto la plaga objetivo, su suministro de alimento o su locus con una cantidad pesticidamente efectiva de compuestos de la fórmula I. Como tal, la aplicación se puede llevar a cabo antes o después de la infección del locus por la plaga, de cultivos en crecimiento, o de cultivos cosechados.

“Locus” significa un hábitat, terreno de cultivo, planta, semilla, suelo, área, material o ambiente en los que una plaga o parásito se hacen crecer o pueden crecer.

Las cantidades efectivas adecuadas para uso en el método de la invención pueden variar del compuesto de fórmula particular I, plaga objetivo, método de aplicación, tiempo de aplicación, condiciones meteorológicas, hábitat de la plaga animal, especialmente hábitat de insectos, o ácaros, o similares. En general, para uso en el tratamiento plantas de cultivo, el índice de aplicación de los compuestos I y/o composiciones de acuerdo con esta invención puede estar en el rango de aproximadamente 0.1 g a aproximadamente 4000 g por hectárea, deseablemente de aproximadamente 25 g a aproximadamente 600 g por hectárea, más deseablemente de aproximadamente 50 g a aproximadamente 500 g por hectárea. Para uso en el tratamiento semillas, el índice típico de aplicación es de aproximadamente 1 g a aproximadamente 500 g por kilogramo de semillas, de forma deseada de aproximadamente 2 g a aproximadamente 300 g por kilogramo de semillas, de forma más deseada de aproximadamente 10 g a aproximadamente 200 g por kilogramo de semillas. Los índices de aplicación habituales en la protección de materiales son, por ejemplo, de aproximadamente 0.001 g a aproximadamente 2000 g, de forma deseada de aproximadamente 0.005 g a aproximadamente 1000 g, del compuesto activo por metro cúbico de material tratado.

Para uso de acuerdo con la presente invención, los compuestos I o las composiciones pesticidas que los comprenden se pueden convertir en las formulaciones habituales, por ejemplo soluciones, emulsiones, microemulsiones, suspensiones, concentrados flotables, pulverizados, polvos, pastas y gránulos. La forma de uso depende del propósito particular; en cualquier caso, se debe garantizar una distribución fina y uniforme del compuesto de acuerdo con la invención.

La composición pesticida para combatir plagas de animales, especialmente insectos y/o ácaros contiene tal una cantidad de por lo menos un compuesto de la fórmula I o una sal agrícola útil de I y auxiliares que se utilizan de manera usual en la formulación de composición pesticida.

Las formulaciones se preparan en una forma conocida, por ejemplo al extender el ingrediente activo con disolventes y/o portadores, si se desea utilizando emulsionantes y dispersantes, también es posible utilizar otros disolventes orgánicos como disolventes auxiliares si se utiliza agua el diluyente. Los disolventes/auxiliares que son adecuados son esencialmente:

- agua, disolventes aromáticos (por ejemplo productos Solvesso®, xileno), aromáticos clorinados (por ejemplo clorobencenos), parafinas (por ejemplo fracciones de aceite mineral), alcoholes (por ejemplo metanol, butanol, pentanol, bencil alcohol), cetonas (por ejemplo ciclohexanona, gama- butirrolactona), aminas (por ejemplo etanolamina, dimetilformamida), pirrolidonas (por ejemplo N-metil pirrolidona o NOP), acetatos (por ejemplo glicol diacetato), glicoles, dimetilamidas de ácido graso, ácidos grasos y ésteres de ácido graso. En principio, también se pueden utilizar las mezclas de disolventes.

- portadores tales como minerales naturales tierras (por ejemplo caolines, arcillas, talco, tiza) y minerales sintéticos de tierra (por ejemplo sílice altamente dispersa, silicatos); emulsionantes tales como emulsionantes no iónicos y aniónicos (por ejemplo éteres de alcohol graso de polioxietileno, alquilsulfonatos y arilsulfonatos) y dispersantes tales como licores residuales de sulfito de lignina y metilcelulosa.

Los tensoactivos adecuados son sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo y amonio de ácido lignosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido fenosulfónico, ácido dibutilnaftalenosulfónico, alquilarilsulfonatos, sulfatos de alquilo, alquilsulfonatos, sulfatos de alcohol graso y ácidos grasos y sus sales de metal alcalino y metal alcalinotérreo, sales de glicol ác éter de alcohol graso sulfatado,

condensados de naftaleno sulfatado y derivados de naftaleno con formaldehído, condensados de naftaleno o de ácido naptalenosulfónico con fenol o formaldehído, éter de polioxietileno octilfenilo, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, éteres de alquilfenol poliglicol, éteres tributilfenil poliglicol, alcoholes de alquilaril poliéter, isotridecil alcohol, condensados de alcohol graso/óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, éteres de polioxietileno alquilo, polioxipropileno etoxilado, éter de lauril alcohol poliglicol acetal, ésteres de sorbitol, licores residuales de sulfito de lignina y metilcelulosa.

Las sustancias que son adecuadas para la preparación de soluciones directamente pulverizadas, emulsiones, pastas o las dispersiones en aceite son fracciones de aceite mineral de punto de ebullición de medio a alto, tal como queroseno o aceite diesel, adicionalmente aceites de alquitrán y aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados o sus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, cloroformo, tetracloruro de carbono, ciclohexanol, ciclohexanona, clorobenceno, isophorona, disolventes fuertemente polares, por ejemplo dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, N-metilpirrolidona y agua.

Se pueden preparar los polvos, materiales para dispersión y pulverizarlos al mezclar o moler concomitantemente las sustancias activas con un portador sólido.

Se pueden preparar los gránulos, por ejemplo gránulos recubiertos, gránulos compactos, gránulos impregnados y gránulos homogéneos, al unir los ingredientes activos a portadores sólidos. Ejemplos de portadores sólidos son tierras minerales tales como sílices, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, arcilla acicular, piedra caliza, cal, tiza, fuste, loess, arcilla, dolomita, tierra diatomácea, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos de tierra, fertilizantes, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos de origen vegetal, como la harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de nuez, polvos de celulosa y otros portadores sólidos.

Tales formulaciones o composiciones de la presente invención incluyen un compuesto de la fórmula I de esta invención (o combinaciones de los mismos) en mezcla con uno o más portadores sólidos o líquidos, inertes agronómicamente aceptables. Estas composiciones contienen una cantidad pesticidamente efectiva de dicho compuesto o compuestos, cuya cantidad puede variar dependiendo del compuesto particular, plaga objetivo, y método de uso.

En general, las formulaciones comprenden de 0.01 a 95% en peso, preferiblemente de 0.1 a 90% en peso, del ingrediente activo. Los ingredientes activos se emplean en una pureza de 90% a 100%, preferiblemente 95% a 100% (de acuerdo con el espectro de RMN).

Los siguientes son ejemplos de formulaciones.

1. Productos para dilución con agua. Para propósitos de tratamiento de semilla, tales productos se pueden aplicar a la semilla diluida o no diluida:

A Concentrados solubles (SL,LS)

10 partes en peso de un compuesto de acuerdo con la invención se disuelven en agua o en un disolvente soluble en agua. Como una alternativa, se agregan humectantes u otros auxiliares. El ingrediente activo se disuelve luego de dilución con agua.

B Concentrados dispersables (DC)

20 partes en peso de un compuesto de acuerdo con la invención se disuelven en ciclohexanona con adición de un dispersante, por ejemplo povidona. La dilución con agua da una dispersión.

C Concentrados emulsificables (EC)

15 partes en peso de un compuesto de acuerdo con la invención se disuelven en xileno con adición de dodecibencenosulfonato de calcio y aceite de ricino etoxilado (en cada caso 5% de resistencia).. La dilución con agua da una emulsión.

D Emulsiones (EW, EO; ES)

5 40 partes en peso de un compuesto de acuerdo con la invención se disuelven en xileno con adición de dodecibencenosulfonato de calcio y aceite de ricino etoxilado (en cada caso 5% de resistencia). Esta mezcla se introduce en agua por medio de un emulsificador (Ultraturrax) y se hace en una emulsión homogénea. La dilución con agua da una emulsión.

E Suspensiones (SC, OD, FS)

10 En un molino de balón agitado, 20 partes en peso de un compuesto de acuerdo con la invención se muelen con adición de dispersante, humectantes y agua o un disolvente orgánico para dar una suspensión de ingrediente activo fina. La dilución con agua da una suspensión estable del ingrediente activo.

F Gránulos dispersables en agua y gránulos solubles en agua (WG, SG,)

15 50 partes en peso de un compuesto de acuerdo con la invención se muelen finamente con adición de dispersantes y humectantes y se hacen en gránulos solubles o dispersables en agua por medio de aparatos técnicas (por ejemplo extrusión, torre de aspersión, lecho fluidizado). La dilución con agua da una dispersión estable o solución del ingrediente activo.

G Polvos dispersables en agua y polvos solubles en agua (WP, SP,SS, WS)

20 75 partes en peso de un compuesto de acuerdo con la invención se muelen en un molino de rotor- estartor con adición de dispersante, humectantes y gel de sílice. La dilución con agua da una dispersión estable o solución con el ingrediente activo.

H Formulación en Gel (GF) (solo para propósitos de tratamiento de semilla)

25 En un molino de balón agitado, 20 partes en peso de los compuestos activos se trituran con adición de 10 partes en peso de dispersantes, 1 parte en peso de humectantes de agentes de gelificación y 70 partes en peso de agua o de un disolvente orgánico para dar una suspensión de compuestos activos fina. La dilución con agua da una suspensión estable de los compuestos activos, mediante la cual se obtiene una formulación con 20% (p/p) del compuesto activo(s).

