

(19)

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 300 468**

(51) Int. Cl.:

A01N 43/40 (2006.01) **A01N 43/50** (2006.01)
A01N 43/824 (2006.01) **A01N 43/647** (2006.01)
A61K 31/455 (2006.01) **A61K 31/506** (2006.01)
C07D 213/78 (2006.01) **C07D 401/12** (2006.01)
C07D 413/12 (2006.01) **C07D 405/12** (2006.01)
C07D 417/12 (2006.01) **C07D 471/04** (2006.01)
C07D 521/00 (2006.01) **C07F 7/08** (2006.01)
C07D 409/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02762475 .8**(86) Fecha de presentación : **13.09.2002**(87) Número de publicación de la solicitud: **1432313**(87) Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2004**(54) Título: **Derivados de N-tio-nicotinamida y compuestos relacionados para su uso como pesticidas.**(30) Prioridad: **24.09.2001 DE 101 46 873**(73) Titular/es: **Merial Limited
3239 Satellite Blvd.
Duluth, Georgia 30096-4640, US**(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008(72) Inventor/es: **Beckmann, Marion;
Ort, Oswald;
Döller, Uwe;
Krautstrunk, Gerhard;
Schaper, Wolfgang;
Lümmen, Peter;
Jans, Daniela;
Hempel, Waltraud;
Waibel, Jutta, María y
Kühn, Barbara**(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008(74) Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Derivados de N-tio-nicotinamida y compuestos relacionados para su uso como pesticidas.

5 La invención se refiere a derivados heterocíclicos amida e imina, a los procedimientos para su preparación, a las composiciones que lo comprenden y a su uso para controlar plagas animales, en particular artrópodos, tales como insectos y acáridos, y helmintos.

10 Debido al enorme daño causado por los insectos, por ejemplo alimentándose de plantas útiles, alimentos, madera y tejidos almacenados, o también mediante la transferencia de enfermedades al hombre, animales domésticos y plantas útiles, el uso de insecticidas o repelentes se mantiene indispensable. Los insecticidas son un componente importante en el control integrado de plagas, y su contribución decisiva respecto a la producción de las cosechas y a la continuidad de producción en todo el mundo.

15 Compuestos sustituidos carbocíclicos y heterocíclicos para utilizar como fungicidas son conocidos a partir de la patente U.S. Nº 6.028.101. La fórmula general de los compuestos descrita también incluye piridilamidas cuyo nitrógeno amida puede ser sustituido por diferentes grupos, entre otros alquilitio. Sin embargo, no hay una revelación concreta de tales compuestos.

20 La patente DE-A-36 00 288 describe el uso de amidas seleccionadas como antídotos para mejorar la compatibilidad de las plantas cultivadas con derivados sulfonilurea seleccionados activos como herbicidas. Las amidas utilizadas pueden ser entre otros derivados de ácido piridinacarboxílico los cuales son sustituidos en el nitrógeno amida por un grupo alquilitio. Sin embargo, no hay una revelación concreta de tales compuestos.

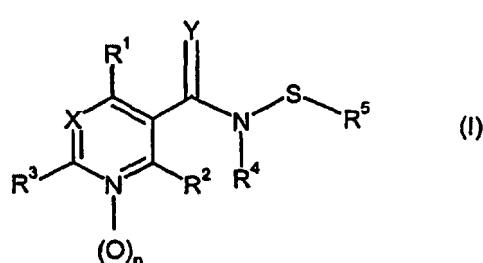
25 La patente EP-A-434.097 describe procedimiento para desarrollar materiales que contienen alumnos de plata para fotografía en color. Los materiales de revelado utilizados incluyen entre otros materiales de comprenden componentes derivados de derivados heterocíclicos imina. Sin embargo, no hay una revelación concreta de compuestos que contienen radicales piridil.

30 La patente EP-A 0 580 374 describe trifluorometilpiridineamidas para utilizar como pesticidas.

35 Sin embargo, debido a que las demandas ecológicas y económicas realizadas sobre los insecticidas mo nos se incrementan continuamente, por ejemplo respecto a la toxicidad, selectividad, tasas de aplicación, formación de residuos y fabricación favorable, y que pueden existir problemas adicionales, por ejemplo con la resistencia, existe una necesidad constante de desarrollar nuevos insecticidas que, al menos en algunas áreas, tengan ventajas sobre aquellos de la técnica anterior.

40 Se ha encontrado que compuestos de las fórmulas (I) y (II), si fuera apropiado también como sales, tienen un buen espectro de actividad contra pestes animales y al mismo tiempo buena compatibilidad con plantas y propiedades toxicológicas favorables respecto a mamíferos y animales acuáticos.

Por lo tanto, la presente invención proporciona amidas de la fórmula (I) y sales de la misma



donde los símbolos e índices son como se definen a continuación:

60 X es =CH- o =N-;

Y es =O o =S;

n es 0 o 1;

65 R¹ es (C₁-C₆)-alquil, (C₁-C₆)-haloalquil, -S(halógeno)₅ o halógeno, donde uno o dos grupos CH₂ puede ser reemplazado por -O- o -S- o -N(C₁-C₆)-alquil, con la condición de que los heteroátomos no sean adyacentes;

ES 2 300 468 T3

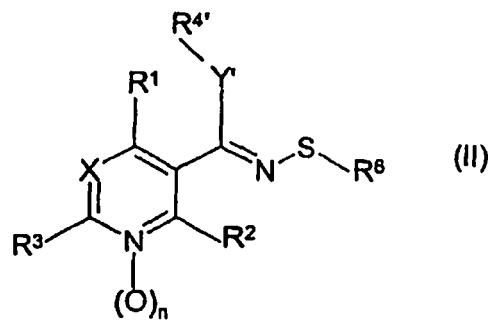
R^2, R^3 independientemente uno del otro son hidrógeno, (C_1-C_6) -alquil, (C_1-C_6) -haloalquil o halógeno, donde uno o dos grupos CH_2 pueden ser reemplazados por -O- o -S- o $-N(C_1-C_6)$ -alquil, con la condición de que los heteroátomos no sean adyacentes;

5 R^4 es hidrógeno, (C_1-C_{10}) -alquil, (C_3-C_{10}) -cicloalquil, (C_3-C_{10}) -alquenil, (C_3-C_{10}) -alquinil, (C_6-C_{14}) -aril, (C_3-C_{10}) -heterociclicl o (C_1-C_{10}) -alcanoil, donde los radicales mencionados pueden ser no sustituidos, o mono- o polisustituidos;

10 R^5 es hidrógeno, (C_1-C_{10}) -alquil, (C_3-C_{10}) -alquenil, (C_3-C_{10}) -alquinil, (C_3-C_8) -cicloalquil, (C_4-C_8) -cicloalquenil, (C_8-C_{10}) -cicloalquinil, aril o heterociclicl, donde los radicales mencionados pueden ser no sustituidos, o mono- o polisustituidos;

Excepto para los compuestos de la fórmula (I), en la cual X es =CH-, y R^5 es (C_1-C_{10}) -alquil no sustituido o sustituido.

15 La invención proporciona además derivados imina de la fórmula (II) y sales de la misma,



donde los símbolos e índices son como se define a continuación:

35 X es =CH- o =N-, -O-, -S-;

Y' es -O- o -S-;

n es 0 o 1;

40 R^1 es (C_1-C_6) -alquil, (C_1-C_6) -haloalquil, -S(halógeno)₅ o halógeno, donde uno o dos grupos CH_2 pueden ser reemplazados por -O- o -S- o $-N(C_1-C_6)$ -alquil, con la condición de que los heteroátomos no sean adyacentes;

45 R^2, R^3 independientemente uno del otro son hidrógenos, (C_1-C_6) -alquil, (C_1-C_6) -haloalquil o halógeno, donde uno o dos grupos CH_2 pueden ser reemplazados por O- o -S- o $-N(C_1-C_6)$ -alquil, con la condición de que los heteroátomos no sean adyacentes;

R^4' es hidrógeno, (C_1-C_{10}) -alquil, (C_3-C_{10}) -cicloalquil, (C_3-C_{10}) -alquenil, (C_3-C_{10}) -alquinil, (C_6-C_{14}) -aril o (C_3-C_{10}) -heterociclicl, donde los radicales mencionados pueden ser no sustituidos, o mono- o polisustituidos;

50 R^6 es hidrógeno, (C_1-C_{10}) -alquil, (C_2-C_{10}) -alquenil, (C_2-C_{10}) -alquinil, (C_3-C_8) -cicloalquil, (C_4-C_8) -cicloalquenil, (C_8-C_{10}) -cicloalquinil, aril o heterociclicl, donde los radicales mencionados pueden ser no sustituidos, o mono- o polisustituidos.

55 Los símbolos e índices de la fórmula (I) preferentemente tienen los siguientes significados:

X es preferentemente =CH-;

Y es preferentemente =O.

60 n es preferentemente 0.

R^1 es preferentemente SF_5 , (C_1-C_6) -haloalquil, en particular (C_1-C_6) -alquil que está mono o polisustituido con F y/o Cl, con particular preferencia SF_5 , CF_3 , CHF_2 o CF_2Cl , con muy particular preferencia CF_3 .

65 R^2, R^3 son preferentemente hidrógeno, halógeno, (C_1-C_6) -alquil, (C_1-C_6) -alcoxi, $NH(C_1-C_6)$ -alquil, $N(C_1-C_6)_2$ -alquil, con particular preferencia hidrógeno;

ES 2 300 468 T3

R⁴ es preferentemente hidrógeno, (C₁-C₆)-alquil o (C₁-C₆)-alquil que está mono o polisustituido con F y/o Cl, con particular preferencia hidrógeno o CH₃.

5 R⁵ es preferentemente (C₁-C₆)-alquil, (C₂-C₆)-alquenil, (C₃-C₆)-alquinil, (C₃-C₈)-cicloalquil, (C₆-C₁₄)-aril o heterociclicl que tienen un total de uno a tres átomos de nitrógeno, oxígeno y/o anillos azufre, donde los radicales mencionados pueden ser no sustituidos, o mono- o polisustituidos.

Se da particular preferencia a aquellos compuestos de la fórmula (I), donde los símbolos e índices son como se define a continuación:

10 X es preferentemente =CH-;

Y es preferentemente =O;

15 n es preferentemente 0;

R¹ es preferentemente -CF₃;

20 R² y R³ son preferentemente hidrógeno;

25 R⁵ es preferentemente (C₁-C₁₀)-alquil, (C₂-C₁₀)-alquenil, (C₂-C₁₀)-alquinil, (C₃-C₈)-cicloalquil, (C₄-C₈)-cicloalquenil, (C₈-C₁₀)-cicloalquinil, aril o heterociclicl, donde los radicales mencionados pueden ser no sustituidos, o mono- o polisustituidos.

30 25 Los símbolos e índices de la fórmula (II) son preferentemente como se definen a continuación:

X es preferentemente =CH-.

Y' es preferentemente -O-.

35 n es preferentemente 0.

R¹ es preferentemente SF₅, (C₁-C₆)-haloalquil, en particular (C₁-C₆)-alquil que es sustituido con F y/o Cl, con particular preferencia SF₅, CF₃, CHF₂ o CF₂Cl, con muy particular preferencia CF₃.

35 R² R³ son preferentemente hidrógeno, halógeno, (C₁-C₆)-alquil, (C₁-C₆)-alcoxi, NH(C₁-C₆)-alquil, N(C₁-C₆)₂-alquil, con particular preferencia hidrógeno;

40 R⁴ es preferentemente (C₁-C₆)-alquil o (C₁-C₁)-alquil que está mono o polisustituido con F y/o Cl, con particular preferencia (C₁-C₆)-alquil.

R⁶ es preferentemente (C₁-C₁₀)-alquil, (C₃-C₈)-cicloalquil, aril, benzil o heterociclicl, donde los radicales mencionados pueden ser no sustituidos, o mono- o polisustituidos.

45 45 Los sustituyentes de los radicales R⁴, R^{4'}, R⁵ y R⁶ son preferentemente grupos R⁷, como se definen a continuación:

R⁷ son R⁸ idénticos o diferentes, o dos radicales R⁷ juntos que con los átomos a los cuales están unidos forman un sistema de anillo de tres a ocho elementos que es no sustituido o sustituido por uno o más radicales R⁸ y que puede también contener heteroátomos adicionales, preferentemente O, N, S, SO y/o SO₂;

50 R⁸ es idénticos o diferentes R⁹, R¹⁰, -C(W)R⁹, -C(=NOR⁹)R⁹, -C(=NNR⁹)₂R⁹, -C(=W)OR⁹, -C(=W)NR⁹₂, -OC(=W)R⁹, -OC(=W)OR⁹, -NR⁹C(=W)R⁹, -N[C(=W)R⁹]₂, -NR⁹C(=W)OR⁹, -C(=W)NR⁹-NR⁹₂, -C(=W)NR⁹-NR⁹[C(=W)R⁹], -NR⁹-C(=W)NR⁹₂-NR⁹-NR⁹C(=W)R⁹, -NR⁹-N[C(=W)R⁹]₂, -N[(C=W)R⁹]-NR⁹₂, -NR⁹-N[(C=WR⁹)]-NR⁹[C(=W)NR⁹]₂, -NR⁹(C=NR⁹)R⁹, -NR⁹(C=NR⁹)NR⁹₂-O-NR⁹₂, -O-NR⁹(C=W)R⁹, -SO₂NR⁹₂, -NR⁹SO₂R⁹, -SO₂OR⁹, -OSO₂R⁹, -OR⁹, -NR⁹₂, -SR⁹, -SiR⁹₃, -PR⁹₂, -P(=W)R⁹₂, -SOR⁹, -SO₂R⁹, -PW₂R⁹₂, -PW₃R⁹₂ o dos radicales R⁸ juntos son (=W), (=N-R⁹), (=CR⁹), (=CHR⁹), o (=CH₂);

55 W es =O o =S;

60 R⁹ son idénticos o diferentes (C₁-C₆)-alquil, (C₂-C₆)-alquenil, (C₂-C₆)-alquinil, (C₃-C₈)-cicloalquil, (C₄-C₈)-cicloalquenil, (C₃-C₈)-cicloalquil-(C₁-C₄)-alquil, (C₄-C₈)-cicloalquenil-(C₁-C₄)-alquil, (C₃-C₈)-cicloalquil-(C₂-C₄)-alquenil, (C₄-C₈)-cicloalquenil-(C₂-C₄)-alquenil, (C₁-C₆)-alquenil-(C₃-C₈)-cicloalquil, (C₂-C₆)-alquenil-(C₃-C₈)-cicloalquil, (C₂-C₆)-alquenil-(C₃-C₈)-cicloalquil. (C₁-C₆)-alquil-(C₄-C₈)-cicloalquenil, (C₂-C₆)-alquenil-(C₄-C₈)-cicloalquenil, aril, heterociclicl; donde los radicales mencionados son no sustituidos o sustituidos por uno o más radicales R¹⁰ y dos radicales R⁹ juntos pueden formar un sistema de anillo;

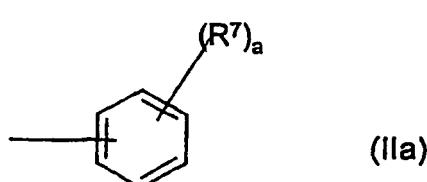
65 R¹⁰ son idénticos o diferentes halógeno, ciano, nitro, hidroxi, tio, amino, formil, (C₁-C₆)-alcanoilo, (C₁-C₆)-alcoxi, (C₃-C₆)-alqueniloxi, (C₃-C₆)-alquiniloxi, (C₁-C₆)-haloalquilo, (C₃-C₆)-haloalqueniloxi, (C₃-C₆)-haloalquinil-