30 2. Productos para ser aplicados no diluidos. Para propósitos de tratamiento de semilla, tales productos se pueden aplicar a la semilla diluida:

I Polvos pulverizados (DP,DS)

35 5 partes en peso de un compuesto de acuerdo con la invención se muelen finamente y se mezclan íntimamente con 95% de caolín finamente dividido. Esto da un producto pulverizado.

J Gránulos (GR, FG, GG, MG)

0.5 partes en peso de un compuesto de acuerdo con la invención se muele finamente y se asocia con 95.5% de portadores. Los métodos actuales son extrusión, secado por aspersión o el lecho fluidizado. Esto da gránulos para ser aplicados no diluidos.

40 K soluciones ULV (UL)

10 partes en peso de un compuesto de acuerdo con la invención se disuelven en un disolvente orgánico, por ejemplo xileno. Esto da un producto a ser aplicado no diluido.

45 Se pueden utilizar los ingredientes activos como tales, en la forma de sus formulaciones o las formas de uso preparadas de las mismas, por ejemplo en la forma de soluciones directamente pulverizadas, polvos, suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones en aceite, pastas,

pulverizados, materiales para dispersión, o gránulos, por medio de pulverización, atomización, espolvoreo, dispersión o vertido. Las formas de uso dependen totalmente de los propósitos previstos, en cualquier caso, esta se destina a garantizar la distribución más fina posible

Se pueden preparar las formas de uso acuosas a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polveros rociables, dispersiones en aceite) al agregar agua. Para preparar emulsiones, pastas o dispersiones en aceite, las sustancias como tales o disueltas en un aceite o disolvente, se pueden homogenizar en agua por medio de humectante, fijador, dispersante o emulsionante. Alternativamente, es posible preparar concentrados compuestos de la sustancia activa, humectante, fijador, dispersante o emulsionante y, si es necesario, disolventes o aceites, y tales concentrados son adecuados para la dilución con agua.

Las concentraciones de los ingredientes activos en los productos listos para uso se pueden variar dentro de los rangos importantes. En general, ellos son de 0.0001 a 10%, preferiblemente 0.01 a 1%.

Los ingredientes activos también se pueden utilizar con éxito en el proceso de ultrabajo volumen (ULV), siendo posible aplicar las formulaciones que comprenden más del 95% en peso del ingrediente activo, o incluso el ingrediente activo, sin aditivos.

Se pueden agregar los varios tipos de aceites, humectantes, adyuvantes, herbicidas, fungicidas, pesticidas o bactericidas a los principios activos, si es apropiado sólo inmediatamente antes de uso (mezclado en tanque). Estos agentes usualmente se mezclan con los agentes de acuerdo con la invención en una relación en peso de 1:10 a 10:1.

Los compuestos de fórmula I son eficaces a través del contacto (a través del suelo, vidrio, pared, mosquitero, alfombra, partes de plantas o partes de animales), y la ingestión (cebo, o parte de la planta).

FORMULACIONES ESPECÍFICAS

Para su utilización contra las hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos, o cucarachas se utilizan preferiblemente los compuestos de fórmula I en una composición cebo.

El cebo puede ser una preparación líquida, sólida o semisólida (por ejemplo un gel). Los cebos sólidos se pueden formar en las distintas formas y modelos adecuados para la aplicación respectiva por ejemplo, gránulos, bloques, barras, discos. Los cebos líquidos se pueden cargar en varios dispositivos para asegurar la aplicación apropiada, por ejemplo, recipientes abiertos, dispositivos de aerosol, fuentes de goteo, o fuentes de evaporación. Los geles se pueden basar en matrices acuosas o aceitosas y se pueden formular para las necesidades particulares en términos de pegajosidad, retención de la humedad o características de envejecimiento.

El cebo empleado en la composición es un producto que es suficientemente atractivo para incitar a los insectos tales como las hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos etc. o cucarachas a comer. El atractivo se puede manipular mediante al utilizar estimulantes de alimentación o feromonas sexuales. Los estimulantes para alimentación se escogen, por ejemplo, pero no exclusivamente, de proteínas de origen animal y/o vegetal (harina de carne, pescado o sangre, partes de insectos, yema de huevo), de grasas y aceites de origen animal y/o de origen vegetal o mono-, oligo- o poliorganoscáridos, especialmente de sacarosa, lactosa, fructosa, dextrosa, glucosa, almidón, pectina o aún melaza o miel. Las partes frescas o en descomposición de frutas, cultivos, plantas, animales, insectos o partes específicas de los mismos también pueden servir como un estimulante de alimentación. Las feromonas sexuales se conocen por ser más específicas a los insectos. Las feromonas específicas, se describen en la literatura y se conocen por aquellos expertos en la técnica.

Las formulaciones de compuestos de fórmula I en forma de aerosoles (por ejemplo, envases para aerosol), aerosoles de aceite o aerosoles de bomba son altamente adecuados para el usuario no profesional para controlar las plagas tales como moscas, pulgas, garrapatas, mosquitos o cucarachas. Las recetas para aerosoles son preferiblemente hechas del compuesto activo, disolventes tales como

5 alcoholes inferiores (por ejemplo, metanol, etanol, propanol, butanol), cetonas (por ejemplo, acetona, metil etil cetona), hidrocarburos de parafina (por ejemplo, querosenos) con rangos de ebullición de aproximadamente 50 a 250° C, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, sulfóxido de dimetilo, hidrocarburos aromáticos tales como el tolueno, xileno, agua, adicionalmente auxiliares tales como

10 emulsificantes como monooleato de sorbitol, etoxilado oleico que tiene 3-7 moles de óxido de etileno, alcoholes etoxilados grasos, aceites perfumados tales como los aceites etéreos, ésteres de ácidos grasos medios con alcoholes inferiores, compuestos carbonilo aromáticos, si es apropiado estabilizadores, tales como benzoato de sodio, tensoactivos anfotéricos, epóxidos inferiores, ortoformato de trietilo y, si se requiere, propulsores como propano, butano, nitrógeno, aire comprimido, éter de dimetilo, dióxido de carbono, óxido nitroso, o mezclas de estos gases.

15 Las formulaciones de aceite en aerosol difieren de las recetas de aerosol en que no se utilizan propulsores.

Los compuestos de fórmula I y sus respectivas composiciones también se pueden utilizar en los mosquiteros y bobinas de fumigación, cartuchos de humo, placas de vaporizador o vaporizadores a largo plazo y también en los papeles para polillas, almohadillas para polillas u otros sistemas de

20 vaporizador independientes de calor.

Los métodos para controlar las enfermedades infecciosas transmitidas por insectos (por ejemplo la malaria, el dengue y la fiebre amarilla, filariasis linfática y leishmaniosis), con compuestos de fórmula I y sus respectivas composiciones también comprenden el tratamiento de las superficies de chozas y casas, pulverizado en el aire y la impregnación de cortinas, tiendas de campaña, artículos

25 para ropa, mosquiteros, trampa para la mosca tsetse o similares. Las composiciones insecticidas para aplicación a fibras, telas, tejidos de punto, no tejidos, materiales de malla o láminas y lonas preferiblemente comprenden una mezcla que incluye el insecticida, opcionalmente un repelente y por lo menos un aglutinante. Los repelentes adecuados por ejemplo son N,N-dietil-meta-toluamida (DEET), N,N-dietilfenilacetamida (DEPA), 1- (3-ciclohexan-1-il-carbonil) -2-metilpiperina, lactona ácido (2-hidroximetilciclohexil) acético, 2-etil-1,3-hexandiol, indalona, metilneodecan-amida (MNDA), un piretroide no utilizado para el control de insectos tal como {(+/-) -3-alil-2-metil-4-oxociclopent-2- (+) -enil- (+)- trans-crisantemato (Esbiothrin), un derivado de repelente o idénticos con extractos de plantas como el limoneno, eugenol, (+)-Eucamalol (1), (-)-1-epi-eucamalol crudo o extractos vegetales de plantas como Eucalyptus maculata, Vitex rotundifolia, Cymbopogan martinii,

30 Cymbopogan citratus (pasto limón), Cimopogan nardus (citronela). Los aglutinantes adecuados se seleccionan por ejemplo, de polímeros y copolímeros de ésteres de vinilo de ácidos alifáticos (tales como acetato de vinilo y versatato de vinilo), ésteres acrílicos y metacrílicos de alcoholes, tales como acrilato de butilo, 2 etilhexiacrilato, y acrilato de metilo, hidrocarburos mono-y di-etilénicamente insaturados, tales como el estireno, y dienos alifáticos, tales como butadieno.

40 La impregnación de cortinas y mosquiteros se hace principalmente por inmersión del material textil en emulsiones o dispersiones del insecticida o rociándolo en las redes.

TRATAMIENTO DE SEMILLA

Los compuestos de la fórmula I también son adecuados para el tratamiento de semillas. El tratamiento de semillas convencional incluye por ejemplo, concentrados flotables, soluciones, polvos

45 para tratamiento en seco, polvos dispersables en agua para tratamiento en suspensión, polvos solubles

en agua y emulsión. La aplicación a las semillas se lleva a cabo antes de sembrar, ya sea directamente en las semillas o después de haber pregerminado estas últimas.