ES 2 300 468 T3

loxi, (C_3-C_8)-cicloalcoxi, (C_4-C_8)-cicloalqueniloxi, (C_3-C_8)-halocicloalcoxi, (C_4-C_8)-halocicloalqueniloxi, (C_3-C_8)-cicloalquil-(C_1-C_4)-alcoxi, (C_4-C_8)-cicloalquenil-(C_1-C_4)-alcoxi, (C_3-C_8)-cicloalquil-(C_2-C_4)-alqueniloxi, (C_4-C_8)-cicloalquenil-(C_1-C_4)-alqueniloxi, (C_1-C_6)-alquil-(C_3-C_8)-cicloalcoxi, (C_2-C_6)-alquenil-(C_3-C_8)-cicloalcoxi, (C_2-C_6)-alquenil-(C_4-C_8)-cicloalqueniloxi, (C_1-C_4)-alcoxi-(C_1-C_6)-alcoxi, (C_1-C_4)-alcoxi-(C_3-C_6)-alqueniloxi, carbamoil, (C_1-C_6)-mono- o -dialquilcarbamoil, (C_1-C_6)-mono- o -dihaloalquilcarbamoil, (C_3-C_8)-mono- o -dicloalquilcarbamoil, (C_1-C_6)-alcoxicarbonil, (C_3-C_8)-cicloalcoxicarbonil, (C_1-C_6)-alcanoiloxy, (C_3-C_8)-cicloalcanoiloxy, (C_1-C_6)-haloalcoxicarbonil, (C_1-C_6)-haloalcanoiloxy, (C_1-C_6)-alcanoilamino, (C_1-C_6)-haloalcanoilamino, (C_2-C_6)-alkenoilamino, (C_3-C_8)-cicloalcanoilamino, (C_3-C_8)-cicloalquil-(C_1-C_4)-alcanoilamino, (C_1-C_6)-alquintio, (C_3-C_6)-alquiniltio, (C_1-C_6)-haloalquil-tio, (C_3-C_6)-haloalqueniltio, (C_3-C_8)-cicloalquintio, (C_4-C_8)-cicloalqueniltio, (C_3-C_8)-halocicloalktlo, (C_4-C_8)-halocicloalqueniltio, (C_3-C_8)-cicloalquil-(C_1-C_4)-alquintio, (C_4-C_8)-cicloalquil-(C_1-C_4)-alquintio, (C_3-C_8)-cicloalquil-(C_3-C_4)-alqueniltio, (C_4-C_8)-cicloalquenil-(C_3-C_4)-alqueniltio, (C_1-C_6)-alquil-(C_3-C_8)-cicloalquintio, (C_2-C_6)-alquenil-(C_3-C_8)-cicloalquintio, (C_2-C_6)-alquinil-(C_3-C_8)-cicloalquintio, (C_1-C_6)-alquilsulfinil, (C_3-C_6)-alquenilsulfinil, (C_3-C_8)-alquinilsulfinil, (C_1-C_6)-haloalquilsulfinil, (C_3-C_6)-haloalquenilsulfinil, (C_3-C_6)-haloalquinilsulfanyl, (C_3-C_8)-cicloalquilsulfinil, (C_4-C_8)-cicloalquenilsulfinil, (C_3-C_8)-halocicloalquenilsulfinil, (C_3-C_8)-cicloalquil-(C_1-C_4)-alquilsulfinil, (C_4-C_8)-cicloalquenil-(C_1-C_4)-alquilsulfinil, (C_3-C_8)-cicloalquil-(C_3-C_4)-alquenilsulfinil, (C_4-C_8)-cicloalquenil-(C_3-C_4)-alquenilsulfinil, (C_1-C_6)-alquil-(C_3-C_8)-cicloalquenilsulfinil, (C_2-C_6)-alquenil-(C_3-C_8)-cicloalquenilsulfinil, (C_2-C_6)-alquenil-(C_4-C_8)-cicloalquenilsulfinil, (C_1-C_6)-alquinsulfonil, (C_3-C_6)-alquenilsulfonil, (C_3-C_6)-alquinilsulfonil, (C_1-C_6)-haloalquenilsulfonil, (C_3-C_6)-haloalquenilsulfonil, (C_3-C_8)-cicloalquenilsulfonil, (C_4-C_8)-cicloalquenilsulfonil, (C_3-C_8)-halocicloalquenilsulfonil, (C_4-C_8)-cicloalquenil-(C_1-C_4)-alquilsulfonil, (C_3-C_8)-cicloalquenil-(C_3-C_4)-alquenilsulfonil, (C_4-C_8)-cicloalquenil-(C_3-C_4)-alquenilsulfonil, (C_1-C_6)-alquil-(C_3-C_8)-cicloalquenilsulfonil, (C_2-C_6)-alquenil-(C_3-C_8)-cicloalquenilsulfonil, (C_1-C_6)-alquilsulfonil, (C_3-C_6)-cicloalquenilsulfonil, (C_3-C_8)-cicloalquenilsulfonil, (C_4-C_8)-cicloalquenilsulfonil, (C_3-C_8)-halocicloalquenilsulfonil, (C_3-C_8)-cicloalquenil-(C_1-C_4)-alquilsulfonil, (C_4-C_8)-cicloalquenil-(C_3-C_4)-alquenilsulfonil, (C_1-C_6)-alquenil-(C_3-C_8)-cicloalquenilsulfonil, (C_2-C_6)-alquenil-(C_3-C_8)-cicloalquenilsulfonil, (C_1-C_6)-alquilsulfonil, (C_3-C_6)-cicloalquenilsulfonil, (C_3-C_8)-cicloalquenilsulfonil, (C_4-C_8)-cicloalquenilsulfonil, (C_1-C_6)-dialquilaminio, (C_1-C_6)-alquilmamino, (C_3-C_6)-alquenilamino, (C_3-C_6)-alquinilamino, (C_1-C_6)-haloalquilamino, (C_3-C_6)-haloalquenilamino, (C_3-C_6)-haloalquinilamino, (C_3-C_8)-cicloalquilmamino, (C_4-C_8)-cicloalquenilamino, (C_3-C_8)-halocicloalkamino, (C_4-C_8)-halocicloalquenilamino, (C_3-C_8)-cicloalquilmamino, (C_1-C_4)-alquilmamino, (C_4-C_8)-cicloalquenil-(C_1-C_4)-alquilmamino, (C_3-C_8)-cicloalquil-(C_3-C_4)-alquenilamino, (C_4-C_8)-cicloalquenil-(C_3-C_4)-alquenilamino, (C_1-C_6)-alquilmamino, (C_2-C_6)-alquenil-(C_3-C_6)-cicloalquilmamino, (C_1-C_6)-alquilmamino, (C_1-C_6)-alquilmamino, (C_2-C_6)-alquenil-(C_4-C_8)-cicloalquenilamino, (C_1-C_6)-alquilmamino, (C_2-C_6)-alquenil-(C_4-C_8)-cicloalquenilamino, (C_1-C_6)-alquilmamino, (C_2-C_6)-alquenil-(C_4-C_8)-cicloalquenilamino, (C_1-C_6)-alquilmamino, (C_1-C_6)-trialquilsilil, aril, ariloxi, arilto, arilsulfonil, arilsulfonil, arilamino, aril-(C_1-C_4)-alcoxi, aril-(C_3-C_4)-alqueniloxi, aril-(C_1-C_4)-alquintio, aril-(C_1-C_4)-alquilsulfonil, aril-(C_1-C_4)-alquilsulfonil, aril-(C_2-C_4)-alqueniltio, aril-(C_2-C_4)-alquenilsulfonil, aril-(C_2-C_4)-alquenilsulfonil, aril-(C_1-C_6)-dialquilsilil, diaril-(C_1-C_6)-alquilsilil, triarilsilil y heterociclicl de 5- o 6- elementos, donde la fracción cíclica de los últimos catorce radicales mencionados es no sustituida o sustituida por uno o más radicales del grupo consistente en halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxi, tio, (C_1-C_4)-alquil, (C_1-C_4)-haloalquil, (C_3-C_8)-cicloalquil, (C_1-C_4)-alcoxi, (C_1-C_4)-haloalcoxi, (C_1-C_4)-alquiltio, (C_1-C_4)-haloalquiltio, (C_1-C_4)-alquilmamino, (C_1-C_4)-haloalquilmamino y (C_1-C_4)-alcanoil; y, si R^9 es aril o heterociclicl, (C_1-C_4)-alquil o (C_1-C_4)-haloalquil.

40 R¹⁰ son preferentemente idénticos o diferentes halógeno, ciano, nitro, (C₁-C₆)-alcanoil, (C₁-C₆)-alcoxi, (C₁-C₆)-haloalquiloxi, (C₃-C₈)-cicloalcoxi, (C₃-C₈)-cicloalquil-(C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₆)-mono- o -dialquilcarbamoi, (C₁-C₆)-alcoxcarbonil, (C₁-C₆)-haloalcoxcarbonil, (C₁-C₆)-alquiltio, (C₁-C₆)-haloalquiltio, (C₃-C₈)-cicloalquiltio, (C₁-C₆)-alquilsulfinil, (C₁-C₆)-haloalquilsulfinil, (C₃-C₈)-cicloalquilsulfinil, (C₁-C₆)-alquilsulfonil, (C₁-C₆)-haloalquilsulfonil, (C₃-C₈)-cicloalquilsulfonil, (C₁-C₆)-dialquilamino, (C₁-C₆)-alquilamino, (C₃-C₈)-cicloalquilamino, (C₁-C₆)-Trialquil-silil, aril, ariloxi, ariltilio, aril-(C₁-C₄)-alquil, arilamino, aril-(C₁-C₄)-alcoxi, donde la fracción cíclica de los últimos seis radicales mencionados es no sustituida o sustituida por uno o más radicales del grupo consistente en halógeno, nitro, (C₁-C₄)-alquil, (C₁-C₄)-haloalquil, (C₁-C₄)-alcoxi y (C₁-C₄)-haloalcoxi; y, si R⁹ es aril o heterociclicl, (C₁-C₄)-alquil o (C₁-C₄)-haloalquil.

Entre los radicales R⁵, se da particular preferencia a los radicales fenil que son no sustituidos, o mono- o polisustituidos; en particular a aquellos de la fórmula (IIa).



donde los símbolos e índices son como se define a continuación:

⁶⁵ R⁷ tiene los significados dados con;

a es 0, 1, 2, 3 o 4, preferentemente 0, 1 o 2.

ES 2 300 468 T3

El término “halógeno” incluye flúor, cloro, bromo y iodo. Se prefieren cloro o flúor.

El término “S(halógeno)₅” incluye los grupo -SI₅, -SBr₅, -SCl₅ y en particular-SF₅.

- 5 El término “(C₁-C₆)-alquil” debe entenderse indicando un radical hidrocarburo no ramificado o ramificado que tiene de uno a seis átomos de carbono, tales como, por ejemplo, los radicales metil-, etil-, propil-, isopropil-, 1-butil-, 2-butil-, 2-metilpropil-, tert-butil-, 1-pentil, 2-metilbutil-, 1,1-dimetilpropil- o 1-hexil. De forma correspondiente, un radical alquil que tiene un rango mayor de átomos de carbono debe entenderse indicando un radical hidrocarburo no ramificado o ramificado que contiene un número de átomos de carbono que corresponde a un rango establecido. Por lo tanto, el término “(C₁-C₁₀)-alquil” incluye los radicales alquil antes mencionados y también, por ejemplo, los radicales heptil-, octil-, 2-ethylhexil-, nonil- o decil-.

“(C₁-C₆)-haloalquil” debe entenderse indicando un grupo alquil mencionado bajo la expresión “(C₁-C₆)-alquil” en el cual uno o más átomos de hidrógeno son reemplazados por el mismo número de átomos de halógeno idénticos o diferentes, preferentemente por cloro o flúor, tales como el trifluormetil-, el 1-fluoretil-, el 2,2,2-trifluoretil-, el clorometil-, fluormetil-, el difluormetil- y el grupo 1,1,2,2-tetrafluoretil.

- 15 20 “(C₁-C₆)-alcoxi” debe entenderse indicando un grupo alcoxi cuyo radical hidrocarburo tiene el significado dado bajo el término “(C₁-C₆)-alquil”. Los grupos alcoxi que tienen un rango mayor de átomos de carbono deben entenderse en consecuencia.

25 Los términos “alquenil” y “alquinil” con un rango de átomos de carbono establecido como el prefijo indica un radical hidrocarburo de cadena única o ramificada que tiene un número de átomos de carbono que corresponde con el rango establecido y que contiene al menos un enlace múltiple que puede ubicarse en cualquier posición del respectivo radical no saturado. “(C₂-C₄)-alquenil” por lo tanto indica, por ejemplo, el grupo vinil-, allil-, 2-metil-2-propenil- o 2-butienil-; “(C₂-C₆)-alquenil” indica los radicales antes mencionados y también, por ejemplo el grupo pentenil-, 2-metilpentenil- o hexenil. “(C₂-C₄)-alquinil” indica, por ejemplo, el grupo etinil-, propargil-, 2-metil-2-propinil- o 2-butinil. “(C₂-C₆)-alquinil” debe entenderse indicando los radicales antes mencionados y también, por ejemplo, el grupo 2-pentinil- o el 2-hexinil y “(C₂-C₁₀)-alquinil” debe entenderse indicando los radicales antes mencionados y también, por ejemplo, el grupo 2-octinil- o el 2-decinil.

30 “(C₃-C₈)-cicloalquil” indica radicales alquil monocíclicos, como los radicales ciclopropil-, ciclobutil-, ciclopentil-, ciclohexil-, cicloheptil- o ciclooctil- e indica radicales alquil bicíclicos, tales como el radical norbornil.

- 35 La expresión “(C₃-C₈)-cicloalquil-(C₁-C₄)-alquil” debe entenderse indicando, por ejemplo, el radical ciclopropilmetyl-, ciclopentilmetyl-, ciclohexilmetyl-, ciclohexiletil- y ciclohexilbutil- y la expresión “(C₁-C₆)-alquil-(C₃-C₈)-cicloalquil” debe entenderse indicando, por ejemplo, los radicales 1-metil-ciclopropil-, 1-metil-ciclopentil-, 1-metilciclohexil, 3-hexil-ciclobutil- y 4-tert-butil-ciclohexil.

40 “(C₁-C₄)-alcoxi-(C₁-C₆)-alquiloxy” indica un grupo alcoxi como se definió con anterioridad el cual se sustituye con otro grupo alcoxi, como por ejemplo, 1-etoxyetoxi.

45 “(C₃-C₈)-cicloalcoxi” o “(C₃-C₈)-cicloalquiltio” deben entenderse indicando uno los radicales (C₃-C₈) cicloalquil antes mencionados, que se une a través de un átomo de oxígeno o de azufre.

50 “(C₃-C₈)-cicloalquil-(C₁-C₆)-alcoxi” indica por ejemplo, el grupo ciclopropilmethoxy, ciclobutilmethoxy-, ciclopentilmethoxy-, ciclohexilmethoxy-, ciclohexylethoxy- o ciclohexilbutoxy.

55 La expresión “(C₁-C₄)-alquil-(C₃-C₈)-cicloalcoxi” indica, por ejemplo, el grupo metilciclopropiloxi-, el metilciclobutiloxi- o el butilciclohexiloxi.

60 “(C₁-C₆)-alquiltio” indica un grupo alquiltio cuyo radical hidrocarburo tiene el significado dado bajo la expresión “(C₁-C₆)-alquil”.

65 De forma similar, “(C₁-C₆)-alquilsulfonil” indica, por ejemplo, el grupo metil-, etil-, propil-, isopropil-, butil-, isobutil-, sec-butil- o tert-butilsulfonil y “(C₁-C₆)-alquilsulfonil” indica, por ejemplo, el grupo metil-, etil-, propil-, isopropil-, butil-, isobutil-, sec-butil- o tert-butilsulfonil.

70 “(C₁-C₆)-alquilamino” indica un átomo de nitrógeno que es sustituido por uno o dos radicales alquil idénticos o diferentes de la definición anterior.

75 La expresión “(C₁-C₆)-mono- o -dialquilcarbamoil” indica un grupo carbamoil con uno o dos radicales hidrocarburo que tiene el significado dado bajo la expresión “(C₁-C₈)-alquil” y que, en el caso de dos radicales hidrocarburo, pueden ser idénticos o diferentes.

80 De forma similar, “(C₁-C₆)-dihaloalquilcarbamoil” indica un grupo carbamoil que lleva dos radicales (C₁-C₆)-haloalquil según la definición anterior o un radical (C₁-C₆)-haloalquil y un radical (C₁-C₆)-alquil según la definición anterior.

ES 2 300 468 T3

“(C₁-C₆)-alcanoil” indica por ejemplo formil-, acetil-, propionil-, butiril- o 2-metilbutiril.

La expresión “aril” debe entenderse indicando un radical aromático carbocíclico, es decir construido con átomos de carbono que tiene preferentemente de 6 a 14, en particular de 6 a 12 átomos de carbono, como por ejemplo fenil, naftil o bifenilil, preferentemente fenil.

“Aroil” por lo tanto, tal como se define con anterioridad indica un aril que está unido a través de un carbonil, como por ejemplo el grupo benzoil.

10 La expresión “heterociclil” preferentemente indica un radical cíclico que puede estar completamente saturado, parcialmente no saturado o completamente no saturado o aromático y que puede ser interrumpido por al menos uno o más átomos idénticos o diferentes seleccionados a partir del grupo consistente en nitrógeno, azufre y oxígeno, donde, sin embargo, dos átomos de oxígeno pueden no ser directamente adyacentes y al menos un átomo de carbono debe estar presente en el anillo, tal como, por ejemplo, tiofen, furan, pirrol, tiazol, oxazol, imidazol, isotiazol, isoxazol, pirazol, 1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-tiadiazol, 1,3,4-triazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,2,4-tiadiazol, 1,2,4-triazol, 1,2,3-triazol, 1,2,3,4-tetrazol, benzo[b]tiofen, benzo[b]furan, indol, benzo[c]tiofen, benzo[c]furan, isoindol, benzoxazol, benzotiazol, benzimidazol, benzisoxazol, benzisotiazol, benzopirazol, benzotiadiazol, benzotriazol, dibenzofuran, dibenzotiofen, carbazol, piridin, pirazin, pirimidin, piridazin, 1,3,5-triazin, 1,2,4-triazin, 1,2,4,5-tetrazin, chinolin, isochinolin, chinoxalin, chinazolin, cinolin, 1,8-naftiridin, 1,5-naftiridin, 1,6-naftiridin, 1,7-naftiridin, fthalazin, piridopirimidin, purin, pteridin, 4H-chinolizin, piperidin, pirrolidin, oxazolin, tetrahidrofuran, tetrahidropiran, isoxazolidin o tiazolidin. Por lo tanto la expresión “heteroaromático” comprende, entre los significados mencionados con anterioridad para “heterociclil”, en cada caso los compuestos aromáticos heterocíclicos completamente no saturados.

25 Heterocicil particularmente preferido indica un sistema de anillo saturado, parcialmente saturado o aromático que tiene de 3 a 6 elementos de anillo y de 1 a 4 heteroátomos seleccionados a partir del grupo consistente en O, S y N, donde al menos un átomo de carbono debe estar presente en el anillo.

30 Muy particularmente preferido, heterocicil indica un radical piridin, pirimidin, (1,2,4)-oxadiazol, (1,3,4)-oxadiazol, pirrol, furan, tiofen, oxazol, tiazol, imidazol, pirazol, isoxazol, 1,2,4-triazol, tetrazol, pirazin, piridazin, oxazolin, tiazolin, tetrahidrofuran, tetrahidropiran, morfolin, piperidin, piperazin, pirrolin, pirrolidin, oxazolidin, tiazolidin, oxiran y oxetan.

35 “Aril-(C₁-C₄)-alcoxi” indica un radical aril que está unido a través de un grupo (C₁-C₄)-alcoxi, por ejemplo el radical benziloxi-, feniletoxi-, fenilbutoxi- o naftilmetoxi-.

“Ariltio” indica un radical aril que está unido a través de un átomo de azufre, por ejemplo el feniltio- o 1- o 2-naftiltio-. De forma similar “ariloxi” indica, por ejemplo, el radical fenoxi- o 1- o 2-naftiloxi-.

40 “Aril-(C₁-C₄)-alquiltio” indica un radical aril que está unido a través de un radical alquiltio, por ejemplo, benziltio-, naftilmetiltio- o feniletiltio-.