Las formulaciones para tratamiento de semilla pueden comprender aglutinantes y opcionalmente colorantes.

- 5 Se pueden agregar los aglutinantes para mejorar la adhesión de los materiales activos en las semillas después de tratamiento. Los aglutinantes adecuados son tensoactivos de copolímeros de bloque EO/PO pero también polivinilalcoholes, povidonas, poliacrilatos, polimetacrilatos, polibutenos, poliisobutilenos, poliestireno, polietilenoaminas, polietilenoamidas, polietileneiminas (Lupasol®, Polimin®), poliéteres, poliuretanos, polivinilacetato, tilosa y copolímeros derivados de
- 10 estos polímeros. Ejemplo de un agente de gelificación es carragenina (Satiagel®).

- Opcionalmente, también se pueden incluir colorantes en la formulación. Colorantes o tintes adecuados para formulaciones de tratamiento de semilla son Rhodamin B, C.I. Pigmento Rojo 112, C.I. Disolvente Rojo 1, pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:1, pigmento azul 80, pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 13, pigmento rojo 112, pigmento rojo
- 15 48: 2, pigmento rojo 48:1, pigmento rojo 57:1, pigmento rojo 53:1, pigmento naranja 43, pigmento naranja 34, pigmento naranja 5, pigmento verde 36, pigmento verde 7, pigmento blanco 6, pigmento marrón 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 51, rojo ácido 52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo básico 23, rojo básico 10, rojo básico 108.

- Las formulaciones de tratamiento de semilla convencionales incluyen por ejemplo
- 20 concentrados flotables FS, soluciones LS, polvos para tratamiento seco DS, polvos dispersables en agua para tratamiento en suspensión WS, polvos solubles en agua SS y emulsión ES y EC. La aplicación a las semillas se lleva a cabo antes de sembrar, ya sea directamente en las semillas o después de haber pregerminado las últimas.

- En una realización preferida, se utiliza una formulación FS. Típicamente, una formulación FS
- 25 puede comprender 1-800 g/l de ingrediente activo, 1-200 g/l de Tensoactivo, 0 a 200 g/l agente anticongelante, 0 a 400 g/l de aglutinante, 0 a 15 g/l de un pigmento y hasta 1 litro de un disolvente, preferiblemente agua.

- Para propósitos de tratamiento de semilla, las formulaciones de tratamiento de semilla respectivas se pueden diluir 2-10 veces llevando a concentraciones en las preparaciones listas para uso
- 30 de 0.01 a 60% en peso del compuesto activo en peso, preferiblemente 0.1 a 40% en peso.

- Los índices de aplicación varía con los cultivos. En el tratamiento de semilla, los índices de aplicación de los compuestos de la fórmula I son generalmente de 0.1 g a 10 kg de los compuestos de la fórmula I por 100 kg de semillas, de forma deseada 0.25 kg de compuestos de la fórmula I por 100 kg de semillas. En general, índices de 1 g a 5 kg de compuestos de la fórmula I por 100 kg de
- 35 semillas, de forma más deseada de 1 g a 2.5 kg por 100 kg de semillas son adecuados. Para cultivos específicos tales como lechuga los índices pueden ser mayores.

- En el control de plagas, la aplicación del compuesto de la fórmula I o de la composición que lo comprende se lleva a cabo al pulverizar o espolvorear las semillas o el suelo (y por lo tanto las semillas) después de sembrar, en donde se prefiere tratar las semillas antes de sembrar.

- 40 Un objeto adicional de la invención es un método para tratar la semilla en el taladro de semilla con una formulación granular que contiene el ingrediente activo o una composición que lo comprende, con opcionalmente uno o más portadores agrícolamente aceptables sólidos o líquidos y/o opcionalmente con uno o más tensoactivos agrícolamente aceptables. Este método se emplea de manera ventajosa en semilleros de cereal, maíz, algodón y girasol.

Para los cereales y el maíz, los índices para los compuestos de la fórmula I están entre 50 y 1000 g/ha.

La invención también se relaciona con las semillas, y especialmente la semilla verdadera que comprende, esto es, recubierta con y/o que contiene, un compuesto de la fórmula I o una composición que lo comprende. El término “recubierta con y/o que contiene” generalmente significa que el ingrediente activo está en su mayor parte en la superficie del producto de propagación en el tiempo de aplicación, aunque una mayor o menor parte del ingrediente puede penetrar en el producto de propagación, dependiendo del método de aplicación. Cuando el dicho producto de propagación se (re)planta, este puede absorber el ingrediente activo.

La semilla comprende las mezclas de la invención en una cantidad de 0.1 g a 100 kg por 100 kg de semilla.

PATRONES DE MEZCLA

Las composiciones a ser utilizadas de acuerdo con esta invención también contienen otros ingredientes activos, por ejemplo otros pesticidas, insecticidas, herbicidas, fungicidas, otros pesticidas, o bactericidas, fertilizantes tales como nitrato de amonio, urea, potasio, y superfosfato, fitotóxicos y reguladores de crecimiento de plantas, aseguradores y nematocidas. Se pueden utilizar estos ingredientes adicionales secuencialmente o en combinación con las composiciones anteriormente descritas, si es apropiado agregar también solo inmediatamente antes de uso (mezcla en tanque). Por ejemplo, se pueden pulverizar las planta(s) con una composición de esta invención ya sea antes o después de ser tratada con otros ingrediente activos.

La siguiente lista de pesticidas junto con los cuales se pueden utilizar los compuestos de la fórmula I, se destina a ilustrar las posibles combinaciones, pero no a imponer ninguna limitación:

Organofosfatos: Acefato, Azinfos-metilo, Clorpirifos, Clorfenvinfos, Diazinón, Diclorvos, Dicrotofos, Dimetoato, Disulfotón, Etión, Fenitrotión, Fentión, Isoxatión, Malatión, Metamidofos, Metidatión, Me-thil-Paratión, Mevinfos, Monocrotofos, oxidometon-metilo, Paraoxon, Paratión, Fentoato, Fosalone, Fosmet, Fosfamidon, Forato, Foxim, Pirimifos-metilo, Profenofos, Protiofos, Sulprofos, Triazofos, Triclorfón;

Carbamatos: Alanicarb, Benfuracarb, Carbarilo, Carbosulfan, Fenoxicarb, Furatiocarb, Indoxacarb, Metiocarb, Metomilo, Oxamilo, Pirimicarb, Propoxur, Tiodicarb, Triazamato;

Piretroides: Bifentrina, Ciflutrina, Cipermetrina, Deltametrina, Esfenvalerato, Etofenprox, Fenpropatrina, Fenvalerato, Cihalotrina, Lambda-Cihalotrina, Permetrina, Silafluofén, Tau-Fluvalinato, Teflutrina, Tralometrina, Zeta-Cipermetrina;

Reguladores de crecimiento de artrópodos: a) inhibidores de síntesis de quitina: benzilureas: Clorfluazurón, Diflubenzurón, Flucicloxurón, Flufenoxurón, Hexaflumurón, Lufenurón, Novalurón, Teflubenzurón, Triflumurón; Buprofezina, Diofenolan, Hexitiazox, Etoxazol, Clofentazina; b) antagonistas de ecdisona: Halofenozida, Metoxifenozida, Tebufenozida; c) juvenoides: Piriproxifén, Metopreno, Fenoxicarb; d) inhibidores de biosíntesis de lípido: espiroclufen; Varios: Abamectina, Acequinocilo, Amitraz, Azadiractina, Bifenazato, Cartap, Clorfenapir, Clordimeform, Ciromazina, Diafenthiurón, Dinotofurano, Diofenolan, Emetectina, Endosulfan, Etiprol, Fenazaquin, Fipronilo, Formetanato, clorhidrato de Formetanato, Hidrametilnón, Imidacloprid, Indoxacarb, 4-{{(2Z)-2- ({{4- (trifluorometoxi) anilino}carbonil} hidrazono) -2-[3- (trifluorometil) -fenil]etil} benzonitrilo), Nitenpiram, Pimetrozina, Piridaben, Piridalilo, espinosad, espiroclufen, espiromesifén, azufre, Tebufenpirad, Tiametoxam, y Tiociclam.

Los fungicidas son aquellos seleccionados del grupo que consiste de

- acilalaninas tales como benalaxilo, metalaxilo, ofurace, oxadixilo,
- derivados de amina tales como aldimorf, dodina, dodemorf, fenpropimorf, fenpropidin, guazatina, iminoctadina, espiroxamin, tridemorf
- 5 • anilinopirimidinas tales como pirimetanilo, mepanipirim o cirodinilo,
- antibióticos tales como cicloheximid, griseofulvin, kasugamicina, natamicina, polioxin o estreptomycin,
- azoles tales como bitertanol, bromoconazol, ciproconazol, difenoconazol, dinitroconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquiconazol, flusilazol, hexaconazol,
- 10 imazalilo, metconazol, myclobutanilo, penconazol, propiconazol, procloraz, prothioconazol, tebuconazol, triadimefón, triadimenol, triflumizol, triticonazol, flutriafol,
- dicarboximidas tales como iprodión, miclozolin, procimidon, vinclozolin,
- ditiocarbamatos tales como ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, metiram, propineb, polycarbamato, tiram, ziram, zineb,
- 15 • compuestos heterocíclicos tales como anilazina, benomilo, boscalid, carbendazim, carboxin, oxicarboxin, ciazofamid, dazomet, ditianón, famoxadon, fenamidon, fenarimol, fuberidazol, flutolanilo, furametpir, isoprotiolano, mepronilo, nuarimol, probenazol, proquinazid, pirifenox, piroquilon, quinoxifén, siltiofam, tiabendazol, tifluzamid, tiofanato-metilo, tiadinilo, tricloclazol, triforina,
- 20 • fungicidas de cobre tales como mezcla de Bordeaux, acetato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre básico,
- derivados de nitrofenilo tales como binapacril, dinocap, dinobuton, nitroftalisopropilo
- fenilpirroles tales como fenpiclonilo o fludioxonilo,
- 25 • azufre,
- otros fungicidas tales como acibenzolar-S-metilo, bentiavalicarb, carpropamid, clorotalonilo, ciflufenamid, cimoxanilo, dazomet, diclomezina, diclocimet, dietofencarb, edifenfos, etaboxam, fenhexamid, fentin-acetato, fenoxanilo, ferimzona, fluazinam, fosetilo, fosetil-aluminio, iprovalicarb, hexaclorobenceno, metrafenon, pencicurón, propamocarb, ftalida, toloclofos-metilo, quintozone, zoxamid,
- 30 • estrobilurinas tales como azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobin o trifloxistrobina,
- derivados de ácido sulfónico tales como captan, captan, diclofluanid, folpet, tolilfluanid,
- 35 • cinemamidas y análogos tales como dimetomorf, flumetover o flumorf.

MÉTODOS DE APLICACIÓN

Se pueden controlar los insectos al poner en contacto el parásito/plaga objetivo, su suministro de alimento, hábitat, terreno de cultivo o su locus con una cantidad pesticidamente efectiva de compuestos de o composiciones de la fórmula I.

- 40 “Locus” significa un hábitat, terreno de cultivo, planta, semilla, suelo, área, material o ambiente en el cual una plaga o parásito se hacen crecer o pueden crecer.

- En general, “cantidad pesticidamente efectiva” significa la cantidad de ingrediente activo necesaria para alcanzar un efecto observable en el crecimiento, que incluye los efectos de necrosis, muerte, retardo, prevención, y remoción, destrucción, u otra forma de disminución de la ocurrencia y
- 45 actividad del organismo. La cantidad pesticidamente efectiva puede variar para los varios

compuestos/composiciones utilizadas en la invención. Una cantidad pesticidamente efectiva de las composiciones también variará de acuerdo con las condiciones prevalentes tales como efecto pesticida deseado y duración, clima, especies objetivo, locus, modo de aplicación, y similares.

Los compuestos de la fórmula I y sus composiciones se pueden utilizar

- 5 Los compuestos de fórmula I y sus composiciones se pueden utilizar para proteger los materiales de madera, tales como árboles, cercas de postes, durmientes, etc. y edificios como las casas, letrinas, fábricas, pero también materiales de construcción, muebles, cueros, fibras, artículos de vinilo, cables eléctricos y cables, etc. de las hormigas y/o termitas, y para el control de hormigas y termitas que hacen daño a los cultivos o humanos (por ejemplo, cuando las plagas invaden casas e instalaciones públicas). Los compuestos de fórmula I se aplican no sólo a la superficie del suelo circundante o en el suelo por debajo del suelo para con el fin de proteger los materiales de madera pero también se puede aplicar a los artículos pesados como hormigón en el suelo, puestos de alcoba, vigas, tableros contrachapados, muebles, etc., artículos de madera tales como tableros de partículas, tableros de media, etc. y artículos de vinilo, tales como cables eléctricos con recubrimiento, láminas de vinilo, material aislante de calor tal como las espumas de estireno, etc. En caso de aplicación contra hormigas que hacen daño a los cultivos o seres humanos, el controlador de hormigas de la presente invención se aplica a los cultivos o al suelo circundante, o se aplica directamente al nido de las hormigas o similares.

- 20 Los compuestos de la invención también se pueden aplicar de manera preventiva en los lugares en los que se espera la presencia de las plagas.

- 25 Los compuestos de fórmula I también se pueden utilizar para proteger las plantas que crecen de un ataque o infestación por plagas al poner en contacto la planta con una cantidad pesticidamente efectiva de los compuestos de fórmula I. Como tal, "poner en contacto" incluye contacto directo (aplicación de los compuestos/composiciones directamente sobre la plaga y/o vegetal - típicamente en el follaje, tallo o raíces de la planta) y contacto indirecto (la aplicación de los compuestos/composiciones al locus de la plaga y/o vegetal).

ÍNDICES DE APLICACIÓN

- 30 En el caso del tratamiento del suelo o de aplicación a la morada o nido de plagas, la cantidad de ingrediente activo varía de 0.0001 a 500 g por cada 100 m², preferiblemente 0.001 a 20 g por cada 100 m².

Los índices de aplicación habituales en la protección de los materiales son, por ejemplo, de 0.01 g hasta 1000 g de compuestos activos por m² de material tratado, deseablemente de 0.1 g a 50 g por m².

- 35 Las composiciones insecticidas para uso en la impregnación de materiales típicamente contiene entre 0.001 y 95% en peso, preferiblemente de 0.1 a 45% en peso, y más preferiblemente de 1 a 25% en peso de por lo menos un repelente y/o insecticida.

Para su utilización en composiciones de cebo, el contenido típico de ingrediente activo es de 0.001% en peso de 15% en peso, de forma deseada de 0.001% en peso a 5% en peso del compuesto activo.

- 40 Para su utilización en composiciones de pulverización, el contenido de ingrediente activo es 0.001 a 80% en peso, preferiblemente de 0.01 a 50% en peso y más preferiblemente de 0.01 a 15% en peso.

- 45 Para uso en el tratamiento de las plantas de cultivo, el índice de aplicación de los ingredientes activos de esta invención pueden estar en el rango de 0.1 g a 4000 g por hectárea, deseablemente de forma deseada de 25 g a 600 g por hectárea, de forma más deseada de 50 g a 500 g por hectárea.

En el tratamiento de las semillas, los índices de aplicación de la mezcla son por lo general de 0.1 g hasta 10 kg por cada 100 kg de semilla, preferiblemente de 1 g a 5 kg por cada 100 kg de semillas, en particular desde 1 g a 200 g por cada 100 kg de semilla.

La presente invención se ilustra ahora con mayor detalle en los siguientes ejemplos.

5

I. Ejemplos de síntesis

Ejemplo 1: N,N-Dimetil- 2-ciano3-difluorometoxifenilsulfonamida (Compuesto No. 1)

Ruta de Síntesis 1

1.1: 2-Metil -1-nitro-3- propilsulfanilbenceno:

- 400 g (2.63 mol) de 2-metil-3-nitroanilina, 655 g (4.35 mol) de disulfuro de dipropilo, 30 g (0.47 mol) de polvo de cobre se suspenden en 1000 ml de cloroformo y se calienta a 70 a 75° C. Luego, durante el curso de 70 min, se agregan en forma de gota 339 g (3.28 mol) de nitrito de n-butilo. La mezcla se agita a 75 a 80° C durante 4 h. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y luego se lava tres veces con 1000 ml de ácido clorhídrico concentrado, dos veces con 20% de solución de hidróxido de sodio acuoso resistente y una vez con solución de cloruro de sodio saturada. Después de secar sobre sulfato de magnesio, el disolvente se destila en vacío. El resultado es un aceite oscuro que se purifica mediante destilación por vacío (b.p. 127° C/1.2 mbar). Rendimiento: 267 g (48% de teoría) del producto deseado.

- ¹H RMN (en CDCl₃): δ= 1.05 ppm (t, 3H, alif. Me), 1.7 ppm (m, 2H, alif. CH₂), 2.9 ppm (t, 2H, S CH₂), 7.3 ppm (m, 1H, arom. H), 7.45 ppm (d, 1H, arom. H), 7.5 ppm (d, 1H, arom. H).

20

1.2: 2-Hidroxi-6- propilsulfanilbenzonitrilo:

- Se disuelven 30 g (0.14 mol) de 2-metil -1-nitro -3-propilsulfanilbenceno, 18.9 g (0.18 mol) de nitrito de n-butilo en 120 ml de dimetilformamida y se enfría a (-20)° C. luego una solución de t-butóxido de potasio en 120 ml de DMF se agrega en forma de gota durante el curso de 25 min. Después de que la mezcla de reacción se ha agitado a (-25)° C durante una hora, se agita en una mezcla de hielo y 150 ml de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se calienta a temperatura ambiente, y el sólido resultante se filtra con succión y se lava varias veces con agua y una vez con ciclohexano. El sólido se purifica al agitar con una poca cantidad de cloruro de metileno.

- Rendimiento: 12.4 g (46% de teoría) del producto deseado.

- ¹H RMN (en CDCl₃): δ= 1.05 ppm (t, 3H, alif. Me), 1.7 ppm (m, 2H, alif. CH₂), 3.0 ppm (t, 2H, S CH₂), 6.8 ppm (d, 1H, arom. H), 6.9 ppm (d, 1H, arom. H), 7.35 ppm (m, 1H, arom. H).