45 La expresión “(C₁-C₆)-trialquilsilil” indica un átomo de silicio, que lleva tres radicales alquilo idénticos o diferentes según la definición anterior. De forma similar “aril-(C₁-C₆)-dialquilsilil” indica un átomo de silicio, que lleva radical aril y dos radicales alquil idénticos o diferentes según la definición anterior, “diaril-(C₁-C₈)-alquilsilil” indica un átomo de silicio que lleva un radical alquil y dos radicales aril idénticos o diferentes según la definición anterior y “triarilsilil” indica un átomo de silicio que lleva tres radicales aril idénticos o diferentes según la definición anterior.

50 Los sustituyentes de los distintos sistemas de anillo alifáticos, aromáticos y heterocíclicos preferentemente incluyen halógeno, nitrógeno, ciano, di-(C₁-C₄)-alquilamino, (C₁-C₄)-alquil, (C₁-C₄)-trialquilsilil, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-alcoxi-(C₁-C₄)-alquil, (C₁-C₂)-alcoxi-[CH₂CH₂]_{1,2}-etoxi, (C₁-C₄)-alquiltio, (C₁-C₄)-alquilsulfonil, (C₁-C₄)-alquilsulfonil, fenil, benzil, fenoxi, feniltio, halogenfenoxi, (C₁-C₄)-alquiltiofenoxi, (C₁-C₄)-alcoxifenoxi, feniltio, heterociclil, heterociclitio, heterocicloloxi, halogenheterocicloloxi, alquiheterocicloloxi o alcoxiheterocicloloxi, donde en los radicales alquil y los radicales derivados de los mismos uno o más átomos de hidrógeno, en el caso del flúor también hasta el número máximo, pueden ser reemplazados por halógeno, preferentemente cloro o flúor.

55 Los sustituyentes particularmente preferidos son, en particular para sistemas cíclicos, halógeno, ciano, nitrógeno, amonio, hidroxilo, tio, (C₁-C₄)-alquil, (C₁-C₄)-haloalquil, (C₃-C₈)-cicloalquil, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-haloalcoxi, (C₁-C₄)-atkiltio, (C₁-C₄)-haloalquiltio; (C₁-C₄)-alquilamino, (C₁-C₄)-haloalquilamino y (C₁-C₄)-alcanoil.

60 Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes definidos con anterioridad, los componentes de la fórmula (I) y (II) tienen propiedades ácidas o básicas y son capaces de formar sales. Si, por ejemplo, los componentes de la fórmula (I) y (II) llevan grupos tales como hidroxil, carboxil u otros grupos que inducen propiedades ácidas, estos compuestos pueden reaccionar con bases para formar sales. Las bases adecuadas son, por ejemplo, hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos de los metales alcalinos y alcalino térreos, en particular aquellos de sodio, potasio, magnesio y calcio, además de amoniaco, aminas primarias, secundarias y terciarias con radicales (C₁-C₄)-alquil y mono-, di- y trialcanolamina de (C₁-C₄)-alcanoiles. Si, por ejemplo, los compuestos de las fórmulas (I) y (II) llevan grupos tales como amino, alquilamino u otros grupos que inducen propiedades básicas, estos compuestos pueden reaccionar con ácidos para formar

ES 2 300 468 T3

sales. Los ácidos adecuados son, por ejemplo, ácidos minerales, tales como ácidos clorhídrico, sulfúrico y fosfórico, ácidos orgánicos tales como ácido acético o ácido oxálico, y sales ácidas, tales como NaHSO_4 y KHSO_4 . Las sales obtenibles de esta forma tienen asimismo propiedades insecticidas, acaricidas y miticidal.

5 Los compuestos de las fórmulas (I) y (II) pueden tener un átomo de azufre asimétricamente sustituido y/o uno o más átomos de carbono asimétricamente sustituidos o estereoisómeros en los dobles enlaces. Por lo tanto, es posible que estén presentes enantiómeros o diastereoisómeros. La invención comprende tanto los isómeros puros como sus mezclas. Las mezclas de diastómeros pueden separarse en los isómeros mediante procedimientos habituales, por ejemplo mediante cristalización selectiva a partir de solventes adecuados o mediante cromatografía. Los racematos pueden 10 separarse en los enantiómeros mediante procedimientos habituales.

La preparación de los compuestos según la invención se lleva a cabo a través de procedimientos conocidos por sí mismos a partir de la literatura, como se describe en trabajos estándar sobre síntesis orgánica, (consultar por ejemplo T. L. Gilchrist, C.J. Moody, Chem. Rev. 77, 409 (1977); Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Volumen 15 E11, página 877).

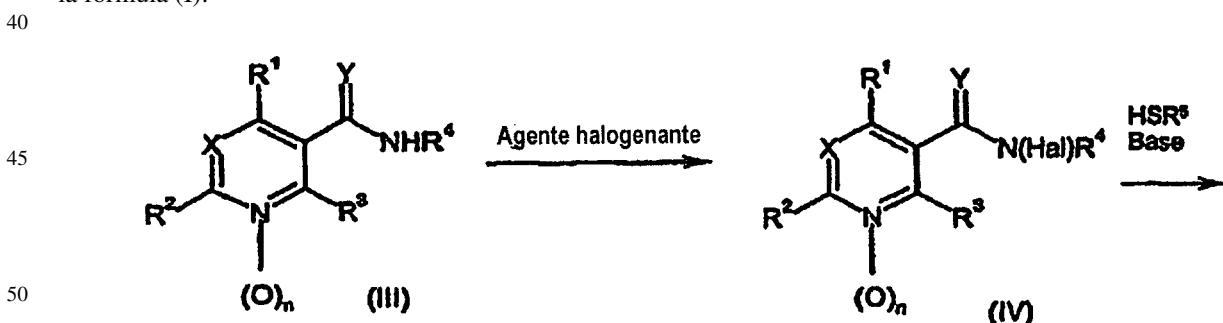
La preparación se lleva a cabo bajo condiciones de reacción que son conocidas y adecuadas para las reacciones mencionadas. También es posible utilizar variantes que son conocidas por sí mismas, pero que no se mencionan aquí con detalle.

20 Si se desea, los materiales iniciales también pueden formarse *in situ*, es decir que no se aislan de la mezcla de reacción sino que inmediatamente reaccionan más para dar compuestos de las fórmulas (I) y (II).

La presente invención también se refiere a procedimientos para preparar compuestos de las fórmulas (I) y (II).

25 Compuestos de la fórmula (I) pueden obtenerse mediante la reacción de tioles con compuestos formadores de nitreno tales como N-cloroamides o azidas. El compuesto formador de nitreno también puede sintetizarse en la solución. Sin embargo, la reacción también puede llevarse a cabo en una forma invertida utilizando halomercaptan y amida. Los solventes típicos son solventes orgánicos que son inertes bajo las condiciones de reacción y que puede no ser práctico, 30 por ejemplo tolueno o acetonitrilo. Típicamente, las bases se añaden a la solución de reacción; sin embargo, también es posible utilizar la sal preformada.

35 Para preparar los compuestos de la fórmula (I), en los cuales R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , Y, n y X tienen los significados dados para la fórmula (I), una carboxamida de la fórmula (III), en la cual R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Y, n y X tienen los significados dados en la fórmula (I) reacciona con un agente halogenante, preferentemente un agente clorador o bromador, para dar un compuesto de la fórmula (IV), donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Y, n y X tienen los significados dados para la fórmula (I) y Hal es un halógeno, preferentemente cloruro o bromuro, y este compuesto se reacciona entonces con un tioéter $R^5\text{SH}$, en donde R^6 tiene los significados dados para la fórmula (I), en presencia de una base para dar los productos finales de la fórmula (I):



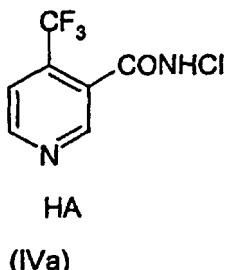
ES 2 300 468 T3

Los agentes halogenantes adecuados para preparar los compuestos (IV) son, por ejemplo, organo- o hipoclorito alcalino metálicos, tales como, por ejemplo, tert-butilhipoclorito o hipoclorito de sodio o hipoclorito de potasio, hipobromitos alcalino metálicos como hipobromito de sodio o hipobromito de potasio, o los halógenos elementales en presencia de una base, tales como, por ejemplo, alkali metal hidróxido o carbonato o hidróxido o carbonato de metales terreos alcalinos.

5

N-cloro-4-trifluormetilnicotinamida y sus sales de la fórmula (IVa)

10



15

20

donde A es un anión no oxidable orgánico o inorgánico que puede prepararse mediante la cloración de 4-trifluormetilnicotinamida con Cl₂ en ácido acuoso y, si se desea, el subsiguiente intercambio de aniones y/o, si se desea, reacción con una base para N-cloro-4-trifluormetilnicotinamida.

25

En el contexto de esta descripción “no oxidable” significa que el anión correspondiente no reacciona con el grupo N-Cl de las N-cloro-4-trifluormetilnicotinamidas.

30

A es preferentemente F, HF₂, Cl, BF₄, PF₆, HSO₄, 1/2 SO₄, CH₃COO, CF₃COO, CF₃SO₃, CH₃SO₃, p-CH₃-C₆H₅SO₃ o H₂PO₄.

35

El material inicial 4-trifluormetilnicotinamida y sus análogos N-sustituidos son conocidos y, junto con su preparación, descritos, por ejemplo, en EP-A-580,374 y DE-A 100 619 67.

40

La temperatura de reacción es usualmente entre -5°C y +40°C, preferentemente 0°C y +25°C.

45

El procedimiento se lleva a cabo en un ácido acuoso, por ejemplo, HCl, H₂SO₄, HBF₄, CH₃C0OH o CF₃COOH, preferentemente HCl (concentraciones preferidas 3-10% en peso). También es posible utilizar mezclas de una pluralidad de ácidos.

50

Cl₂ se emplea preferentemente en forma gaseosa; in general en cantidades entre 1 y 1,5 Mol, en particular entre 1 y 1,3 Mol, preferentemente entre 1 y 1,2 Mol, basado en 1 Mol de 4-trifluormetilnicotinamida.

La cloración de 4-trifluormetilnicotinamida da la correspondiente sal, preferentemente el hidrocloruro.

55

El procedimiento se lleva a cabo mediante métodos conocidos para la persona entendida en la técnica; por ejemplo, el producto precipitado se filtra, se lava y se seca.

60

Puede llevarse a cabo un subsiguiente intercambio de aniones mediante procedimientos familiares para la persona entendida en la técnica. La sal obtenida en la reacción puede disolverse, por ejemplo, en un solvente adecuado en el cual la sal deseada más tarde es insoluble. La reacción con una sal que contiene el anión deseado y que es asimismo soluble en este solvente da, mediante precipitación, la sal deseada, debido a que ésta es insoluble en el solvente elegido.

55

Si se desea, el compuesto libre de N-cloro puede liberarse mediante reacción con una base en una forma simple familiar para la persona entendida en la técnica.

65

Las bases adecuadas son, por ejemplo, hidróxido, carbonato, hidrogencarbonato, acetatos de los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos, en particular aquellos de sodio, potasio, magnesio y calcio, además de aminas terciarias que tienen radicales (C₁-C₄)-alquil. También es posible aislar la base libre mediante tratamiento con agua y extracción con solventes orgánicos.

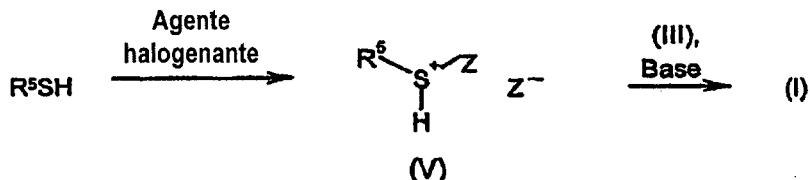
La reacción de las N-halogenamidas (IV), opcionalmente también como sal, para dar los productos finales (I) se lleva a cabo, por ejemplo, en un solvente inerte tales como, por ejemplo, diclorometan, cloroformo, tetracloruro de carbono o benceno, en un rango de temperatura entre 0°C y 100°C, preferentemente entre 20°C y 50°C y en la presencia de una base.

65

Las bases adecuadas son, por ejemplo, hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalino terreos, carbonatos o bicarbonatos o bases orgánicas, tales como, por ejemplo, trialquilaminas o piridinas.

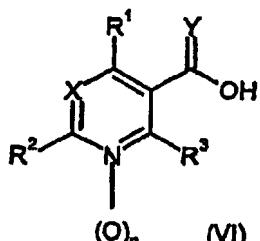
ES 2 300 468 T3

La secuencia de reacción descrita con anterioridad puede, si es apropiado, también llevarse a cabo como una reacción en un solo paso, siendo también posible para los intermediarios de la fórmula (V), en donde R⁵ es como se definió con anterioridad para la fórmula (I) y Z es un radical halógeno, preferentemente cloro o bromo, para encontrarse como socios de reacción de la amida (III).



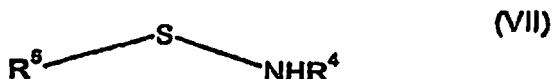
15

Los compuestos de la fórmula (I), en donde R¹, R², R³, R⁴, R⁵, Y, n y X son como se definió en la fórmula (I), pueden además prepararse mediante la reacción de un ácido carboxílico o un ácido tiocarboxílico de la fórmula (VI).



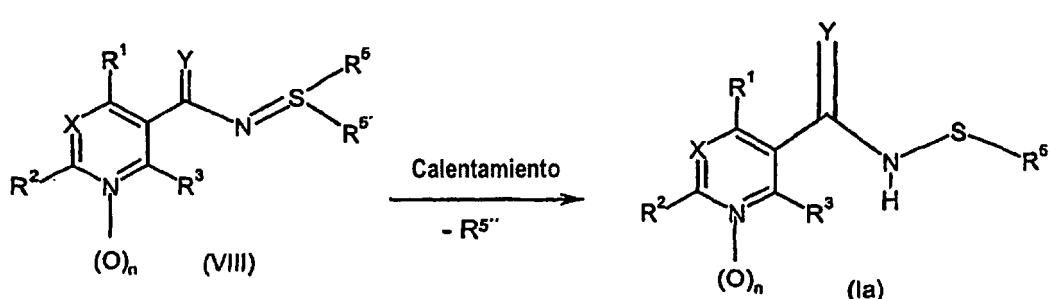
30

En donde R^1 , R^2 , R^3 , Y, X y n son como se define bajo la fórmula (I) en la forma de un derivado activado de este ácido en presencia de una base con un compuesto de la fórmula (VII), donde R^4 , R^5 son como se definió bajo la fórmula (I).



Derivados activados del ácido que pueden utilizarse son, por ejemplo, anhídridos, azólidos o, preferentemente, cloruros ácidos. Las bases adecuadas son, por ejemplo, aminas, tales como trietilamina, diisopropiletilamina, piridina o lutidina o también hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos de metales alcalinos o de metales alcalino terreos. La reacción se lleva ventajosamente a cabo en un solvente inerte, tal como, por ejemplo diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno, tolueno, dietiléter o tetrahidrofuran o también en mezclas de estos solventes, en un rango de temperatura entre 0°C y 100°C, preferentemente entre 20°C y 50°C.

50 Los compuestos de la fórmula (Ia), en la cual R⁴ es hidrógeno y R⁵ es uno de los grupos definidos con anterioridad y tiene un átomo de β-hidrógeno, preferentemente, un grupo alquil ramificado que tenga un átomo de β-hidrógeno, también puede prepararse mediante descomposición térmica de las sulfimidas (VIII) correspondientes según el esquema a continuación:



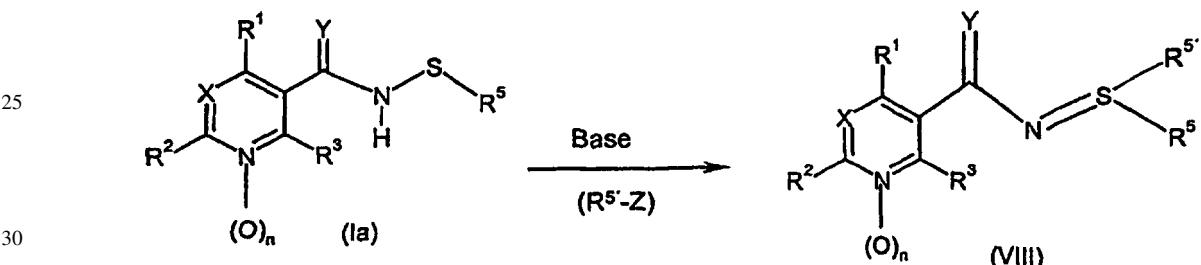
ES 2 300 468 T3

Aquí los radicales R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , X y Y y el índice n son como se definió con anterioridad, $R^{5'}$ tiene, independientemente de R^5 , uno de los significados dados para R^5 , y $R^{5''}$ es el grupo que se desprende etilénicamente no saturado derivado de $R^{5'}$ cuyo número de átomos de hidrógeno se reduce a uno. Además de los compuestos simétricamente sustituidos de la fórmula VIII ($R^5 = R^{5'}$), también es posible utilizar compuestos ($R^5 \neq R^{5'}$) asimétricamente sustituidos.

La reacción puede llevarse cabo utilizando la sustancia de la fórmula (VIII) no diluida, a temperaturas por encima de su punto de fusión. Sin embargo, también es posible llevar a cabo la reacción en solventes orgánicos apróticos. De esta forma, por ejemplo, S,S-2-Butil-N-(4-trifluorometil)-nicotionil-sulfimida puede ser convertida en N-2-butiltio-4-trifluorometilnicotinamida mediante el calentamiento a 100°C, durante 5 horas. El procedimiento puede llevarse a cabo mediante procedimientos estándar, por ejemplo mediante procedimientos cromatográficos.