30

1.3: 2-Difluorometoxi -6-propilsulfanilbenzonitrilo

- Se disuelven 10.8 g (56 mmol) de 2-hidroxi- 6-propilsulfanilbenzonitrilo en 120 ml de dimetilformamida, y se agregan 15.5 g (0.11 mol) de carbonato de potasio anhidro. Luego, a temperatura ambiente, 8.2 g de bromodifluorometano se pasan en, y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 5 horas. Luego se agregan 15.5 g (0.11 mol) de carbonato de potasio anhidro y 7.2 g de bromodifluorometano, y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se trabaja al verter en agua y extraer dos veces con éter de metil terc -butilo. La fase orgánica se separa, se lava varias veces con agua y se concentra. El sólido se ha secado en vacío a 50° C. Rendimiento: 12.3 g de un residuo aceitoso.

40

Ruta de Síntesis 2

1.5: 2-Fluoro-6-metoxibenzonitrilo (análogo a WO 99/14187):

Se disuelven 640.5 g (4.6 mol) de difluorobenzonitrilo en 3.5 l de metanol y luego se enfría a 0-5° C. Se agregan 828.8 g de 30% de solución de metóxido de sodio resistente en forma de gota en este rango de temperatura, y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante la noche.

Luego la mezcla de reacción se agrega a 20 l de agua y el precipitado se filtra con succión y se lava dos veces con agua y dos veces con heptano. El sólido se seca en vacío a 50° C.

Rendimiento: 740 g (99% de teoría) de un sólido blanco con una pureza de >95% de acuerdo con GC.

- 5 ¹H RMN (en CDCl₃): δ = 3.95 ppm (s, 3H, O-CH₃), 6.85 ppm (m, 2H, arom. H), 7.5 ppm (q, 1 H, arom. H).

1.6: 2-Fluoro-6- hidroxibenzonitrilo (análogo a WO 99/14187):

- 151 g (1 mol) de 2-fluoro-6- metoxibenzonitrilo y 346.5 g (3 mol) de clorhidrato de piridinio se introducen en un matraz de 2 l y luego se calienta lentamente a 190° C bajo una atmósfera de gas protectora y luego se agita a esta temperatura durante 5 h. La mezcla se enfría al agitar lentamente a temperatura ambiente durante la noche. Luego se agregan 1000 ml de agua, y la mezcla se calienta a 80° C. Después de agregar 1000 ml de éter de metil terc- butilo, las fases se separan y la fase acuosa se extrae de nuevo dos veces con 500 ml de éter de metil terc -butilo. Las fases de éter de metil terc -butilo combinadas se lavan una vez con 800 ml de 10% de solución de hidróxido de sodio acuoso resistente y una vez con 400 ml de agua. Las dos fases acuosas se combinan, se ajustan a pH 2 con ácido clorhídrico concentrado y se lavan tres veces con 500 ml de cloruro de metileno. Luego, las fases orgánicas combinadas se lavan una vez con 10% de ácido clorhídrico resistente. La fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio. Finalmente, el disolvente se destila en vacío.

- 20 Rendimiento: 120 g (87% de teoría) del producto deseado de pureza >99% de acuerdo con GC.

¹H RMN (en D₆ dimetilsulfóxido): δ = 6.85 ppm (m, 2H, arom. H), 7.55 ppm (q, 1H, arom. H), 11.7 ppm (s, 1H, OH).

1.7: 2-Difluorometoxi -6-fluorobenzonitrilo:

- Se introducen 150 g (1.1 mol) de 2-fluoro-6-hidroxibenzonitrilo en 2000 ml de éter de etilenglicol dimetilo. Luego, se agregan 262.8 g (3.3 mol) de NaOH concentrado en forma de gota. La mezcla de reacción se calienta a 65° C y se pasan 95 g (1.1 mol) de clorodifluorometano. La mezcla se agita a 65° C durante una hora y a temperatura ambiente durante la noche. Luego, la mezcla de reacción se agita en 3 l de agua, seguido por extracción repetida de tres veces con un total de 800 ml de éter de metil terc -butilo. Las fases orgánicas combinadas se lavan dos veces con 500 ml de agua, una vez con 250 ml de solución de cloruro de sodio y se seca sobre sulfato de sodio. Finalmente, el disolvente se destila en vacío.

Rendimiento: 211 g (99% de teoría) del producto deseado con una pureza de 97% de acuerdo con GC.

- 35 ¹H RMN (en CDCl₃): δ = 6.5-6.9 ppm (t, 1H, OCF₂H), 7.15 ppm (m, 2H, arom. H), 7.65 ppm (m, 1H, arom. H).

1.8: 2-Difluorometoxi -6-propilsulfanilbenzonitrilo

- Se introducen 180 g (0.96 mol) 2-difluorometoxi-6-fluorobenzonitrilo en 1.5 l de dimetilformamida a temperatura ambiente. Se agregan 73.2 g (0.96 mol) de propanotiol en forma de gota y, después de enfriar a 0° C, se agregan 70 g (1.25 mol) de glóbulos de hidróxido de potasio, disueltos en 600 ml de agua, en forma de gota a 0° C. La mezcla se agita durante una hora y luego se calienta a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita en 3.5 l de agua hielo y se extrae tres veces con 500 ml de éter de metil terc -butilo. Las fases orgánicas combinadas se lavan dos veces con 500 ml de ácido clorhídrico 1 N y se seca sobre sulfato de sodio. Luego, el disolvente se destila en vacío. El aceite obtenido se destila en vacío (b.p.: 180-185° C/0.5 mbar). Rendimiento: 76% de teoría.

^1H RMN (en CDCl_3): δ = 1.1 ppm (t, 3H, CH_3), 1.75 ppm (m, 2H, CH_2 CH_3), 3.0 ppm (t, 2H, SCH_2), 6.5-6.85 ppm (t, 1H, OCF_2H), 7.05 ppm (d, 1H, arom. H), 7.2 ppm (d, 1H, arom. H), 7.5 ppm (t, 1H, arom. H).

1.9: Cloruro de 2-Ciano-3- difluorometoxifenilsulfonilo

5 Una mezcla de 100 ml de clorobenceno y 20 ml de agua se enfría a 10°C y se presatura con cloro gaseoso. Una solución de 20 g (0.08 mol) de 2-difluorometoxi-6-propilsulfanilbenzonitrilo en 200 ml de clorobenceno se agrega en forma de gota mientras que se para el cloro a través de la solución. Después de 2 horas de agitación la conversión se completa. La mezcla se enfría a $0-5^\circ\text{C}$, se seca sobre sulfato de sodio y se evapora. El residuo aceitoso (27.8 g) contiene subproductos formados a partir de clorobenceno pero se utiliza sin purificación adicional para la siguiente etapa. Si es necesario, el cloruro de sulfonilo se puede purificar mediante cromatografía de columna utilizando ciclohexano y tolueno como eluyentes. ^1H RMN (en CDCl_3): δ [ppm] = 6.80 (t, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.89 (t, 1H), 8.10 (d, 1H).

1.10. N,N-Dimetil-2- ciano-3- difluorometoxifenilsulfonamida

15 A una solución de 0.65 g (2.4 mmol) de cloruro de 2-ciano-3- difluorometoxifenilsulfonilo en 20 ml de tetrahidrofurano, una solución de 274 mg (2.4 mmol) de dimetilamina y 510 mg de carbonato de sodio en 15 ml de agua se agrega a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 minutos antes se agrega agua. La fase acuosa se acidifica a $\text{pH} = 1$ utilizando ácido clorhídrico (10% de resistencia en peso, solución acuosa). La fase acuosa luego se extrae tres veces con diclorometano. Los extractos orgánicos combinados se secan sobre sulfato de sodio y se filtran. El filtrado se concentra en vacío y el residuo resultante se precipita con éter de metil terc- butilo. Rendimiento: 0.53 g (79% de teoría) del compuesto del título que tiene un punto de fusión de $100-102^\circ\text{C}$.

Ejemplo 2: N,N-Dimetil -2-ciano-3-metoxifenilsulfonamida (Compuesto No. 2)

25 2.1: 2-Amino-6- metoxibenzonitrilo

Se prepara una solución de 70 g (0.5 mol) de 2-amino -6-fluorobenzonitrilo (preparada, por ejemplo de acuerdo con la patente estadounidense 4,504,660) en 250 ml de N,N-dimetilformamida, y una solución de 30.6 g (0.55 mol) de metóxido de sodio en 70 ml de metanol se agrega en forma de gota a temperatura ambiente mientras que se agita. La mezcla luego se somete a reflujo durante 5 horas con agitación. La finalización de la reacción se monitorea por TLC. Se agregan unos 25 g adicionales de metóxido de sodio en 35 ml de metanol y la mezcla de reacción se somete a reflujo durante unas 4 horas mientras la agitación. La mezcla de reacción se concentra bajo presión reducida. El residuo resultante se precipita con agua, se filtra con succión y los sólidos obtenidos se disuelven en acetato de etilo. La solución resultante se concentra en vacío. El residuo obtenido se precipita con éter de petróleo y se filtra con succión. Rendimiento: 48 g (63% de teoría) de un sólido marrón que tiene un punto de fusión de $143-146^\circ\text{C}$.