También es posible invertir esta reacción para proporcionar sulfimidas de la fórmula (VIII). Por lo tanto, la invención también se refiere a un procedimiento para preparar compuestos de fórmula (VIII) mediante la conversión de la fórmula (Ia). Para producir las sulfimidas de la fórmula (VIII), en la cual R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , Y, n y X tienen los significados dados con anterioridad para la fórmula (I), un compuesto de la fórmula (Ia), donde R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , Y, n y X tienen los significados dados con anterioridad, reacciona en presencia de un compuesto $R^{5'}-Z$, en la cual $R^{5'}$ es como se ha definido con anterioridad y Z es un grupo que se desprende, y una base según el esquema a continuación:

20



Los grupos típicos que se desprenden Z son halógeno, mesilato y tosilato.

35

Además de los compuestos simétricamente sustituidos de la fórmula (VIII) ($R^5 = R^{5'}$), este proceso también proporciona, en particular, los compuestos asimétricamente sustituidos de la fórmula (VIII) ($R^5 \neq R^{5'}$).

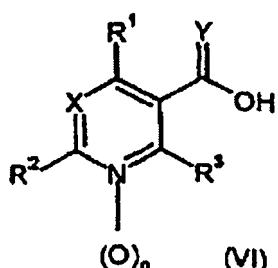
40

El procedimiento según la invención es preferentemente adecuado para llevar a cabo la reacción en paralelo.

45

Los precursores de la fórmula (VIII) para la síntesis de los compuestos de la fórmula (I) pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de un ácido carborxílico o un ácido tiocarboxílico de la fórmula (VI)

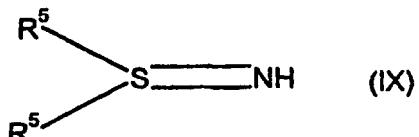
50



55

en donde R^1 , R^2 , R^3 , X, Y y n tienen los significados dados para la fórmula (I) en la forma de un derivado activado de este ácido en presencia de una base con un compuesto de la fórmula (IX), preferentemente como una sal,

60

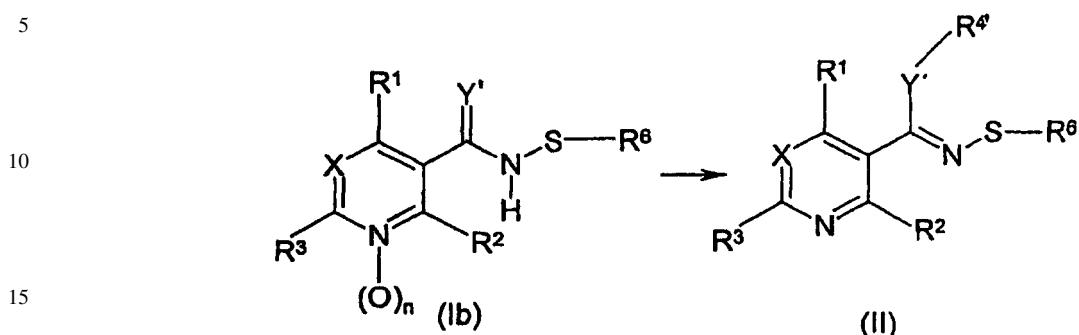


65

donde R^5 tiene los significados dados para la fórmula (I).

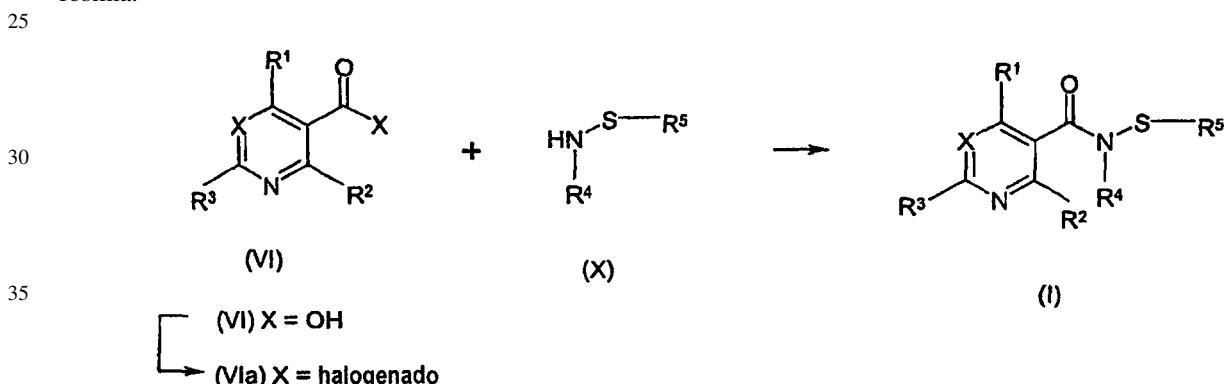
ES 2 300 468 T3

La derivación de los compuestos de fórmula (Ib) en compuestos de la fórmula (II) que tienen radicales R⁴ que no son hidrógenos mediante la reacción de Mitsunobu se lleva a cabo según el esquema a continuación:



20 Esto da los productos O- o S- derivados de la fórmula (II) además de los productos N-derivados de la fórmula (I) como producto secundario.

La reacción se lleva a cabo bajo las condiciones de Mitsunobu, es decir mediante la reacción de los NH-derivados con un alcohol, $R'^4\text{-OH}$ (por ejemplo butanol), en la presencia de un ácido diéster azodicarboxílico y una fosfina.



40 El ácido (VI X = OH) puede activarse mediante conversión en el haluro ácido (VIIa, X = haluro). Los posibles agentes halogenantes incluyen oxalilcloruro, POCl_3 , PCl_3 , PCl_5 , SOCl_2 o SO_2Cl_2 . Los haluros ácidos pueden entonces reaccionar además con tioaminas (X). Típicamente, el haluro ácido (VIIa, X = haluro) reacciona con tioaminas en presencia de una base. Las bases adecuadas son, por ejemplo, hidróxidos alcali metálico, carbonatos o bicarbonatos o bases orgánicas, tales como, por ejemplo, trialquilamina o piridina. También es posible utilizar bases que están unidas a una fase sólida, tales como, por ejemplo, S-triamina von Agilent o poliestireno AM NH₂ de Rapp. Ventajosamente, la reacción se lleva a cabo en un solvente inerte, tal como, por ejemplo, diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, benceno, tolueno, dietileter o tetrahidrofuran, o también en mezclas de estos solventes en un rango de temperatura 0°C y 100°C, preferentemente entre 20°C y 50°C.

50 Alternativamente, el ácido también puede reaccionar directamente con derivados de tioamina utilizando agentes de
reacoplamiento tales como como CDI, DCC o EDAC.

Para producir los compuestos de la fórmula (I) y (II), donde n es 1, es posible oxidar el nitrógeno de la piridina, preferentemente antes de introducir el grupo R⁵S, (ver por ejemplo Houben-Weyl, *Methoden Organischen Chemie*, Vol. E 7b, parte 2, pág. 565, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1992). Agentes oxidantes adecuados son, por ejemplo, perácidos orgánicos, tales como ácido 3-cloroperbenzoico y H₂O₂.

Si se desea, los compuestos de la fórmula (I) y (II) preparados mediante los procedimientos anteriores pueden oxidarse en el azufre para dar los compuestos de las fórmulas (I) y (II) (ver, por ejemplo Houben-Weyl. *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. E11, pág. 1299 ff., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1985). Agentes oxidantes adecuados son, por ejemplo, periodato de sodio o perácidos orgánicos, como ácido 3-cloroperbenzoico.

Por otra parte, si es apropiado, los compuestos de la fórmula (I) y (II), en donde R^2 y/o R^3 son átomos de halógeno, preferentemente cloro o flúor, pueden ser convertidos mediante reacción con alcoholes, tioles o aminas primarias o secundarias en la presencia de una base a otros compuestos de la fórmula (I) y (II), donde los radicales R^2 y/o R^3 indican un grupo alcoxi, alquiltio- o amino.

ES 2 300 468 T3

Referencias adicionales que se refieren a la preparación de los compuestos y los diferentes materiales iniciales pueden encontrarse en trabajos estándar sobre síntesis orgánicas, tales como, por ejemplo: T. L. Gilchrist, C.J. Moody, Chem. Rev. 77, 409 (1977) Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. E11, pág. 877.

- 5 Las colecciones de los compuestos de la fórmula (I) y (II) que pueden ser sintetizados mediante el esquema antes mencionado también pueden prepararse en forma paralela, y esto puede realizarse manualmente o en una forma semiautomática o completamente automática. En este caso, es posible, por ejemplo, automatizar el procedimiento de la reacción, elaboración o purificación de los productos o de los intermedios. En total, esto debe entenderse indicando un procedimiento como se describe, por ejemplo, en S.H. DeWitt in "Annual Reports in Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity: Automated Synthesis", volumen 1, Verlag Escom 1997, páginas 69 a 77.
- 10

Una serie de aparatos disponibles comercialmente como son los ofrecidos, por ejemplo, por Stem Corporation, Woodrolfe Road, Tollesbury, Essex, CM9 8SE, England o H+P Labortechnik GmbH, Bruckmannring 28, 85764 Oberschleißheim, Deutschland o la firma Radleys, Shirehill, Saffron Walden, Essex, England, pueden utilizarse para el procedimiento paralelo de la reacción y elaboración. Para la purificación paralela de los compuestos de la fórmula (I), o de intermedios obtenidos durante la preparación, puede hacerse uso, entre otros, de aparatos de cromatografía, por ejemplo, aquellos ISCO, Inc., 4700 Superior Street, Lincoln, NE 68504, USA.

20 Los aparatos antes mencionados conducen a un procedimiento modular en el cual las etapas individuales del procedimiento están automatizadas, pero deben realizarse operaciones manuales entre las etapas del procedimiento. Esto puede evitarse utilizando sistemas automáticos semiintegrados o completamente integrados donde los módulos de automatización en cuestión son operados mediante, por ejemplo, robots. Dichos sistemas de automatización pueden obtenerse, por ejemplo, Zymark Corporation, Zymark Center, Hopkinton, MA 01748, USA.

25 Además de los procedimientos aquí descritos, los compuestos de las fórmulas (I) y (II) pueden prepararse en parte o completamente mediante procedimientos soportados en fase sólida. Con este propósito, las etapas intermedias individuales o todas las etapas intermedias de la síntesis o de una síntesis adaptada para adecuarse al procedimiento en cuestión se unen a una resina sintética. Los procedimientos de síntesis soportados en fase sólida se describen extensamente en la literatura especializada, por ejemplo, Barry A. Bunin en "The Combinatorial Index", Verlag Academic Press, 1998.

30 El uso de procedimientos de síntesis soportados en fase sólida permite una serie de protocolos que son conocidos a partir de la literatura y que, a su vez, pueden realizarse manualmente o en una forma automatizada. Por ejemplo, el procedimiento de "bolsa de té" (Houghten, US 4.631.211; Houghten *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci., 1985, 82, 5131-5135), en el cual se emplean productos de IRORI, 11149 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037, USA, puede ser semiautomatizado. La automatización de síntesis paralelas soportadas en fase sólida se realiza con éxito, por ejemplo, con aparatos de Argonaut Technologies, Inc., 887 Industrial Road, San Carlos, CA 94070, USA o MultiSynTech GmbH, Wullenfeld 4, 58454 Witten, Deutschland.

40 La preparación mediante los procedimientos antes descritos aquí produce compuestos de las fórmulas (I) y (II) en la forma de colecciones de sustancias que son calificadas de bancos.

La presente invención también se refiere a bancos que comprenden al menos compuestos de la fórmula (I) y/o (II).

45 Los compuestos de la fórmula (I) y (II) son adecuados para controlar plagas animales, en particular insectos, arácnidos, hemípteros y moluscos, muy especialmente preferentemente para controlar insectos y arácnidos que se encuentran en la agricultura, en la cría de ganado, en bosques, en la protección de bienes y materiales almacenados y en el sector de la higiene, y que tienen buena tolerancia para las plantas y toxicidad favorable para especies de sangre caliente. Los mismos son activos contra las especies normalmente sensibles y resistentes y contra todas o individuales etapas 50 de desarrollo. Las plagas antes mencionadas incluyen:

Dentro del orden de los ácaros por ejemplo *Acarus siro*, *Argas spp.*, *Omithodoros spp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptuta oleivora*, *Boophilus spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Amblyomma spp.*, *Hyalomma spp.*, *Ixodes spp.*, *Psoroptes spp.*, *Chorioptes spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Tarsonemus spp.*, *Bryobia praetiosa*, *Panonychus spp.*, *Tetranychus spp.*, *Eotetranychus spp.*, *Oligonychus spp.*, *Eutetranychus spp.*

Dentro del orden de los isópodos por ejemplo *Oniscus aselus*, *Armadium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Dentro del orden de los diplópodos por ejemplo *Blaniulus guttulatus*.

60 Dentro del orden de los quilópodos por ejemplo *Geophilus carpofagus*, *Scutigera spp.*

Dentro del orden de los Symphila por ejemplo *Scutigerella immaculata*.

65 Dentro del orden de los tisanuros por ejemplo *Lepisma saccharina*.

Dentro del orden de los colémbolos por ejemplo *Onychiurus armatus*.

ES 2 300 468 T3

Dentro del orden de los ortópteros por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucocera madera*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

5 Dentro del orden de los isópteros por ejemplo *Reticulitermes spp.*

Dentro del orden de los anopluros por ejemplo *Phylloera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

10 Dentro del orden de los malófagos por ejemplo *Trichodectes pp.*, *Damalinea spp.*

Dentro del orden de los tisanópteros por ejemplo *Hercinothrips femoratus*, *Thrips tabaci*.

15 Dentro del orden de los heterópteros por ejemplo *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

20 Dentro del orden de los homópteros por ejemplo *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Doralis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalocterus arynis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelus bilobatus*, *Nefotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psyla spp.*

25 Dentro del orden de los Lepidópteros por ejemplo *Pectinofora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumatata*, *Lithocletis blancarella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberella*, *Phylocoptis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Laphygma exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*, *Epeorus kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clytia ambigua*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

30 Dentro del orden de los coleópteros por ejemplo *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spp.*, *Psylloides chrysoccephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spp.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spp.*, *Sitophilus spp.*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *35 Dermestes spp.*, *trogoderma*, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Lycus spp.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spp.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium psylloides*, *tribolium spp.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spp.*, *Conoderus spp.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

40 Dentro del orden de los himenópteros por ejemplo *Diprion spp.*, *Hoplocampa spp.*, *Lasius spp.*, *Monomorium faraonis*, *Vespa spp.*

45 Dentro del orden de los dípteros por ejemplo *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Culex spp.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca spp.*, *Fannia spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Luylia spp.*, *Chrysomya spp.*, *Cuterebra spp.*, *Gastrophilus spp.*, *Hypobosca spp.*, *Stomoxyx spp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Tabanus spp.*, *Tannia spp.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia spp.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Dentro del orden de los sifonápteros por ejemplo *Xenopsylla cheopsis*, *Ceratophyllus spp.*

50 Dentro del orden de los arácnidos por ejemplo *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

55 Dentro de la clase de los helmintos por ejemplo *Haemonchus*, *trichostrongylus*, *Ostertagia*, *Cooperia*, *Chabertia*, *Strongyloides*, *Oesofagostomum*, *Hyostrongylus*, *Anylostoma*, *Ascaris* y *Heterakis socomo Fasciola*.

60 Dentro de la clase de los gastrópodos por ejemplo *Deroceras spp.*, *Arion spp.*, *Lymnaea spp.*, *Galba spp.*, *Succinea spp.*, *Biomphalaria spp.*, *Bulinus spp.*, *Oncomelania spp.* Dentro de la clase de los bivalvos por ejemplo *Dreissena spp.* Pueden controlarse otros protozoos, tales como *Eimeria*.

65 Los parásitos de plantas nemátodos que pueden ser controlados según la invención incluyen, por ejemplo, los nemátodos parásitos de la raíz residentes en el suelo tales como, por ejemplo, aquellos del género *Meloidogyne* (Wurzelgallennematoden, como *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne hapla* y *Meloidogyne javanica*), *Heterodera* y *Globodera* (nemátodos formadores de quistes, como *Globodera rostochiensis*, *Globodera pallida*, *Heterodera trifolii*) y del género *Radopholus* como *Radopholus similis*, *Pratylenchus* como *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans* y *Pratylenchus curvitatus*; *Tylenchulus* como *Tylenchulus semipenetrans*, *Tylenchorhynchus*, como *Tylenchorhynchus dubius* y *Tylenchorhynchus claytoni*, *Rotylenchus* como *Rotylenchus robustus*, *Helicotylenchus* como *Halocotylenchus multicinctus*, *Belonoaimus* como *Belonoaimus longicaudatus*, *Longidorus* como *Longidorus elongatus*, *trichodorus* como *trichodorus primitivus* y *Xiphinema* como *Xiphinema index*.

ES 2 300 468 T3

Otros géneros de nematodos que pueden controlarse utilizando los compuestos según la invención son *Ditylenchus* (parásitos del tallo, como *Ditylenchus dipsaci* y *Ditylenchus destructor*), *Aphelenchoïdes* (nematodos de la hoja, como *Aphelenchoïdes ritzemabosi*) y *Anguina* (nematodos de las semillas, como *Anguina tritici*).

5 La invención también se refiere a composiciones, por ejemplo, composiciones para la protección de la cosecha, preferentemente composiciones insecticidas, acaricidas, ixodicidas, nematicidas, molusquicidas o fungicidas, especialmente preferentemente insecticidas y acarizidas, composiciones que comprenden uno o más compuestos de la fórmula (I) y/o (II) en adición con auxiliares de formulación adecuadas.

10 En general, la composición según la invención comprende entre 1 y 95% en peso de las sustancias activas de la fórmula (I) y/o (II).

Para preparar las composiciones según la invención, la sustancia activa y los otros aditivos se combinan y se llevan hasta una forma de empleo adecuada.

15 La invención también se refiere a las composiciones, en particular a composiciones insecticidas y acaricidas, que comprenden los compuestos de la fórmula (I) y/o (II) además de auxiliares de formulación adecuados.

20 En general, la composición según la invención comprende entre 1 y 95% en peso de las sustancias activas de las fórmulas (I) y/o (II). Las mismas pueden formularse en distintas formas, dependiendo de los parámetros biológicos y/o químico-físicos que predominen. Los siguientes son ejemplos de posibles formulaciones:

25 Polvos que se pueden mojar (WP), concentrados emulsionables (EC), soluciones acuosas (SL), emulsiones, soluciones pulverizables, dispersiones con base de aceite o de agua (SC), suspoeumulsiones (SE), polvos (DP), productos de recubrimiento de semillas, granulados en forma de microgránulos, gránulos pulverizables, gránulos revestidos y gránulos de adsorción, gránulos dispersables en agua (WG), formulaciones ULV, microcápsulas, ceras o cebos.

30 Estos tipos individuales de formulaciones son conocidas en principio y se describen, por ejemplo, en: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Volumen 7, C. Hanser Verlag München, 4ta. Edición 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

35 Los auxiliares de formulación necesarios, es decir, materiales portadores y/o sustancias tensoactivas tales como materiales inertes, surfactantes, solventes y otros aditivos, también son conocidos y se describen, por ejemplo, en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1967; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hanser Verlag Miinchen, 4 edición 1986.

40 Sobre la base de estas formulaciones, también es posible preparar combinaciones con otros materiales activos como pesticidas, fertilizantes y/o reguladores de crecimiento, por ejemplo, en la forma de una fomulación ya mezclada o una mezcla de tanque. Los polvos que se pueden mojar son preparaciones que son uniformemente dispersables en agua que, además de la sustancia activa, también comprende humectantes, por ejemplo alquilfenoles polioxietilados, alcoholes grasos polioxietilados, alquilsulfonatos o alquilfenolsulfonatos y dispersantes, por ejemplo ligninsulfonatos de sodio o 2,2'-dinaftilmethan-6,6'-disulfonatos de sodio.

45 Los concentrados emulsificables se preparan mediante la disolución de la sustancia activa en un solvente orgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanon, dimetilformamida, xileno u otros aromáticos o hidrocarburos de mayor punto de ebullición, con adición de uno o más emulsificantes. Como emulsificantes, pueden emplearse los siguientes, por ejemplo: alquilarilsulfonato de calcio tal como dodecilbencenosulfonato de calcio, o emulsificantes no iónicos tales como poliglicolester de ácido graso, alquilaril poliglicoleter, poliglicoleter de alcohol graso, condensados propilen óxido/etilen óxido, alquilpolieter, ésters sorbitan de ácido graso, polioxietilen sorbitan de ácido graso o ésteres polioxietilen sorbitol.

50 Los polvos se obtienen, por ejemplo, moliendo la sustancia activa con materiales sólidos finamente divididos, por ejemplo, talco o arillas naturales, tales como caolin, bentonita, pirofillita o tierra de diatomeas. Los granulados pueden prepararse tanto mediante la atomización de la sustancia activa sobre material inerte adsorbente, granulado o mediante la aplicación de concentrados de la sustancia activa sobre la superficie de materiales portadores tales como arena o caolinitas, o de material inerte granulado, mediante adhesivos, por ejemplo polivinilalcohol, poliacrilato de sodio, o también aceites minerales. Las sustancias activas adecuadas también pueden granularse en una forma tal que es habitual para la preparación de gránulos de fertilizante, si se desea como una mezcla con fertilizantes.

55 La concentración de la sustancia activa en polvos que se pueden mojar es usualmente de aproximadamente entre 10 y 90% en peso, el remanente hasta el 100% en peso se compone de constituyentes tradicionales de la formulación. En el caso de concentrados emulsionables, la concentración de la sustancia activa puede ser de aproximadamente entre 5 y 80% en peso. Las formulaciones en forma de polvos usualmente comprenden entre 5 y 20% en peso de sustancia

ES 2 300 468 T3

activa, las soluciones pulverizables aproximadamente entre 2 y 20% en peso. En el caso de gránulos, el contenido de sustancia activa depende parcialmente en si el compuesto activo es en forma líquida o sólida y sobre que auxiliares de granulación, rellenos y similares se utiliza.

5 Por otra parte, las formulaciones de la sustancia activa antes mencionadas comprenden, si es apropiado, los agentes de adhesividad, humectadores, dispersantes, emulsificantes, penetrantes, solventes, rellenos o portadores que son convencionales en cada caso.

10 Para el empleo, los concentrados, que están presentes en forma comercialmente disponibles, son, si se desea, diluidos en la forma habitual, por ejemplo en el caso de polvos que se pueden mojar, concentrados emulsionables, dispersiones y en algunos casos también los microgranulados, utilizando agua. Las preparaciones en forma de polvos y granulados y soluciones pulverizables usualmente no son diluidas adicionalmente con otras sustancias inertes antes de su uso.

15 La tasa de aplicación requerida varía con las condiciones externas tales como, entre otras, temperatura y humedad. Puede variar entre límites amplios, por ejemplo entre 0,0005 y 10,0 kg/ha o más de sustancia activa, pero está preferentemente entre 0,001 y 5 kg/ha de compuesto activo.

20 Las sustancias activas según la invención, en sus formulaciones comercialmente disponibles y en las formas de empleo preparadas a partir de estas formulaciones, pueden estar presentes en mezclas con otras sustancias activas tales como insecticidas, cebos, esterilizantes, acaricidas, nematocidas, fungicidas, sustancias reguladoras de crecimiento o herbicidas.

25 Los pesticidas incluyen, por ejemplo, ésteres fosfóricos, carbamatos, ésteres carboxílicos, formamidinas, compuestos de estaño y materiales producidos por microorganismos.

Los componentes preferidos en mezclas son:

30 1. Dentro del grupo de los compuestos de fósforo,

Acefate, azametifos, azinfos-etil, azinfos-metil, bromofos, bromofos-etil, cadusafos (F-67825), cloroetoxifos, clofenvinfos, cloromefos, cloropirifos, cloropirifos-metil, demeton, demeton-S-metil, demeton-S-metil sulfon, dialifos, diazinon, diclorvos, dicrotofos, dimetoate, disulfoton, EPN, etion, etoprofos, etrimfos, famfur, fenamifos, fenitriotion, fensulfotion, fention, flupirazofos, fonofos, formotion, fostiazato, heptenofos, isazofos, isotioato, isoxation, malation, methacrifos, metamidofos, metidation, salition, mevinfos, monocrotos, naled, ometoato, oxidemeton-metil, paration, paration-metil, fentoato, forato, fosalone, fosfolan, fosfocarb (BAS-301), fosmet, fosfamidon, foxim, pirimifos, pirimifos-etil, pirimifos-metil, profenofos, propafos, proetamfos, protiofos, piraclofos, piridapention, quinalfos, sulprofos, temefos, terbufos, tebupirimfos, tetrachlorvinfos, tiometon, triazofos, trichlorfon, vamidotion;

40

2. Dentro del grupo de los carbamatos

alanycarb (OK-135), aldicarb, 2-sec-butilenilmethylcarbamato (BPMC), carbaril, carbofuran, carbosulfan, cloetocarb, benfuracarb, etiofencarb, furatiocarb, HCN-801, isoprocarb, metomil, 5-metil-m-cumenilbutiril(metil)carbamato, oxamil, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, 1-metiltio (etilideneaminao)-N-metil-N-(morfotinotio)carbamato (UC 51717), triazamate;

50 3. Dentro del grupo de los ésteres carboxílicos

acrinatrín, alletrín, alfametrín, 5-benzil-3-furilmetil-(E)-(1R)-cis-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenemetil) ciclopropanecarboxilato, beta-ciflutrín, alfa-cipermetrín, beta-cipermetrín, bioalletrín, bioalletrín((S)-ciclopentilisomer), bioresmetrín, bifentrín, (RS)-1-ciano-1-(6-fenoxi-2-piridil)metil-(1RS)-trans-3-(4-tert-butilenil)-2,2-dimetilciclopropánecarboxilato (NCI 85193), cicloprotrín, ciflutrín, cihalotrín, cititrín, cipermetrín, cifenotrin, deltameetrín, empennetrín, esfenvalerate, fenflutrín, fenpropatrián, fenvalerate, flubrocitrinato, flucitrinato, flumetrín, fluvalinato (D-isómero), imiprotrín (S-41311), lambda-cihalotrín, permetrín, fenotrin ((R)-isómero), pralletrín, piretrina (producto natural), resmetrín, teflutrín, tetrametrín, teta-cipermetrín, tralometrín, translutrín, zeta-cipermetrín (F-56701);

60

4. Dentro del grupo de las amidinas

amitraz, clorodimeform;

65

5. Dentro del grupo de los compuestos de estaño

cihexatin, fenbutatinoxido;

ES 2 300 468 T3

6. Otros abamectin, ABG-9008, acequinoil, azadiractin, acetamiprid, Anagrafa falcitera, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, AL-9811, ANS-118, Baillus thuringiensis, Beauveria bassiana, bensultap, bifenazato (D-2341), binapacril, BJL-932, bromopropilato, BAJ-2740 (spirodiclofen), BTG-504, BTG-505, buprofezin, camfeclor, cartap, clorobenzilato, clorofenapir, clorofluazuron, 2-(4-clorofenil)-4,5-difeniltiofen (UBI-T 930), clorofentezina, cloproxifen, clotianidina, cromafenozida (ANS-118), A-184699, clotianidina, ciclopropancarboxilato-(2-naftilmethyl)ester (Ro12-0470), ciromazin, CM-002X, DBI-3204, diacloden (tiametoxam), diafentiurom, DBI-3204, N-(3,5-diclor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluor-1-propiloxi)fenil)-carbamoyl)-2-carboximidato, DDT, dicofol, diflubenzuron, N-(2,3-dihidro-3-metil-1,3-tiazol-2-ilideno)-2,4-xilidine, dihidroximetil-dihidroxipirrolidin, dinobuton, dinocap, diofenolan, DPX-062, emamectin-benzoato (MK-244), endosulfan, etiprole (sulfetiprole), etofenprox, etoxazole (YI-5301), Fenazaquin, fenoxicarb, fipronil, fluazuron, flumite (flufenazine, SZI-121), 2-fluoro-5-(4-(4-etoxyfenil)-4-metil-1-pentil)difenileter (MTI 800), virus de la granulosis y polihedrosis, fenpiroximato, fentiocarb, fluacripirim, flufenolina, flubenzimina, flubrocitrinato, flucicloxuron, flufenoxuron, flufenprox (ICI-A5683), flufenolina, fluproxifen, FMC-F6028, gamma-HCH, halofenozida (RH-0345), halofenprox (MTI-732), hexaflumuron (DE_473), hexitazox, HOI-9004, hidrametilnon (AC 217300), lufenuron, L-14165, imidacloprid, indoxacarb (DPX-MP062), kanemita (AKD-2023), M-020, MTI-446, ivermectin, M-020, IKA-2000, IKI-220 (Flonicamid), MKI-245, metoxifenozida (Intrepid, RH-2485), Milbemectin, NC-196, Neemgard, Nitopyram (TI-304), 2-Nitrometil-4,5-dihydro-6H-thiazin (DS 52618), 2-nitrometil-3,4-dihidrotiazol (SD 35651), 2-nitrometilen-1,2-tiazinan-3-ilcarbamaldehido (WL 108477), novaluron, NC-196, NNI-0001, nidintefuran, propargita, piriproxifen (S-71639), piridaril, protrifenbute, piriproxifen, NC-196, NC-1111, NNI-9768, novaluron (MCW-275), OK-9701, OK-9601, OK-9602, OK-9802, propargita, pimetrozina, piridaben, pirimidifen (SU-8801), R-195, RH-0345, RH-2485, RYI-210, S-1283, S-1833, SB7242, SI-8601, silafluofen, silomadina (CG-177), spinosad, spirodiclofen, SU-9118, tebufenozide, tebufenpirad (MK-239), teflubenzuron, tetradifon, tetrasul, tiacloprid, tiociclam, tiometoxam, TI-435, tolfenpirad (OMI-88), triazamato (RH-7988), triflumuron, trietoxispinosin A, verbutin, vertalec (Mikotal), YI-5301 y Yi-6101.
- 25 Los componentes antes mencionados para combinaciones son sustancias activas conocidas, muchas de las cuales están descritas en Ch. R Worthing, S.B. Walker, *The Pesticide Manual*, 12º edición, British Crop Protection Council Famham, 2000.

30 Los fungicidas que pueden mencionarse como adecuados para combinaciones con los componentes de la fórmula (I) y/o (II) según la invención son, por ejemplo, los siguientes productos:

Aldimorf, andoprim, anilazina, BAS 480F, BAS 450F, benalaxil, benodanil, benomil, binapacril, bitertanol, bromuconazol, butiobato, captafol, captan, carbendazim, carboxin, CGA 173506, ciprofuran, diclofuanid, diclomezin, diclobutrazole, dietofencarb, difenconazol (CGA 169374), difluconazole, dimetirimol, dimetomorfo, diniconazol, dinocap, ditianon, dodemorf, dodine, edifenfos, etirimol, etridiazol, fenarimol, fenfuram, fenpicionil, fenpropidin, fenpropimorf, fentinacetato, fenthidroxido, ferimzona (Tf164), fluazinam, fluobenzimina, fluquinconazol, fluorimide, flusilazol, flutolanil, flutafol, folpet, fosetylaluminio, fuberidazole, fulsulfamida (MT-f 651), furalaxil, furconazol, furmeclclo, guazatina, hexaconazol, ICI A5504, imazalil, imibenconazol, iprobenfos, iprodiona, isoprotiolano, KNF 317, compuestos de cobre como cu-oxicloruro, oxine-Cu, cu-oxide, mancozeb, manebe, mepanipirim (KIF 3535), metconazol, mepronil, metalaxil, metasulfocarb, metfuroxam, MON 24000, miclobutanil, nabam, nitrotalido-propil, nuarimol, ofurace, oxadixil, oxicarboxin, penconazol, pencicuron, pp 969, probenazol, propineb, prochloraz, procimidon, propamocarb, propiconazole, protiocarb, piracarbolid, pirazofos, pirifenox, piroquilon, rabenzazole, RH7592, azufre, tebuconazol, TF 167, tiabendazol, giciofen, tiofanate-metil, tiram, tolclofos-metil, tolilfluanid, triadimenol, triciclam, tridemorf, triflumizol, triforin, validamicin, vinclozolin, XRD 563, zineb, dodecilsulfonato de sodio, dodecil-sulfato de sodio, sodo-C13/C15-alcoholestersulfonato, cetostearil-fosfatester de sodio, dioctil-sodio-sulfosuccinato, isopropilnaftalen-sulfonato de sodio, metilenebisnaftalen-sulfonato de sodio, cetil-trimetilamonio-cloruro, sales de aminas primarias, secundarias y terciarias de cadena larga, alquil-propilenaminas, lauril-pirimidinium bromuro, aminas grasas cuaternizadas etoxiladas, alquil-dimetil-benzil-ammoniocloruro y 1-hidroxietil-2-alquil-imidazolin.

50 El contenido de la sustancia activa en las formas de empleo preparadas a partir de las formulaciones comercialmente disponibles pueden oscilar en el rango entre 0,00000001 y 95% en peso de sustancia activa, preferentemente entre 0,00001 y 1% en peso.

55 La aplicación se realiza en una forma tradicional adaptada para adecuarse a las formas de empleo.

Por lo tanto, en aspectos adicionales de la invención se prevé que empleo de los compuestos de la fórmula (I) o sales de la misma y/o compuestos de la fórmula (II) o sales de la misma para controlar plagas animales; y un procedimiento para controlar plagas animales, que comprende la etapa de aplicar directa o indirectamente a la plaga un compuesto de la fórmula (I) oder (II) o una sal de las mismas.

60 Las sustancias activas según la invención también son adecuadas para controlar endoparásitos y ectoparásitos en el sector de la medicina humana y veterinaria y/o en el campo del mantenimiento de animales. Las sustancias activas según la invención se aplican aquí en una forma conocida, tal como mediante administración oral en la forma de, por ejemplo, tabletas, cápsulas, bebidas o gránulos, mediante aplicación dérmica en forma de, por ejemplo, desinfección, pulverizado, vertido y salpicado, espolvoreado, y mediante administración parenteral en la forma de, por ejemplo, una infección.

ES 2 300 468 T3

Por lo tanto, los compuestos de la fórmula (I) y (II) según la invención también pueden emplearse particularmente de forma ventajosa para el tratamiento de especies de sangre caliente, especialmente en el mantenimiento de animales de cría (por ejemplo, ganado, ovejas, cerdos y aves tales como pollos, gansos y similares). En una realización preferida de la invención, lo compuesto, si es apropiado en formulaciones adecuadas, se administra de forma oral a los animales,

5 si es adecuado junto con el agua de bebida o la comida. Debido a que la excreción en las heces es eficiente, el desarrollo de insectos en las heces de los animales puede evitarse muy fácilmente de esta forma. La dosificación y formulaciones que son adecuadas en cada caso depende, en particular, de las especies y de la etapa de desarrollo de los animales de cría productivos y también en el riesgo de infección y puede determinarse fácilmente y establecerse mediante procedimientos tradicionales. Por ejemplo, lo compuesto pueden emplearse en ganado en dosis de entre 0,01 y 1

10 mg/kg de peso corporal.

Además de los procedimientos de aplicación antes mencionados, los compuestos activos de las fórmulas (I) y (II) según la invención tienen una excelente acción sistémica. Por lo tanto, los compuestos activos también pueden introducirse en las plantas a través de parte de la planta, tanto por debajo del suelo como por encima del suelo (por 15 ejemplo raíces, estolones, caso, tronco, hojas), si se aplican los compuestos activos, en forma líquida o sólida, sobre la planta y/o en la proximidad directa de la planta (por ejemplo gránulos era aplicación en suelo, aplicación en arrozales inundados, y sección en el tronco en el caso de árboles, vendajes en el caso en el caso de plantas perennes).