2.2: Cloruro de 2-Ciano -3-metoxifenilsulfonil

10 g de ácido clorhídrico concentrado se agregan lentamente a una solución de 4.0 g (27 mmol) de 2-amino-6- metoxibenzonitrilo en 32 ml de ácido acético glacial a temperatura ambiente mientras la agitación. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 10 minutos. Luego, se agrega una solución de 1.9 g (27.3 mmol) de nitrito de sodio en 5 ml de agua a $5-10^\circ\text{C}$ y la mezcla de reacción se agita a 0°C durante 1 hora para obtener la sal de diazonio. En un matraz separador, una solución saturada de dióxido de azufre en 68 ml de ácido acético glacial se prepara a temperatura ambiente y se agrega una solución de 1.7 g de cloruro de cobre (II) en 4 ml de agua. La mezcla de reacción de la sal de diazonio que se ha preparado de antemano luego se agrega lentamente a la

solución de la sal de cobre. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante unas 2.5 horas adicionales. La mezcla de reacción luego se vierte en agua enfriada con hielo. La capa acuosa se extrae tres veces con diclorometano. Los extractos orgánicos combinados se secan sobre un agente de secado y se filtra con succión. El filtrado se concentra en vacío. Rendimiento: 5.3 g (85% de teoría)

5 del compuesto del título que tiene un punto de fusión de 96-99° C.

2.3: N,N-Dimetil-2-ciano-3-metoxifenilsulfonamida

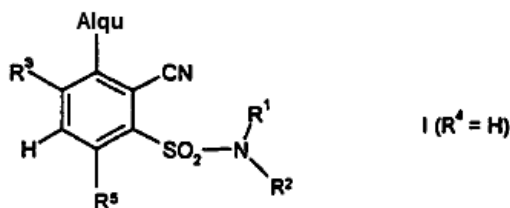
Se agrega una solución de 1.25 g (5.4 mmol) de cloruro de 2-ciano- 3-metoxifenilsulfonilo en 30 ml de tetrahidrofurano a una solución de 960 mg (12 mmol) de una solución acuosa de metilamina (40% en peso) en 20 ml de tetrahidrofurano a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos antes se agrega agua. La fase acuosa se acidifica a pH = 3 utilizando ácido clorhídrico (10% de resistencia en peso, solución acuosa). La fase acuosa luego se extrae tres veces con diclorometano. Los extractos orgánicos combinados se secan sobre sulfato de sodio y se filtran. El filtrado se concentra en vacío y el residuo resultante se precipita con éter de metil terc -butilo. Rendimiento: 0.28 g (23% de teoría) del compuesto del título que tiene un punto de fusión

10

15 de 121-128° C.

Los compuestos no. 3 a 9 listados en la siguiente tabla 1 se preparan de forma análoga.

Tabla 1:



Ejemplo	R ¹	R ²	Alqu	R ³	R ⁵	p.f. [°] C]*/ ¹ H- RMN** LC/MS***
No. 3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₃	H	H	77-83
No. 4	CH ₂ CH=C H ₂	CH ₂ CH=CH ₂	OCH ₃	H	H	60-73
No. 5	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	Br	H	75-80
No. 6	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	NO ₂	Aceite
No. 7	CH ₃	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H	H	Aceite
No. 8	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	NH ₂	Aceite
No. 9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCHF ₂	H	H	Aceite
No. 10	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	H	H	86-94
No. 11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	H	Aceite
No. 12	CH ₃	CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	H	H	Aceite
No. 13	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CHClC H ₂ Cl	H	H	Aceite

Ejemplo	R ¹	R ²	Alqu	R ³	R ⁵	p.f. [°] C]*/ ¹ H- RMN** LC/MS***
No. 14	CH ₃	CH ₃	OCF ₂ -Cl	H	H	83-85
No. 15	CH ₃	CH ₃	OCF ₃	H	H	95-98
No. 16	CH ₃	C ₂ H ₅	OCF ₃	H	H	Aceite
No. 17	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCF ₃	H	H	Aceite
No. 18	CH ₃	C ₂ H ₅	OCF ₂ Cl	H	H	Aceite
No. 19	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCF ₂ Cl	H	H	Aceite
No. 20	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	89-93
No. 21	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	C ₂ H ₅	138-140
No. 22	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	CH ₃ OCO	134-138
No. 23	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	Cl	LC/MS***
No. 24	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	H	¹ H-RMN**
No. 25	CH ₃	C ₂ H ₅	OCF ₂ -CHFCl	H	H	¹ H-RMN
No. 26	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	F	123-125
No. 27	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	H	F	¹ H-RMN**
No. 28	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃	H	F	¹ H-RMN**
No. 29	CH ₃	CH ₂ C≡CH	OCH ₃	H	F	¹ H-RMN**
No. 30	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	¹ H-RMN**
No. 31	CH ₃	CH ₃	OCHF ₂	H	F	102-105
No. 32	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	Cl	Br	93-98
No. 33	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	F	H	¹ H-RMN**
*p.f. = punto de fusión **¹H-RMN ver tabla 2 **LC/MS ver tabla 2						

Tabla 2: ¹H-RMN o LC/MS

No. 23	LC/MS RT = 2,59 min, [M+H] ⁺ 275/277
No. 24	¹ H-RMN [CDCl ₃]: δ en ppm: 2.40 (3H, s), 2.90 (6H, s), 4.01 (3H, s) 7.55 (1H, d), 7.70 (1H,d)

No. 25	¹ H-RMN [CDCl ₃]: δ en ppm: 1.20 (3H, t), 2.94 (3H, s), 3.35 (2H, q), 6.43 (1H, m), 7.67 (1H, d), 7.80 (1H, t), 8.01 (1H, d)
No. 27	¹ H-RMN [CDCl ₃]: δ en ppm: 1.18 (3H, t), 2.95 (3H, s), 3.36 (2H, q), 3.99 (3H, s), 7.20 (1H, m), 7.42 (1H, t)
No. 28	¹ H-RMN [CDCl ₃]: δ en ppm: 1.05 (3H, d), 2.89 (3H, s), 3.99 (3H, s), 4.32 (1H, m), 7.15 (1H, m), 7.40 (1H, t)
No. 29	¹ H-RMN [CDCl ₃]: δ en ppm: 2.11 (1H, m), 3.02 (3H, s), 4.00 (3H, s), 4.20 (2H, s), 7.19 (1H, m), 7.41 (1H, t)
No. 30	¹ H-RMN [CDCl ₃]: δ en ppm: 2.85 (6H, s), 4.00 (3H, s), 4.06 (3H, s), 7.16 (1H, d), 7.72 (1H, d)
No. 33	¹ H-RMN [CDCl ₃]: δ en ppm: 2.90 (6H, s), 4.19 (3H, s), 7.41 (1H, t), 7.70 (1H, m)

II. Ejemplos de acción contra plagas

La acción de los compuestos de la fórmula I contra las plagas se demuestra por los siguientes experimentos.

Evaluación nematicida

- 5 Se preparan compuestos de prueba y se formulan en formulaciones acuosas utilizando acetona. Las formulaciones se prueban utilizando nemátodo de nudo de raíz (segundo estadio) y nemátodo del quiste de la soya (segundo estadio) como especie objetivo.

Procedimientos de prueba para nemátodo de nudo de raíz (*Meloidogyne incognita*):

- 10 Se hacen crecer plantas de tomate (var. Bonny Best) en el invernadero en recipientes de plástico (4 a 6 plantas por recipiente). Las plantas y el suelo (una mezcla 50:50 de arena y franco arenoso “Nuevo Egipto”) se infestan con *M. incognita* J2 (para establecer la colonia “en-casa”, *M. incognita* J2 de adquieren inicialmente de la Universidad de Auburn). Las plantas se mantienen podadas y se utilizan en una base “según sea necesario”. Las plantas de tomate se mantienen en el cilindro que contiene la solución hidropónica gaseada hasta que los nemátodos no están presentes en la solución (usualmente aproximadamente unos 60 días). Los cultivos se chequean diariamente al eluir un pequeño volumen (aproximadamente 20 ml) de la parte inferior de un embudo adherido al cilindro en un disco cristalizado pequeño y se observa utilizando un binocular de disección con alcance. Si es necesario para las pruebas, los nemátodos se limpian y concentran mediante el vertido de la solución de cultivo a través de un tamiz para la limpieza y un tamiz para concentrar. Los nemátodos luego se resuspenden en agua a una concentración de aproximadamente 20 a 50 nemátodos por 50 µl. Estos se cuentan al colocar 25 µl de la solución de nemátodo en un pozo de un pozo no utilizado de una placa de ensayo. El total luego se multiplica por 2 para un total final de nemátodos por 50 µl de solución. Para placas de microtítulo que contienen aproximadamente 1.0 mg del compuesto, se agrega acetona 80:20 a cada pozo y la solución se mezcla para obtener la concentración de compuesto deseada. La solución de nemátodo se agrega a cada placa. Las placas luego se sellan y luego se colocan en una incubadora a 27° C y 50 %(+/- 2%) de humedad relativa. Después de 72 horas, se lee la mortalidad de la población, por la cual la inmovilidad de los nemátodos se considera como mortalidad.

Procedimientos de prueba para los nemátodos del quiste de la soya (*Heterodera glycinae*):

- 30 El cultivo de nematodo de quiste la soya se mantiene en un invernadero y los huevos y larvas J2 en la soya se obtienen, para prueba al desalojar los quistes de soya de las raíces con un tamiz. Los quistes se rompen para liberar los huevos y los huevos se mantienen en agua. Los huevos eclosionan después de 5-7 días a 28° C. se agrega a las placas de microtítulo aproximadamente 150 mg del compuesto, acetona 80:20 a cada pozo y la solución se mezcla para obtener la concentración del

compuesto deseada. La solución de nemátodos se agrega a la placa. Las placas se sellan y se colocan en una incubadora a 27° C y 50% (+ / -2%) de humedad relativa. Después de 72 horas, se lee la mortalidad de la población, por lo cual la inmovilidad de los nemátodos se considera mortalidad.