Por otra parte, los compuestos activos según la invención, opcionalmente en coformulación con fungicidas, son 20 particularmente útiles para el tratamiento de material de propagación de plantas vegetativo y generativo, tal como, por ejemplo, de semillas, por ejemplo de seriales, verduras, algodón, arroz, remolacha y otros cultivos y plantas ornamentales, de bulbos, almácigos y tubérculos de otros cultivos y plantas ornamentales que se propagan de forma vegetativa. El tratamiento puede llevarse a cabo antes de sembrado o antes del plantado (por ejemplo mediante técnicas especiales de revestimiento de la semilla, mediante al revestimiento en forma líquida o sólida, o como un tratamiento 25 en terrinas), durante sembrado con la plantación o después de sembrado o plantado mediante técnicas de aplicación especiales (por ejemplo tratamiento del surco). La cantidad de compuesto activo utilizado puede variar dentro de un rango relativamente amplio, dependiendo de la aplicación. En general, las tasas aplicación se encuentran entre 1 g y 10 kg de compuesto activo por hectárea de superficie de suelo. Los procedimientos de tratamiento para el material de 30 propagación de plantas y el material de propagación de plantas tratado de esta forma también son proporcionados por la invención.

Los compuestos de las fórmulas (I) y (II) pueden también emplearse para controlar plagas animales en cosechas de plantas conocidas de ingeniería genética o en plantas de ingeniería genética aún por desarrollar. Como regla, las 35 plantas transgénicas establecidas por propiedades especialmente ventajosa, por ejemplo por resistencias a agentes particulares de protección de cultivo, resistencias enfermedades de plantas o patógenos de enfermedades de plantas, tales como insectos o microorganismos particulares tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades particulares se refieren, por ejemplo, al material cosechado con respecto a su cantidad, calidad, propiedades de almacenamiento, composición y constituyentes específicos. Por lo tanto, son conocidas plantas transgénicas donde el contenido de almidón está incrementado, o la calidad de almidón está alterada, o donde el material cosechado tiene una composición 40 grasa diferente.

El uso en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales se prefieren, por ejemplo el seriales tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, mandioca y maíz o también en cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patatas, tomates, guisantes y otros tipos de vegetales.

45 Cuando se utiliza en cultivos transgénicos, en particular aquellos que tienen resistencias a insectos, con frecuencia se observan efectos, además de los efectos contra organismos dañinos que se observan en otros cultivos, que son específicos para la aplicación cultivo transgénico en cuestión, por ejemplo, un espectro alterado o específicamente ampliado de plagas que pueden ser controladas, o tasas de aplicación alteradas que pueden emplearse para la aplicación.

50 La invención, por lo tanto, también se refiere al uso de compuestos de las fórmulas (I) y (II) para controlar organismos dañinos, en particular plagas animales, en plantas de cultivo transgénico.

Además de su efecto letal sobre las plagas, los compuestos de las fórmulas (I) y (II) también tienen un efecto 55 repelente pronunciado.

Un repelente para el propósito del compuesto es una sustancia o mezcla de sustancias que tienen un efecto de rechazo o de desvío sobre otros organismos vivos, en particular plagas dañinas y plagas molestas. El término también abarca los efectos tales como el efecto anti-alimentación, donde la ingesta de alimento es disturbada o evitada, (efecto 60 anti- alimentación), supresión de la oviposición, o un efecto en el desarrollo de la población.

La invención, por lo tanto, también proporciona el uso de compuestos de la fórmula (I) y (II) para lograr los efectos antes mencionados, en particular en el caso de plagas indicadas en los ejemplos biológicos.

65 La invención también proporciona un procedimiento para rechazar o desviar, organismos dañinos, donde uno o más compuestos de las fórmulas (I) y (II) se aplican al lugar del cual los organismos dañinos deben rechazarse o desviarse.

ES 2 300 468 T3

En el caso de la planta, la aplicación puede significar, por ejemplo, un tratamiento de la planta, y también de la semilla.

En lo que se refiere a los efectos sobre poblaciones, es interesante destacar que los efectos también pueden observarse en sucesión durante el desarrollo de la población, donde la suma puede tener lugar. En dicho caso, el efecto individual en sí mismo puede tener sólo una eficacia sensiblemente inferior al 100% pero en total se alcanza una eficacia del 100%.

Por otra parte, los compuestos de las fórmulas (I) y (II) se distinguen por el hecho de que la composición se aplica usualmente más de que en el caso del control directo, si se quieren explotar los efectos antes mencionados. El efecto con frecuencia dura durante un largo período, de forma tal que se alcanza una duración de la acción durante dos meses.

Los efectos se observan en insectos, arácnidos, y las otras plagas antes mencionadas.

El uso de los compuestos según la invención comprende, además del aplicación directa sobre las plagas, cualquier otra aplicación en la cual compuestos de las fórmulas (I) y (II) actúan sobre las plagas. Dichas aplicaciones indirectas pueden, por ejemplo, ser el uso de los compuestos que, por ejemplo en el suelo, la planta o la plaga, se descompone en compuestos de las fórmulas (I) y (II) y/o son degradados en compuestos de las fórmulas (I) y (II).

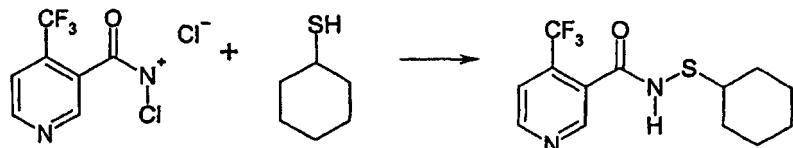
El contenido de la solicitud de patente DE 101 468 73.3, cuya prioridad reivindica la presente solicitud, y el resumen adjunto se incorpora aquí a modo de referencia.

Los ejemplos a continuación sirven para ilustrar la invención.

1. Ejemplos químicos

Ejemplo A

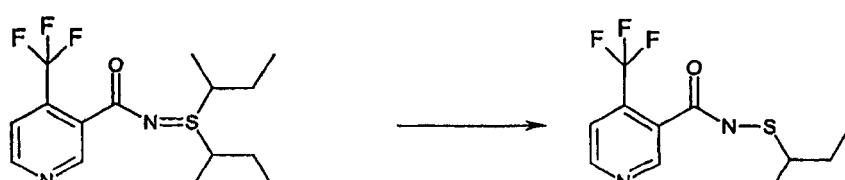
Preparación de N-ciclohexiltio-(4-trifluormetil) nicotinamida



Ciclohexilmercaptan (1 g = 0,009 mol) y trietylamina (1,2 ml = 0,009 mol) se cargaron inicialmente en 20 ml acetonitrilo, y la solución sobrenadante N-cloro-4-trifluormetil-nicotinamida-hidrocloruro (2,24 g = 0,009 mol) en trietylamina (1,2 ml = 0,009 mol) en 10 ml de acetonitrilo se añadió en forma de gotas. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante tres horas. Para la elaboración, se destiló el acetonitrilo, el residuo se trituró con acetona y el precipitado se extrajo filtrando con succión. El precipitado se lavó con acetona y las fases orgánicas se combinaron, se extrajo el solvente y se purificó el aceite restante mediante cromatografía de gel de sílice utilizando etilacetato. Esto produce 1,64 g (63%) N-ciclohexiltio-(4-trifluormetil)nicotinamida.

Ejemplo B

Preparación de N-(2-butiltio)-(4-trifluormetil) nicotinamida



ES 2 300 468 T3

S,S-2-butil-N-(4-trifluorometil)nicotionil sulfimida (0,5 g = 0,0015 mol) se calentó a 100°C durante 5 horas. La mezcla de reacción se tomó etilacetato y se filtró a través de una almohadilla sílica gel. El solvente se extrajo bajo presión reducida, lo que dió 0,26 g (62,5%) N-(2-butiltio)-(4-trifluorometil)nicotinamida como un aceite incoloro (nmr (DMSO): 9,75 s 1H; 8,95 d 6 Hz 1H, 8,84 s 1H, 7,86 d 6 Hz 1H, 3,00 m 1H, 1,60 m 1H, 1,44 m 1H, 1,20 d 7 Hz 3H, 0,96 tr 7 Hz 1H).

5

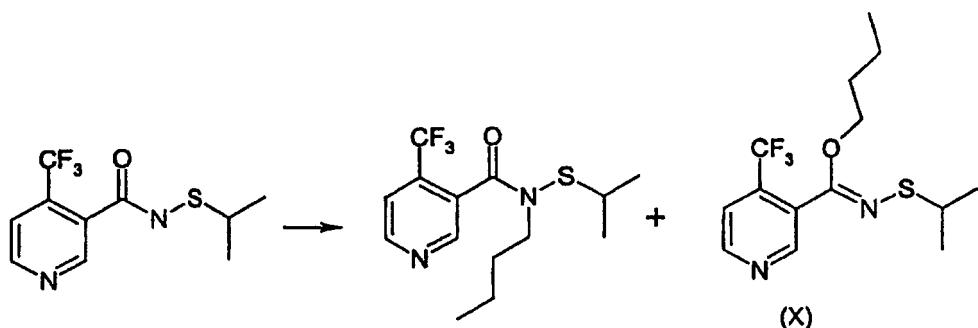
Ejemplo C

10 *Preparación de N-(isopropil)-(4-trifluorometil)nicotinamida y compuesto (X)*

15

20

25



30 3,95 g (0,015 mol) trifenilfosfin se disolvieron en 100 ml THF. Por debajo de 5°C se añadieron 2,35 ml (0,015 mol) de dietil azodicarboxilato se añadieron en forma de gotas y la solución se agitó a temperatura ambiente durante 20 minutos. Se añadieron 1,35 ml 1-butanol entonces en forma de gotas, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente. Despues de 5 minutos, se añadió una solución de 2,65 g N-isopropiltio-(4-trifluorometil) nicotinamida en 25 ml THF y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas. La mezcla de sustancias se concentró entonces y se purificó en una columna utilizando n-heptano: etilacetato 1:1. 0,17 g (5%) de N-butil-N-isopropiltio-(4-trifluorometil) nicotinamida y 1,2 g (37%) de compuesto (X) se aislaron como aceite.

35

Ejemplo D

40 *Preparación de N-Benziltio-N-ciclohexil-(4-trifluorometil)-nicotinamida*

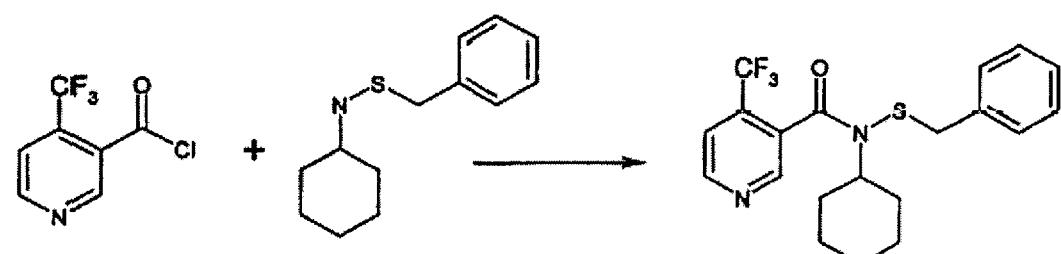
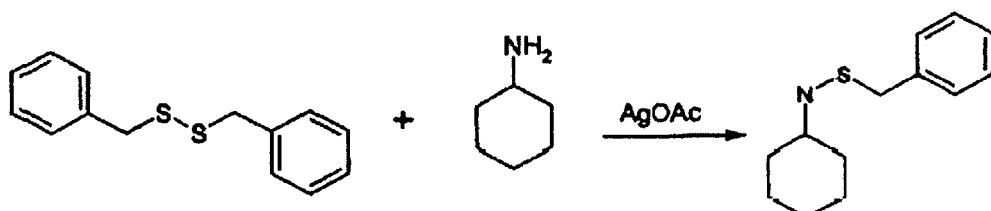
45

50

55

60

65



ES 2 300 468 T3

0,81 g (0,0033 mol) de dibenzildisulfuro y 1,1 g (0,0066 mol) de acetato de plata se cargaron inicialmente en 40 ml de etil acetato, la mezcla se enfrió a 0-5°C y se añadieron entonces 1,9 ml (0,016 mol) de ciclohexilamina en forma de gotas. La reacción fue ligeramente exotérmica. Se retiró el baño de hielo y el matraz se envolvió en papel de aluminio y se agitó a temperatura ambiente durante toda la noche. Se filtró entonces la mezcla, se extrajo el solvente y la mezcla de reacción se recogió con dietileter y agua, y el material insoluble se filtró. La fase orgánica se lavó con agua y se secó y el solvente se extrajo entonces. Se aislaron 0,15 g (18,5%) del producto N-(ciclohexil)-N-(benziltio)amina como cera.

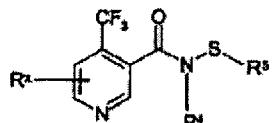
0,14 g (0,0006 mol) N-ciclohexil-N-(benziltio)amina y 0,16 ml (0,0011 mol) trietilamina se disolvieron en 2,5 ml THF y se añadieron entonces 0,22 g (0,001 mol) (4-trifluorometil)-nicotinoil cloruro en forma de gotas. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. Para la elaboración, se añadieron etil acetato y agua, se concentró la fase orgánica y el residuo se cromatógrafió sobre gel de sílice utilizando etilacetato: n-heptano 2:3. Esto produce 0,12 g (51%) N-benziltio-N-ciclohexil-(4-trifluorometil)nicotinamida.

15 Los compuestos listados en las tablas a continuación se preparan de forma similar.

TABLA 1

20

25



30

35

Ejemplo Nº	R ^x	R ⁴	R ⁵	F. P. (°C)
1		H	ciclopentil	Aceite
2		H	fenil	Aceite
3		etil	fenil	Aceite
4		2-propil	fenil	Aceite
5		H	4-metilfenil	

50

55

60

65

ES 2 300 468 T3

	6	2-propil	4-metilfenil	Aceite
5	7	H	2-bromofenil	
	8	H	pentafluorofenil	
10	9	H	2- clorofenil	
	10	H	2,5 - diclorofenil	
15	11	H	2,6 - diclorofenil	
	12	etil	2,6 - diclorofenil	
20	13	metil	2,6 - diclorofenil	
	14	H	2-metoxifenil	
25	15	H	2-isopropifenil	
	16	H	2-metilfenil	
	17	H	3- clorofenil	
30	18	H	4-clorofenil	120
	19	H	3,4- diclorofenil	
35	20	H	3-metoxifenil	
	21	H	3-metilfenil	
40	22	H	4-bromofenil	
	23	H	4-fluorofenil	106
45	24	H	4- clorofenil	
	25	H	4-acetamidofenil	
50	26	H	4-metoxifenil	
	27	H	t-butil	
	28	H	t-amil	
55	29	H	2-propil	86
	30	H	metil	
60	31	H	benzil	
	32	H	2-cloro-benzil	

ES 2 300 468 T3

	33	H	4-cloro-benzil	
5	34	H	4-metoxi-benzil	
	35	H	metil-2-acetil	
10	36	H	etil-2-acetil	
	37	H	2-metil-1-propil	
15	38	H	2-metil-1-butil	Aceite
	39	ciclohexil	2-metil-1-butil	
20	40	H	1-dodecil	
	41	H	1-nonil	
25	42	H	etil	
	43	H	2 - fenil etil	
30	44	H	allil	Aceite
	45	H	3-metil-1-butil	Aceite
35	46	H	propil	
	47	H	1-butil	
40	48	H	1-pentil	Aceite
	49	H	1- hexil	Aceite
45	50	H	1- heptil	Aceite
	51	H	1 - octil	
50	52	H	1 - nonil	
	53	H	2- imidazoil	
55	54	H	1- metil - 2- imidazoil	
	55	H	2- benzimidazoil	
55	56	H	2- benzoxazoil	
	57	H	6-etoxi-2-benzoxazoil	
60	58	H	5-cloro-2-benzoxazoil	
	59	H	3 , 4 , 5 , 6 -	

ES 2 300 468 T3

			tetrahidropirimidil	
5	60	H	2-pirimidil	
10	61	H	4,6-dimetil-2-pirimidil	
15	62	H	2-piridil	
20	63	H	4-piridil	
25	64	H	7-trifluorometil-4-quinolinil	
30	65	H	2,6 -dimetilfenil	
35	66	H	2-etil-fenil	
40	67	H	2-metil- 3-furil	
45	68	H	4-fenil-2-tiazoil	
50	69	H	4-t-butil-fenil	
55	70	H	N- (4-metil-fenil)acetamida	
60	71	H	4-aza-2-benzimidazoil	
	72	H	2 (5-metil-1,3,4-tiadiazaoil)	
	73	H	2,4-diclorobenzil	
	74	H	3,4-diclorobenzil	
	75	H	4-metil-benzil	
	76	H	3-fluoro-fenil	
	77	H	1,3,4-tiadiazaoil	
	78	H	4-fluoro-benzil	
	79	H	3-(trifluorometil)fenil	
	80	H	2-fluorofenil	
	81	H	2,4-diclorofenil	
	82	H	3,5-diclorofenil	

ES 2 300 468 T3

	83	H	4-1-propilfenil	
5	84	H	4-trifluorometilbenzil	119
10	85	H	3-trifluorometilbenzil	Aceite
15	86	H	2-pididilmetil	
20	87	H	4-trifluorometoxibenzil	
25	88	H	2-cloro- 6-fluorobenzil	
30	89	H	3-(4-clorofenil)-1,2,4-triazoil	
35	90	H	3,4-dimetoxifenil	
40	91	H	3-butanoil	
45	92	H	5-fenil-1,3,4-oxadiazoil	
50	93	H	2-tienilmetil	Aceite
55	94	H	4-trifluorometilpiri-2-il	
60	95	H	3-cloro-5-trifluorometil-pidir2-il	
	96	H	dimetilaminaoetil	
	97	H	3-trifluorometilpirid-2-il	
	98	H	ciclopropil	Aceite
	99	H	morfolln-4-ilmetil	
	100	H	4-pirimidil	
	101	H	5-metil-4H-1,2,4-triazoil	
	102	H	ciclobutil	
	103	4-fluoro-	ciclobutil	

ES 2 300 468 T3

		fenil		
5	104		benzil	ciclobutil
10	105		metil	ciclobutil
15	106		etil	ciclobutil
20	107		2-propil	ciclobutil
25	108		ciclohexil	ciclobutil
30	109		butil	ciclobutil
35	110	2,6-dicloro	H	2-nitrofenil 240
40	111		H	hex-1-en-5-il
45	112		H	4-cloro-fenil
50	113		H	2,5-dimetilfenil
55	114		H	2-(metoxicarbonil) etil
60	115		H	2-(trimetilsilil) etil Aceite
65	116		H	2-furilmetyl Aceite

TABLA 2

45	Ejemplo N°	R ^x	R ⁴	R ⁵
50	117		But-1-il	isopropil
55	118		Prop-1-il	isopropil
60	119		1-Metil-prop-1-il	isopropil
65	120		2-Viniloxi-et-1-il	isopropil

121	Pent-4-en-1-il	isopropil	
122	4-Metiloxi-but-1-il	isopropil	
123	4-Metiltio-but-1-il	isopropil	
124	3-Nitro-but-1-il	isopropil	

B. Ejemplos de formulación

- a) Se obtiene un polvo mediante la mezcla de 10 partes en peso de sustancia activa y 90 partes en peso de talco como material inerte y desmenuzando la mezcla en un molino de martillo.
- b) Se obtiene un polvo que se puede mojar que es fácilmente dispersable en agua mediante la mezcla 25 partes en peso de sustancia activa, 65 partes en peso de cuarzo que contiene caolin como material inerte, 10 partes en peso de lignosulfonato de potasio y 1 parte en peso de oleoilmetiltaurinato de sodio como humectante y dispersante y moliendo la mezcla en un molino de discos articulados.
- c) Se prepara un concentrado de dispersión que es fácilmente dispersable en agua mediante la mezcla de 40 partes en peso de sustancia activa con 7 partes en peso de monoésteres sulfosuccínico, 2 partes en peso de un lignosulfonato de sodio y 51 partes en peso de agua y moliendo la mezcla en un molino de bolas hasta una finura de menos de 5 micrones.
- d) Puede prepararse un concentrado emulsionable a partir de 15 partes en peso de sustancia activa, 75 partes en peso de ciclohexan como solvente y 10 partes en peso de nonilfenol oxetilado (10 EO) como emulgente.
- e) Pueden prepararse granulados a partir de 2 a 15 partes en peso de sustancia activa y un material inerte granulado portador como attapulgita, piedra pómez granulada y/o arena de cuarzo. Es conveniente utilizar una suspensión del polvo que se puede mojar del Ejemplo b) con un contenido de sólidos del 30%, que se pulveriza sobre la superficie de los gránulos de attapulgita, y estos se secan y se mezclan íntimamente. Las cantidades de polvo que se puede mojar hasta aproximadamente 5% en peso y el material inerte portador hasta aproximadamente 95% de los gránulos terminados.

C. Ejemplos Biológicos

En los Ejemplos 1 y 2 anteriores, los compuestos son considerados como activos cuando, a concentraciones de 500 ppm (basadas en el contenido de sustancia activa) o menos, tienen un efecto sobre los organismos dañinos del 50% o más.

Ejemplo 1

Semillas de haba germinadas (*Vicia faba*) con raíces de semilla se transfirieron a botellas de vidrio marrón rellenas con agua del grifo y se poblaron con aproximadamente 100 pulgones negros de las judías (*Aphis fabae*). Plantas y áfidos se sumergieron en una solución acuosa de la preparación formulada a examinar durante 5 segundos. Después de que se secaron, plantas y animales se almacenaron en una cámara climatizada (16 horas de luz/día, 25°C, 40-60% humedad relativa atmosférica). Después de 3 y 6 días de almacenamiento, se determinó la mortalidad de la preparación sobre los áfidos. Fueron activos los compuestos de los siguientes ejemplos: A, B, C, 1, 2, 3, 4, 6, 18, 23, 29, 38, 44, 45, 48, 49, 50, 84, 85, 98, 115, 116, 124.

Ejemplo 2

Semillas de haba germinadas (*Vicia faba*) con raíces de semilla se transfirieron a botellas de vidrio marrón rellenas con agua del grifo. Se pipetearon cuatro milímetros de una solución acuosa de la preparación formulada a examinar en las botellas de vidrio marrón. Las habas se sembraron densamente con aproximadamente 100 pulgones negros de las judías (*Aphis fabae*). Plantas y animales se almacenaron en una cámara climatizada (16 horas de luz/día, 25°C, 40-60% humedad relativa atmosférica). Después de 3 y 6 días de almacenamiento, se determinó el efecto sistémico en las raíces de la preparación así como la mortalidad de los áfidos. Fueron activos los compuestos de los siguientes ejemplos: A, B, C, 1, 2, 3, 4, 6, 18, 23, 29, 38, 44, 45, 48, 49, 50, 84, 85, 98, 115, 116, 124.

Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es solamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tomado la máximo cuidado en la recopilación de las referencias, no se 5 pueden excluir errores u omisiones y la OEP se descarga de cualquier responsabilidad en este aspecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- 10 • US6028101A [0003]
- DE3600288A [0004]
- EP434097A [0005]
- 15 • EP0580374A [0006]
- EP580374A [0057]
- 20 • DE10061967A [0057]
- US4631211A [0093]
- CA92037 [0093]
- 25 • CA94070 [0093]
- DE10146873 [0162]

Documentos no de patente citados en la descripción

- 30 • T. L. GILCHRISTC. J. MOODY *Chem. Rev.*, 1977, vol. 77, 409- [0047] [0088]
- 35 • HOUBEN-WEYL Methoden der Organischen Chemie vol. E11, 877- [0047]
- HOUBEN-WEYL Methoden der Organischen Chemie G. Thieme Verlag 19920000 vol. E 7b, 565- [0085]
- 40 • Methoden der Organischen CEIME HOUBEN-WEYL Methoden der Organischen Chemie G. Thieme Verlag 19850000 vol. E11, 1299- [0086]
- HOUBEN-WEY Methoden der Organischen Chemie vol. E11, 877- [0088]
- 45 • S. H. DEWITT Annual Reports in Combinatorial Chemistry and Molecular Diversity: Automated Synthesis, 1997, vol. 1, 69-77 [0089]
- BARRY A. BUNIN The Combinatorial Index Verlag Academic Press 19980000 [0092]
- 50 • HOUGHTEN *et al. Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1985, vol. 82, 5131-5135 [0093]
- WINNACKER-KÜCHLER Chemische Technologie C. Hanser Verlag 19860000 vol. 7, [0127]
- 55 • FALKENBERG Pesticides Formulations Marcel Dekker 19720000 [0127]
- K. MARTENS Spray Drying Handbook G. Goodwin Ltd. 19790000 [0127]
- WATKINS Handbook of Insecticide Dust Diluents and Garriers Darland Books [0128]
- 60 • H. V. OLPHEN Introduction to Clay Colloid Chemistry J. Wiley & Sons [0128]
- MARSDEN Solvents Guide Interscience 19500000 [0128]
- MCCUTEHEON'S Detergents and Emulsifiers Annual MC Publ. Corp. [0128]
- 65 • SISLEYWOOD Encyclopedia of Surface Active Agents Chem. Publ. Co. Inc. 19640000 [0128]
- SCHÖNFELDT Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte Wiss. Verlagsgesell. 19670000 [0128]

ES 2 300 468 T3

- **WINNACKER-KÜCHIER** Chemische Technologie C. Hanser Verlag 19860000 vol. 7, [0128]
- **CH. R WORTHINGS. B. WALKER** The Pesticide Manual British Crop Protection Council Famham 20000000 vol. 12, [0139].

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

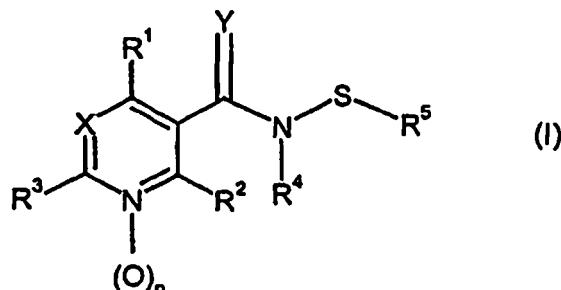
60

65

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula (I) y sales de la misma,

5



10

15

donde los símbolos e índices tienen el siguiente significado:

20

X es =CH- o =N-;

Y es =O o =S;

25

n es 0 o 1;

R¹ es (C₁-C₆)-alquil, (C₁-C₆)-haloalquil, -S(halógeno)₅ o halógeno, donde uno o dos grupos CH₂ puede ser reemplazado por -O- o -S- o -N(C₁-C₆)-alquil, con la condición de que los heteroátomos no sean adyacentes;

30

R², R³ independientemente uno del otro son hidrógeno, (C₁-C₆)-alquil, (C₁-C₆)-haloalquil o halógeno, donde uno o dos grupos CH₂ pueden ser reemplazados por -O- o -S- o -N(C₁-C₆)-alquil, con la condición de que los heteroátomos no sean adyacentes;

35

R⁴ es hidrógeno, (C₁-C₁₀)-alquil, (C₃-C₁₀)-cicloalquil, (C₃-C₁₀)-alquenil, (C₃-C₁₀)-alquinil, (C₆-C₁₄)-aril, (C₃-C₁₀)-heterocicil o (C₁-C₁₀)-alcanoil, donde los radicales mencionados pueden ser no sustituidos, o mono- o polisustituidos;

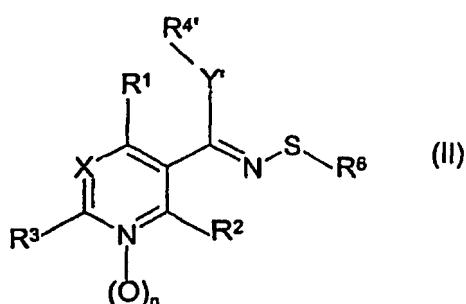
R⁵ es hidrógeno, (C₁-C₁₀)-alquil, (C₃-C₁₀)-alquenil, (C₃-C₁₀)-alquinil, (C₃-C₈)-cicloalquil, (C₄-C₈)-cicloalquenil, (C₈-C₁₀)-cicloalquinil, aril o heterocicil, donde los radicales mencionados pueden ser no sustituidos, o mono- o polisustituidos;

40

en donde están excluidos los compuestos de la fórmula (I) donde X es =CH- y R⁵ es opcionalmente sustituido por (C₁-C₁₀)-alquil.

2. Compuestos de la fórmula (I) y sales de la misma,

45



50

55

donde los símbolos e índices son como se define a continuación:

60

X es =CH- o =N-,

Y' es =O o =S;

65

n es 0 o 1;

R¹ es (C₁-C₆)-alquil, (C₁-C₆)-haloalquil, -S(halógeno)₅ o halógeno, donde uno o dos grupos CH₂ pueden ser reemplazados por -O- o -S- o -N(C₁-C₆)-alquil, con la condición de que los heteroátomos no sean adyacentes;

ES 2 300 468 T3

R^2, R^3 independientemente uno del otro son hidrógenos, (C_1-C_6) -alquil, (C_1-C_6) -haloalquil o halógeno, donde uno o dos grupos CH_2 pueden ser reemplazados por O- o -S- o -N(C_1-C_6)-alquil, con la condición de que los heteroátomos no sean adyacentes;

5 $R^{4'}$ es hidrógeno, (C_1-C_{10}) -alquil, (C_3-C_{10}) -cicloalquil, (C_3-C_{10}) -alquenil, (C_3-C_{10}) -alquinil, (C_6-C_{14}) -aril o (C_3-C_{10}) -heterocicil, o (C_1-C_{10}) -alcanoil;

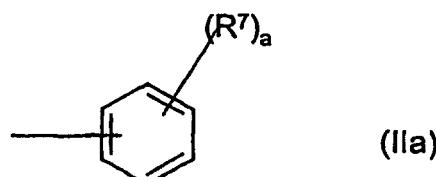
10 R^6 es hidrógeno, (C_1-C_{10}) -alquil, (C_2-C_{10}) -alquenil, (C_2-C_{10}) -alquinil, (C_3-C_8) -cicloalquil, (C_4-C_8) -cicloalquenil, (C_8-C_{10}) -cicloalquinil, aril o heterocicil, donde estos grupos pueden tener uno o más sustituyentes.

15 3. Compuestos de la fórmula (I) y sales de la misma según la reivindicación 1, donde R^1 es SF_5 , CHF_2 , CF_2Cl o CF_3 .

15 4. Compuestos de la fórmula (I) y sales de la misma según la reivindicación 1 o 3, donde R^2 y R^3 son hidrógeno.

5 5. Compuestos de la fórmula (I) y sales de la misma según una o más de las reivindicaciones 1, 3 o 4, donde X es $=CH-$, Y es $=O$; n es 0; R^1 es CF_3 , R^2 , R^3 y R^4 son hidrógeno y R^5 es (C_1-C_{10}) -alquil, (C_4-C_8) -cicloalquenil, (C_8-C_{10}) -cicloalquinil, aril o heterocicil, donde estos grupos pueden tener uno o más sustituyentes.

20 6. Compuestos de la fórmula (I) y sales de la misma según una o más de las reivindicaciones 1, 3, 4 o 5, donde R^5 es un residuo de la fórmula (IIa).



donde los símbolos e índices son como se define a continuación:

a es 0, 1, 2, 3 o 4;

35 R^7 es idéntico o diferente, R^8 o dos residuos R^7 forman, junto con los átomos a los cuales están unidos, un sistema de anillo saturado o no saturado de tres a ocho elementos y que opcionalmente es sustituido con uno o más residuos R^8 y opcionalmente comprende heteroátomos seleccionados a partir del grupo consistente en O, N, S, SO y SO_2

40 R^8 es idénticos o diferentes R^9 , R^{10} , $-C(W)R^9$, $-C(=NOR^9)R^9$, $-C(=NNR^9_2)R^9$, $-C(=W)OR^9$, $-C(=W)NR^9_2$, $-OC(=W)R^9$, $-OC(=W)OR^9$, $-NR^9C(=W)R^9$, $-N[C(=W)R^9]_2$, $-NR^9C(=W)OR^9$, $-C(=W)NR^9-NR^9_2$, $-C(=W)NR^9-NR^9$, $[C(=W)R^9]$, $-NR^9-C(=W)NR^9_2$, $-NR^9-NR^9C(=W)R^9$, $-NR^9-N[C(=W)R^9]_2$, $-N[(C=W)R^9]-NR^9_2$, $-NR^9-N[(C=W)WR^9]$, $-NR^9[(C=W)NR^9_2]$, $-NR^9(C=NR^9)R^9$, $-NR^9(C=NR^9)NR^9_2$, $-O-NR^9_2$, $-O-NR^9(C=W)R^9$, $-SO_2NR^9_2$, $-NR^9SO_2R^9$, $-SO_2OR^9$, $-OSO_2R^9$, $-OR^9$, $-NR^9_2$, $-SR^9$, $-SiR^9_3$, $-PR^9_2$, $-P(=W)R^9_2$, $-SOR^9$, $-SO_2R^9$, $-PW_2R^9_2$, $-PW_3R^9_2$ o dos radicales R^8 juntos son $(=W)$, $(=N-R^9)$, $(=CR^9_2)$, $(=CHR^9)$, o $(=CH_2)$;

45 W es $=O$ o $=S$;

50 R^9 son idénticos o diferentes (C_1-C_6) -alquil, (C_2-C_6) -alquenil, (C_2-C_6) -alquinil, (C_3-C_8) -cicloalquil, (C_4-C_8) -cicloalquenil, (C_3-C_8) -cicloalquil-(C_1-C_4)-alquil, (C_4-C_8) -cicloalquenil-(C_1-C_4)-alquil, (C_3-C_8) -cicloalquil-(C_2-C_4)-alquenil, (C_4-C_8) -cicloalquenil-(C_2-C_4)-alquenil, (C_1-C_6) -alquil-(C_3-C_8)-cicloalquil, (C_2-C_6) -alquenil-(C_3-C_8)-cicloalquil, (C_2-C_6) -alquinil-(C_3-C_8)-cicloalquil, (C_1-C_6) -alquenil-(C_3-C_8)-cicloalquil. (C_1-C_6) -alquil-(C_4-C_8)-cicloalquenil, (C_2-C_6) -alquenil-(C_4-C_8)-cicloalquenil, aril, heterocicil; donde los radicales mencionados son no sustituidos o sustituidos por uno o más radicales R^{10} y dos radicales R^9 juntos pueden formar un sistema de anillo;

55 R^{10} son idénticos o diferentes halógeno, ciano, nitro, hidroxi, tio, amino, formil, (C_1-C_6) -alcanoil, (C_1-C_6) -alcoxi, (C_3-C_6) -alqueniloxi, (C_3-C_6) -alquiniloxi, (C_1-C_6) -haloalqueniloxi, (C_3-C_6) haloalqueniloxi, (C_3-C_8) -cicloalcoxi, (C_4-C_8) -cicloalqueniloxi, (C_3-C_8) -halocicloalcoxi, (C_4-C_8) -halocicloalqueniloxi, (C_3-C_8) -cicloalquil-(C_1-C_4)-alcoxi, (C_4-C_8) -cicloalquenil-(C_1-C_4)-alcoxi, (C_3-C_8) -cicloalquil-(C_2-C_4)-alqueniloxi, (C_4-C_8) -cicloalquenil-(C_1-C_4)-alqueniloxi, (C_1-C_6) -alquil-(C_3-C_8)-cicloalcoxi, (C_2-C_6) -alquenil-(C_3-C_8)-cicloalcoxi, (C_2-C_6) -alquenil-(C_3-C_8)-cicloalcoxi, (C_1-C_6) -alquenil-(C_3-C_8)-cicloalcoxi, (C_1-C_6) -alquenil-(C_4-C_8)-cicloalqueniloxi, (C_1-C_4) -alcoxi-(C_1-C_6)-alcoxi, (C_1-C_4) -alcoxi-(C_3-C_6)-alqueniloxi, carbamoil, (C_1-C_6) -mono- o -dialquilcarbamoil, (C_1-C_6) -mono- o -dihaloalquilcarbamoil, (C_3-C_8) -mono- o -dicloalquilcarbamoil, (C_1-C_6) -alcoxcarbonil, (C_3-C_8) -cicloalcoxicarbonil, (C_1-C_6) -alcanoiloxi, (C_3-C_8) -cicloalcanoiloxi, (C_1-C_6) -haloalcoxicarbonil, (C_1-C_6) -haloalcanoiloxy, (C_1-C_6) -alcanoilamino, (C_1-C_6) -haloalcanoilamino, (C_2-C_6) -alkenoilamino, (C_3-C_8) -cicloalcanoilamino, (C_3-C_8) -cicloalquil-(C_1-C_4)-alcanoilamino, (C_1-C_6) -alquiltio, (C_3-C_6) -alqueniltio, (C_3-C_6) -alquiniltio, (C_1-C_6) -haloalquiltio, (C_3-C_6) -haloalqueniltio, (C_3-C_6) -haloalquiniltio, (C_3-C_8) -cicloalquiltio, (C_4-C_8) -cicloalqueniltio, (C_3-C_8) -halocicloalkeniltio, (C_3-C_8) cicloalquil-(C_1-C_4)-alquiltio, (C_4-C_8) -cicloalquil-(C_1-C_4)-alquiltio