Actividad contra los insectos y arácnidos

- 5 Gusano cogollero del Sur (*Spodoptera eridania*), larvas de segundo estadio

Los compuestos activos se formulan para probar la actividad contra insectos y arácnidos como una solución 10.000 ppm en una mezcla de 35% de acetona y agua, que se diluye con agua, si es necesario.

- 10 Una hoja de frijol lima Sieva expandida a 7-8 cm de longitud, se sumerge en la solución de prueba con agitación durante 3 segundos y se deja secar en una vitrina. La hoja luego se coloca en un plato Petri de 100 x 10 mm que contiene un papel de filtro húmedo en el fondo y diez orugas de segundo estadio. En 5 días, se hacen las observaciones de la mortalidad, reducción de la alimentación, o cualquier interferencia con la muda normal.

Áfido de la pera verde (*Myzus persicae*)

- 15 Los compuestos activos se formulan en 50:50 acetona: agua y 100 ppm de tensoactivo Kinetic®.

- 20 Las plantas de chile en la etapa par de 2ª hoja (variedad 'California Wonder') se infestan con aproximadamente 40 áfidos criados en el laboratorio al colocar secciones de hojas infestadas en la parte superior de las plantas de prueba. Las secciones de la hoja se remueven después de 24 horas. Las hojas de las plantas intactas se sumergen en soluciones de gradiente de los compuestos de prueba y se dejan secar. Las plantas de prueba se mantienen bajo luz fluorescente (fotoperiodo de 24 horas) en aproximadamente 25° C y 20-40% de humedad relativa. La mortalidad del áfido en las plantas tratadas, en relación a la mortalidad en las plantas de verificación, se determina después de 5 días.

- 25 En esta prueba, los compuestos No. 1, 2, 4, 5, 7, 9 y 10 a 300 ppm, muestran más del 85% de mortalidad en comparación con los controles no tratados.

Áfidos del algodón (*Aphis gossypii*)

Los compuestos activos se formulan en 50:50 acetona: agua y 100 ppm de tensoactivo Kinetic®.

- 30 Las plantas de algodón en la etapa de cotiledón (variedad 'Delta Pine', una planta por maceta) se infestan al colocar una hoja infestada grande de la colonia principal en la parte superior de cada uno de los cotiledones. Se deja a los áfidos transferirse a la planta anfitriona durante noche a la mañana, y se remueve la hoja que se utiliza para transferir los áfidos. Los cotiledones se sumergen en la solución de ensayo y se dejan secar. Después de 5 días, se hacen conteos de la mortalidad.

- 35 En esta prueba, los compuestos Nos. 1, 2, 4, 5, 7, 9, 10, 14 y 15 a 300 ppm, muestran más del 85% de mortalidad en comparación con los controles no tratados.

Áfidos de judías (*Aphis fabae*)

Los compuestos activos se formulan en 50:50 acetona: agua y 100 ppm de tensoactivo Kinetic®.

- 40 Plantas *Nasturtium* crecidas en la mezcla Metro en la etapa par de primera hoja (variedad 'Mixed Jewel') se infestan con aproximadamente el 20-30 áfidos criados en el laboratorio al colocar cortes de plantas infestadas en la parte superior de las plantas de prueba. Las plantas cortadas se remueven después de 24 horas. Cada planta se sumerge en la solución de prueba para proporcionar una cobertura completa del follaje, tallo, semilla que sobresale de la superficie y la superficie que rodea el cubo y se deja secar en la campana extractora de humo. Las plantas tratadas se mantienen en

aproximadamente 25° C con luz fluorescente continua. Se determina la mortalidad de los áfidos después de 3 días.

En esta prueba, los compuestos Nos. 1, 2, 4, 5, 7, 9, 14 y 15 a 300 ppm, muestra más del 85% de mortalidad en comparación con los controles no tratados.

5 Mosca blanca de hoja plateada (*Bemisia argentifolii*)

Los compuestos activos se formulan en 50:50 acetona: agua y 100 ppm de tensoactivo Kinetic®.

Plantas de algodón seleccionadas se hacen crecer al estado de cotiledones (una planta por maceta). Los cotiledones se sumergen en la solución de prueba para proporcionar una cobertura completa del follaje y se colocan en un lugar bien ventilado para secar. Cada maceta con plántulas tratadas se coloca en un recipiente de plástico y de se introducen 10 a 12 adultos de mosca blanca (aproximadamente 3-5 días de edad). Los insectos se recolectan utilizando un aspirador y un tubo de 0,6 cm, no tóxico Tygon ® (R-3603) conectado a una punta de pipeta de barrera. La punta, que contiene los insectos recolectados, luego se inserta suavemente en el suelo que contiene la planta tratada, permitiendo a los insectos que se arrastren hasta llegar al extremo de las hojas para alimentarse. Los recipientes se cubren con una tapa de tamizado reutilizable (150 micras de tamiz de malla poliéster PeCap Tetko Inc.). Las plantas de prueba se mantienen en la cámara de conservación a aproximadamente 25° C y 20-40% de humedad durante 3 días para evitar la exposición directa a la luz fluorescente (fotoperíodo de 24) para prevenir la captura de calor dentro del recipiente. La mortalidad se evalúa 3 días después del tratamiento de las plantas.

Ácaro rojo (*Tetranychus urticae*, cepa resistente a OP)

Los compuestos activos se formulan en 50:50 acetona: agua y 100 ppm de tensoactivo Kinetic®.

Las plantas de frijol lima Sieva (variedad 'Henderson') con hojas de primaria expandidas a 7-12 cm se infestan al colocar en cada pieza pequeña de una hoja infestada (con aproximadamente 100 ácaros) tomada de la colonia principal. Esto se hace en aproximadamente 2 horas antes del tratamiento para permitir a los ácaros pasar a la planta de prueba para poner sus huevos. La pieza de la hoja utilizada para transferir los ácaros se retira. Las plantas recién infestadas se sumergen en la solución de prueba y se dejan secar. Las plantas de prueba se mantienen bajo luz fluorescente (fotoperíodo de 24) en aproximadamente 25° C y 20-40% de humedad relativa. Después de 5 días, se remueve una hoja y se hacen conteos de la mortalidad.

Actividad contra las plagas no agrícolas

Mosquitos de la fiebre amarilla (*aedes aegypti*)

El compuesto de prueba (1% en volumen en acetona) se aplica a agua en platos de vidrio que contienen *aedes aegypti* de cuarto estadio. Los platos de prueba se mantienen en aproximadamente 25° C y se observan diariamente para la mortalidad. Cada prueba se replica en 3 platos de prueba.

Termitas subterráneas del este (*Reticulitermes flavipes*)

Los tratamientos con toxicidad (1,0% de compuesto de prueba p/p) se aplican a papeles filtro de 4,25 cm (diámetro) (VWR # 413, cualitativa) en solución de acetona. Los niveles de tratamiento (% de compuesto de prueba) se calculan sobre la base de un peso promedio por filtro de papel de 106,5 mg. Las soluciones de tratamiento e ajustan para proporcionar la cantidad de sustancia tóxica (mg) requeridos por papel en 213 ml de acetona (volumen requerid para la saturación de papel). La acetona se aplica sólo para controles no tratados. Los papeles tratados se ventilan para evaporar la acetona, se humedecen con 0,25 ml de agua, y se encierran en platos de Petri de 50x9 mm con tapas de ajuste hermético (agujero de 3-mm en el lado de cada plato para la entrada de termitas).

Se conducen los bioensayos de termitas en placas de Petri de 100x15 mm con 10 g de propagación de arena fina en una capa delgada sobre el fondo de cada plato. 2,5 g de arena adicionales se apilan contra el lado de cada plato. La arena se humedece con 2,8 ml de agua aplicada a la arena apilada. Se agrega el a los platos, según sea necesario a lo largo de los bioensayos para mantener alto contenido de humedad. Los bioensayos se realizan con un filtro tratado (dentro de la caja) y con 30 trabajadores de termitas por plato de prueba. Cada nivel de tratamiento se replica en 2 platos de prueba. Los platos de prueba se mantienen en aproximadamente 25° C y 85% de humedad durante 12 días para observar diariamente la mortalidad.

- 10 Tisanópteros de la Orquídea (*dichromotrips corbetti*) se obtienen *Dichromotrips corbetti* adultos utilizados para bioensayo de una colonia mantenida continuamente bajo condiciones de laboratorio. Para propósitos de prueba, el compuesto de prueba se diluye a una concentración de 500 ppm (compuesto en peso: vol diluyente) en una mezcla 1:1 de acetona: agua, más 0.01% de tensoactivo Kinetik.