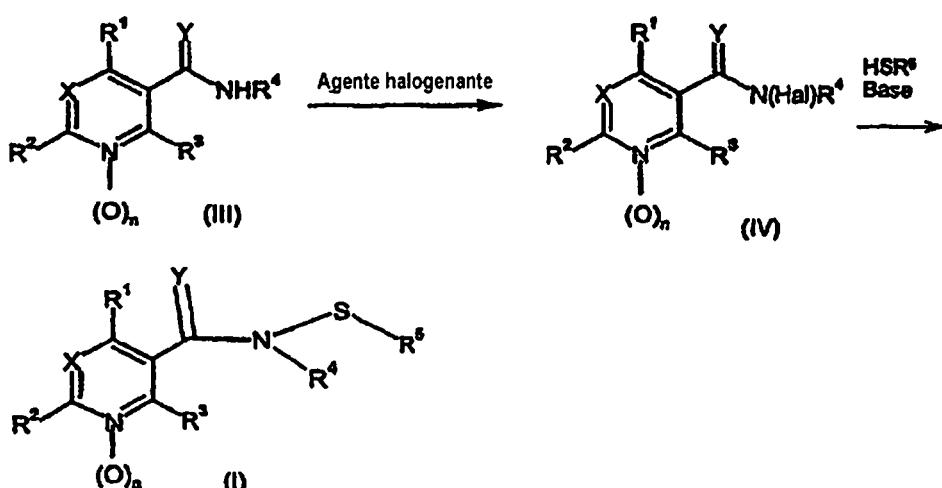
5 tio, (C₃-C₈)-cicloalquil-(C₃-C₄)-alqueniltio, (C₄-C₈)-cicloalquenil-(C₃-C₄)-alqueniltio, (C₁-C₆)-alquil-(C₃-C₈)-cicloal-
 10 quiltio, (C₂-C₆)-alquenil-(C₃-C₈)-cicloalquiltio. (C₂-C₆)-alquinil-(C₃-C₈) cicloalquiltio, (C₁-C₆)-alquil-(C₄-C₈)-ci-
 15 cloalqueniltio, (C₂-C₆)-alquenil-(C₄-C₈)-cicloalqueniltio, (C₁-C₆)-alquilsulfinitil, (C₃-C₆)-alquenilsulfinitil, (C₃-C₈)-al-
 20 quinilsulfinitil, (C₁-C₆)-haloalquilsulfinitil, (C₃-C₆)-haloalquenilsulfinitil, (C₃-C₆)-haloalquinilsulfinitil, (C₃-C₈)-cicloal-
 25 quilsulfinitil, (C₄-C₈)-cicloalquenilsulfinitil, (C₃-C₈)-halocicloalquilsulfinitil, (C₄-C₈)-halocicloalquenilsulfinitil, (C₃-C₈)-
 30 cicloalquil-(C₁-C₄)-alquilsulfinitil, (C₄-C₈)-cicloalquenil-(C₁-C₄)-alquilsulfinitil, (C₃-C₈)-cicloalquiltrifluoromethyl-
 35 sulfinitil, (C₄-C₈)-cicloalquenil-(C₃-C₄)-alquenilsulfinitil, (C₁-C₆)-alquil-(C₃-C₈)-cicloalquilsulfinitil, (C₂-C₆)-alquenil-
 40 (C₃-C₈)-cicloalquilsulfinitil, (C₂-C₆)-alquinil-(C₃-C₈)-cicloalquilsulfinitil, (C₁-C₆)-alquil-(C₄-C₈)-cicloalquenilsulfinitil,
 45 (C₂-C₆)-alquenil-(C₄-C₈)-cicloalquenilsulfinitil, (C₁-C₆)-alquilsulfonil, (C₃-C₆)-alquenilsulfonil, (C₃-C₆)-alquinilsulfo-
 50 nil, (C₁-C₆)-haloalquilsulfonil, (C₃-C₆)-haloalquenilsulfonil, (C₃-C₈)-haloalquinilsulfonil, (C₃-C₈)-cicloalquilsulfonil,
 55 (C₄-C₈)-cicloalquenilsulfonil, (C₃-C₈)-halocicloalquilsulfonil, (C₄-C₈)-halocicloalquenilsulfonil, (C₃-C₈)-cicloalquiltrifluoromethyl-
 60 sulfonil, (C₄-C₈)-cicloalquenil-(C₁-C₄)-alquilsulfonil, (C₃-C₈)-cicloalquiltrifluoromethyl-sulfonil, (C₄-C₈)-cicloalquenil-(C₃-C₄)-
 65 alquenilsulfonil, (C₁-C₆)-alquil-(C₃-C₈)-cicloalquilsulfonil, (C₁-C₆)-alquiltrifluoromethyl-(C₃-C₈)-cicloalquenilsulfonil, (C₂-C₆)-
 70 alquenil-(C₄-C₈)-cicloalquenilsulfonil, (C₁-C₆)-dialquilamino, (C₁-C₆)-alquilamino, (C₃-C₆)-alquenilamino. (C₃-C₆)-
 75 alquinilamino, (C₁-C₆)-haloalquilamino, (C₃-C₆)-haloalquenilamino, (C₃-C₈)-haloalquinilamino, (C₃-C₈)-cicloalqui-
 80 lamento, (C₄-C₈)-cicloalquenilamino, (C₃-C₈)-halocicloalkamino, (C₄-C₈)-halocicloalquenilamino, (C₃-C₈)-cicloalquiltrifluoromethyl-
 85 alquiltrifluoromethyl-amino, (C₄-C₈)-cicloalquenil-(C₁-C₄)-alquiltrifluoromethyl-amino, (C₃-C₈)-cicloalquiltrifluoromethyl-alquenilamino, (C₄-C₈)-
 90 cicloalquenil-(C₃-C₄)-alquenilamino, (C₁-C₆)-alquil-(C₃-C₈)-cicloalquiltrifluoromethyl-amino, (C₂-C₆)-alquenil-(C₃-C₈)-cicloalqui-
 95 lamento, (C₂-C₆)-alquinil-(C₃-C₆)-cicloalquiltrifluoromethyl-amino, (C₁-C₆)-alquil-(C₄-C₈)-cicloalquenilamino, (C₂-C₆)-alquenil-(C₄-C₈)-
 100 cicloalquenilamino, (C₁-C₆)-trialquilsilil, aril, ariloxi, arilto, arilsulfinitil, arilsulfonil, arilamino, aril-(C₁-C₄)-alco-
 105 xi, aril-(C₃-C₄)-alqueniloxi, aril-(C₁-C₄)-alquiltio, aril-(C₁-C₄)-alquilsulfinitil, aril-(C₁-C₄)-alquilsulfonil, aril-(C₂-C₄)-
 110 alqueniltio, aril-(C₂-C₄)-alquenilsulfinitil, aril-(C₂-C₄)-alquenilsulfonil, aril-(C₁-C₄)-alquiltrifluoromethyl-amino, aril-(C₃-C₄)-alque-
 115 nilamino, aril-(C₁-C₆)-dialquilsilil, diaril-(C₁-C₆)-alquilsilil, triarilsilil y heterociclid de 5- o 6- elementos, donde la
 120 fracción cíclica de los últimos catorce radicales mencionados es no sustituida o sustituida por uno o más radicales
 125 del grupo consistente en halógeno, ciano, nitró, amino, hidroxi, tio, (C₁-C₄)-alquil, (C₁-C₄)-haloalquil, (C₃-C₈)-ci-
 130 cloalquil, (C₁-C₄)-alcoxi, (C₁-C₄)-haloalcoxi, (C₁-C₄)-alquiltio, (C₁-C₄)-haloalquiltio, (C₁-C₄)-alquiltrifluoromethyl-amino, (C₁-C₄)-
 135 haloalquiltrifluoromethyl-amino y (C₁-C₄)-alcanoil; y, si R⁹ es aril o heterociclid, (C₁-C₄)-alquil o (C₁-C₄)-haloalquil.

30 7. Compuestos de la fórmula (II) y sales de la misma según la reivindicación 2, donde R¹ es SF₅, CHF₂, CF₂Cl o CF₃.

35 8. Compuestos de la fórmula (II) y sales de la misma según la reivindicación 2 o 7, donde X es =CH-, Y' es =O; n es 0; R¹ es CF₃, R², R³ y R⁴ son hidrógeno y R⁶ es (C₁-C₁₀)-alquil, (C₃-C₈)-cicloalquil, aril, benzil o he-
 40 terociclid que contienen uno o tres átomos de nitrógeno, oxígeno o anillos de azufre donde los residuos mencionados son opcionalmente sustituidos con uno o más residuos.

45 9. Compuestos de la fórmula (II) y sales de la misma según la reivindicación 2, 7 u 8, donde los residuos R⁴ y R⁶ transportan los residuos R⁷ como sustituyentes con el siguiente significado: R⁷ es idéntico o diferente R⁸ o dos
 50 residuos R⁷ forman, junto con los átomos a los cuales están unidos, un sistema de anillo saturado o no saturado de 3 a 8 elementos que opcionalmente es sustituido con uno o más residuos R⁸ y opcionalmente comprende heteroátomos adicionales seleccionados a partir del grupo consistente en O, N, S, SO y SO₂; y R⁸ tiene el significado definido en la
 55 reivindicación 6.

59 10. Procedimiento para la fabricación de compuestos de la fórmula (I) según las reivindicaciones 1, 3, 4, 5 y 6 que
 60 comprende las etapas de:

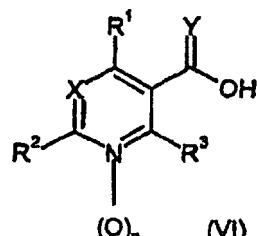


ES 2 300 468 T3

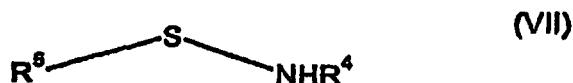
a) hacer reaccionar una carboxiamida de la fórmula (II) con un agente halogenante para dar el compuesto de la fórmula (IV), y

b) hacer reaccionar un compuesto con un tioéster R₅SH en presencia de una base para dar los productos finales de la fórmula (I), donde en estas fórmulas los residuos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X y Y así como el índice n tienen los significados como se definieron en la reivindicación 1 y Hal significa halógeno.

11. Procedimiento para la fabricación de compuestos de la fórmula (I) según las reivindicaciones 1, 3, 4, 5 y 6 que comprende la reacción de un derivado activado del ácido carboxílico o ácido tiocarboxílico de la fórmula (VI)

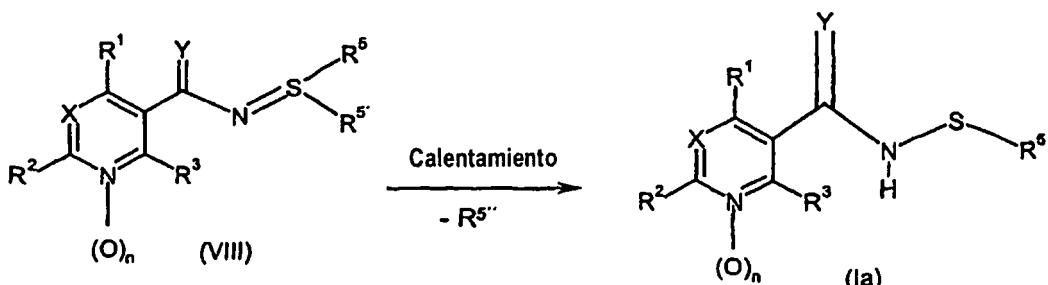


en presencia de una base junto con un compuesto de la fórmula (VII)



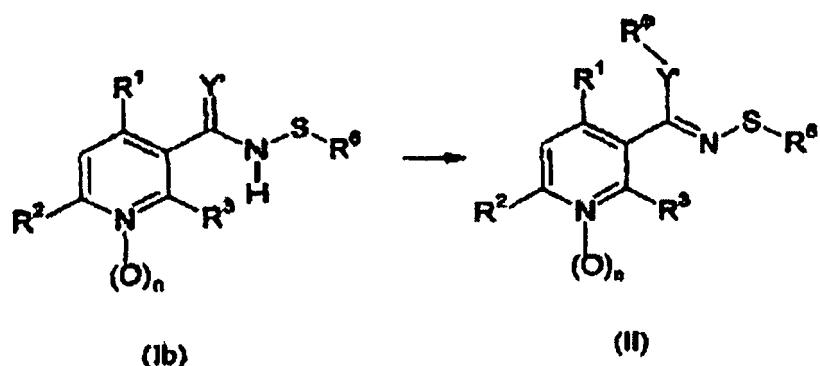
Donde en estas fórmulas los residuos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X e Y así como el índice n tienen los significados como se definieron en la reivindicación 1.

30 12. Procedimiento para la fabricación de compuestos de la fórmula (Ia) según la reivindicación 1 a través de descomposición térmica de las sulfimidas de la fórmula (VIII)



45 Donde los residuos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , X e Y así como el índice n tienen los significados como se definieron en la reivindicación 1, R^5 es uno de los residuos definidos como R^5 en la reivindicación 1 que tiene un átomo de β -hidrógeno, y $R^{5'}$ es un residuo que tiene un átomo de hidrógeno menos que grupo etilénico no saturado que se desprende correspondiente a $R^{5'}$.

50 13. Procedimientos para la fabricación de compuestos de la fórmula (II) según una o más de las reivindicaciones
2, 7, 8 y 9 que comprenden la reacción de los compuestos de la fórmula (Ib),



ES 2 300 468 T3

Junto con un alcohol de la fórmula $R^{4'}\text{-OH}$ en presencia de un ácido azodicarboxílico diéster así como de una fosfina según el esquema anterior para dar los compuestos de la fórmula (II), donde $R^{4'}$ tiene uno de los significados como se definió en la reivindicación 2 excluyendo al H y donde $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, X, Y'$ y n tienen los significados como se definieron en la reivindicación 2.

5

14. Composición que tiene efectos insecticidas, acaricidas, ixodicidas, nematicidas, molusquicidas y/o fungicidas que contienen al menos uno de los compuestos de la fórmula (I) y/o (II) para la producción de una composición o medio o una de las sales de las mismas según la reivindicación 1 y/o 2.

10 15. Utilización de los compuestos de la fórmula (I) y/o (II) o una de las sales de las mismas según la reivindicación 1 y/o 2 para la producción de una composición o medio para la preparación de una composición o un agente para controlar una plaga.

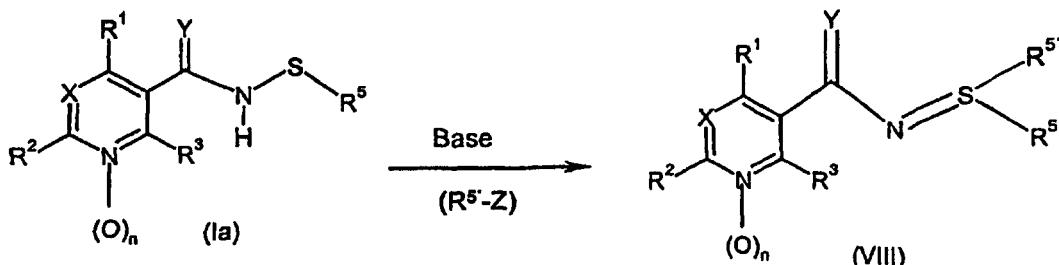
15 16. Utilización de los compuestos de la fórmula (I) y/o (II) o una de las sales de las mismas según la reivindicación 1 y/o 2 para la preparación de una composición o un agente para repeler o detener una plaga.

17. Utilización de los compuestos de la fórmula (I) y/o (II) o una de las sales de las mismas según la reivindicación 1 y/o 2 para la preparación de un medicamento veterinario.

20 25 18. Procedimiento para el control de plagas, donde las plagas son contactadas directa o indirectamente con un compuesto de la fórmula (I) y/o (II) o una de las sales de las mismas según la reivindicación 1 y/o 2, con la excepción de los usos o procedimientos practicados al cuerpo humano o animal.

25 29 19. Procedimiento para repeler o detener organismo de una plaga, donde uno o más de los compuestos de la fórmula (I) y/o (II) o una de las sales de la misma según la reivindicación 1 y/o 2 se utiliza en un lugar, del cual los organismos de la plaga deben ser repelidos o detenidos, con la excepción de los usos o procedimientos practicados al cuerpo humano o animal.

30 34 20. Procedimiento para la fabricación de sulfimidas de la fórmula (VIII) a través de una reacción de un ácido tiohidroxámico que tiene la fórmula general (Ia) en presencia de un compuesto $R^{5'}\text{-Z}$ y una base según el siguiente esquema:



Donde los residuos R^1, R^2, R^3, R^5, X e Y' , así como el índice n tienen los significados como se definieron en la reivindicación 1, $R^{5'}$ es independiente de R^5 uno de los grupos como se define como R^5 en la reivindicación 1, y Z es un grupo que se desprende.

50

55

60

65