- 15 La potencia de los tisanópteros de cada compuesto se evalúa mediante una técnica de inmersión floral. Placas de Petri de plástico se utilizan como arenas de prueba. Todos los pétalos de cada individuo, de las flores de orquídeas intactas se sumergen en una solución de tratamiento durante aproximadamente 3 segundos y se dejan secar durante 2 horas. Las flores tratadas se colocan en cajas de Petri individuales junto con 10- 15 tisanópteros adultos. Los platos Petri luego se cubren con tapas. Todos las arenas de prueba se mantienen bajo luz continua y una temperatura de aproximadamente 20 28° C durante la duración del ensayo. Después de 4 días, se cuenta el número de tisanópteros vivos en cada flor, y a lo largo de las paredes internas de cada placa de Petri. El nivel de mortalidad de tisanópteros se extrapola de los números de tisanópteros en pretratamiento

Tratamiento de semillas

- 25 Se evalúa el compuesto experimental no. 1 (N,N-Dimetil-2-ciano-3-difluorometoxi-fenilsulfonamida) para determinar su eficacia insecticida para el control de áfidos foliar cuando se aplica como tratamiento de semillas.

Preparación de compuesto

- 30 El compuesto experimental no. 1 se formula por la disolución de 10,5 mg de material técnico en 45 ml de acetona, luego agregar 255 ml 0,05% de Tween 20 acuoso (polioxietileno (20) monolaurato de sorbitán).

Tratamiento de semillas de algodón

- 35 Veinte y cinco semillas de algodón (variedad Sure-Grow 747) se colocan en un frasco de vidrio de 20 ml y 150 ml de la formulación del compuesto se pipetea en el costado del frasco justo por encima de las semillas. Los frascos se agitan durante 30 segundos girar rápidamente las semillas dentro del frasco para aplicar el compuesto a las semillas. Las semillas tratadas luego se secan al aire. Se crean controles blanco de disolvente para tratar semillas con una solución acuosa de 15% de acetona/0.05% de Tween 20.

Evaluación de la Eficacia del Insecticida

- 40 Veinticuatro semillas de algodón se plantan en mezcla para macetas Metro Mix en doce macetas de 7,6 cm cuadrados, 2 semillas por maceta. La selectividad de los cultivos se determina al comparar la emergencia de las plántulas y el registro de cualquier síntoma foliar y de brote.

Las plántulas se conservan a una planta por maceta. En la etapa de cotiledones se infestan 6 plantas por tratamiento con los áfidos del algodón (*Aphis gossypii*) por transferencia manual de cerca

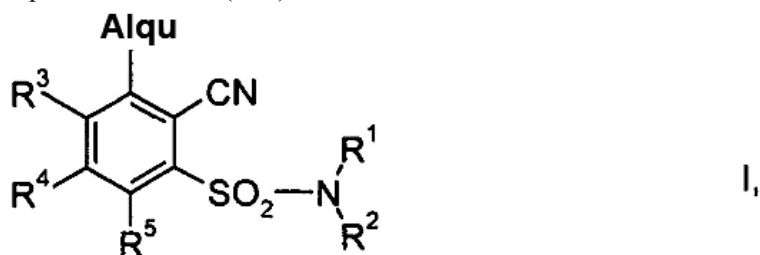
de de 25 áfidos a cada planta en una pieza de corte de tejido de hoja de una planta donante que se infesta de áfidos. Se registra el número exacto de áfidos transferidos a cada planta.

5 Cuatro días después de la infestación, se cuentan los áfidos vivos en cada planta. Se calcula los aumentos de la población de áfidos por cada planta al dividir la población de áfidos final por la población inicial. Luego se calcula el aumento de la población media de áfidos en los controles blanco de disolvente. Este incremento de la población media de áfidos se utiliza para determinar la población final esperada de áfidos esperados en cada planta tratada al multiplicar la población de áfidos inicial sobre la planta tratada mediante el aumento de la población media de áfidos de los controles blanco de disolvente.

10 El compuesto No. 1 muestra una reducción significativa de la población de áfidos

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I



donde

5

Alqu es alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄;

R¹ es alquilo C₁-C₆ o alqueno C₂-C₆;

R² es alquilo C₁-C₆, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, cicloalquilo C₃-C₈ o alcoxi C₁-C₄,

10

en donde los cinco radicales mencionados anteriormente pueden ser no sustituidos, parcialmente o completamente halogenados y/o pueden llevar uno,

15

dos o tres radicales seleccionados del grupo que consiste de hidroxilo, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquiltio C₁-C₄, alcocarbonilo C₁-C₄, ciano, amino, (alquilo C₁-C₄)amino, di- (alquilo C₁-C₄) amino, cicloalquilo C₃-C₈ y fenilo, es posible para el fenilo ser no sustituido, parcialmente o completamente halogenado y/o llevar uno, dos

20

o tres sustituyentes seleccionados del grupo que consiste de alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ y haloalcoxi C₁-C₄; y R³, R⁴ y R⁵ son independientemente uno del otro seleccionados del grupo que consiste de hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₈, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, haloalquiltio C₁-C₄, alqueno C₂-C₆, alquino C₂-C₆, alcocarbonilo C₁-C₄, amino, (alquilo C₁-C₄)amino, di- (alquilo C₁-C₄)amino, aminocarbonilo, (alquilo C₁-C₄)aminocarbonilo y di- (alquilo C₁-C₄)amino-carbonilo;

y/o las sales agrícolamente útiles de los mismos.

25

2. Un compuesto 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida como se define en la reivindicación 1 en donde en la fórmula I Alqu es haloalcoxi C₁-C₄.

3. Un compuesto 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida como se reivindica en la reivindicación 1 en donde en la fórmula I R¹ es metilo o etilo.

30

4. Un compuesto 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida como se reivindica en la reivindicación 1 en donde en la fórmula I R² se selecciona del grupo que consiste de alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄ y alquino C₂-C₄.

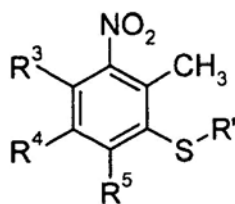
5. Un compuesto 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida como se reivindica en la reivindicación 1 en donde R² es metilo, etilo, 1-metiletilo, ciclopropilo, 2-metoxi-etilo, 2-metiltio-etilo o prop-2-in-1-ilo.

35

6. Un compuesto 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida como se reivindica en la reivindicación 1 donde en la fórmula I por lo menos uno de los radicales R³, R⁴ y R⁵ es diferente de hidrógeno.

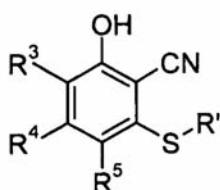
7. Un compuesto 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida como se reivindica en la reivindicación 1 donde R³ es halógeno.

8. Un compuesto 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida como se reivindica en la reivindicación 1 donde en la fórmula I los radicales R^3 , R^4 o R^5 representan hidrógeno.
9. Una composición agrícola que comprende tal una cantidad de por lo menos un compuesto 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I y/o por lo menos una sal agrícolamente útil de I como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y por lo menos un portador agronómicamente aceptable líquido y/o sólido inerte que tiene una acción pesticida y, si se desea, por lo menos un tensoactivo.
10. Un método para combatir plagas de animales que comprende poner en contacto las plagas de animales, su hábitat, terreno de cultivo, suministro de alimento, planta, semilla, suelo, área, material o ambiente en el que las plagas de animales crecen o pueden crecer, o los materiales, plantas, semillas, suelos, superficies o espacios a ser protegidos de ataque de animales o infestación con una cantidad pesticidamente efectiva de por lo menos un compuesto 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y/o por lo menos una sal agrícolamente aceptable del mismo.
11. Un método como se define en la reivindicación 10 donde la plaga animal es del orden Homóptera.
12. Un método como se define en la reivindicación 10 donde la plaga animal es del orden Tisanóptera.
13. Un método para proteger cultivos del ataque o infestación por plagas de animales que comprende poner en contacto un cultivo con una cantidad pesticidamente efectiva de por lo menos un compuesto 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula general I y/o por lo menos una sal del mismo como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
14. Un proceso para la preparación del compuesto 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula (I) como se define en la reivindicación 1 que comprende,
la etapa de hacer reaccionar 2-metil-3-nitro-feniltioéteres de la fórmula VI



VI,

donde R' es alquilo C_1-C_6 o bencilo y R^3 , R^4 y R^5 son como se define en la reivindicación 1, con un nitrito orgánico $R-ONO$, en donde R es alquilo, en la presencia de una base, que produce un compuesto 2-cianofenol de la fórmula (VII)



VII

15. Un método para la protección de semillas de insectos del suelo y de las raíces y brotes de plántulas del suelo e insectos foliares que comprenden poner en contacto las semillas antes de sembrar y/o después de pregerminación con un compuesto 2-ciano-3-(halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula general I de las reivindicaciones 1-8 o sus sales, o con una composición agrícola de la reivindicación 9, respectivamente en cantidades pesticidamente efectivas.
16. El método de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 15, en donde el compuesto de la fórmula I se aplica en una cantidad de 0.1 g a 10 kg por 100 kg de semillas.
17. Un método de acuerdo con la reivindicación 15 o reivindicación 16, en donde se protegen las raíces y brotes de las plantas.
18. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en donde se protegen los brotes de la planta resultantes de áfidos.
19. El uso de los compuestos de 2-ciano-3- (halo) alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o sus sales o una composición agrícola de reivindicación 9 para la protección de semillas de plagas del suelo y la protección de las raíces y brotes de plantas resultantes de plagas del suelo o plagas foliares.
20. El uso de los compuestos de 2-ciano-3- (halo) alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I o sus sales como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la protección de los brotes de plantas resultantes de áfidos
21. Semillas que comprenden el compuesto 2-ciano-3- (halo)alcoxi-bencenosulfonamida de la fórmula I o sus sales como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en una cantidad de 0.1 g a 10 kg por 100 kg de semilla.