

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 477**

51 Int. Cl.:  
**C07D 333/38** (2006.01)  
**C07D 333/54** (2006.01)  
**C07D 333/72** (2006.01)  
**C07D 409/12** (2006.01)  
**C07D 413/12** (2006.01)  
**C07D 417/12** (2006.01)  
**C07D 487/04** (2006.01)  
**A01N 43/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07724556 .1**  
96 Fecha de presentación: **25.04.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2016067**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2009**

54 Título: **Compuestos insecticidas**

30 Prioridad:  
**28.04.2006 GB 0608507**  
**25.09.2006 GB 0618907**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.11.2012**

73 Titular/es:  
**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)**  
**INTELLECTUAL PROPERTY DEPARTMENT,**  
**SCHWARZWALDALLEE 215**  
**4058 BASEL, CH**

72 Inventor/es:  
**JUNG, PIERRE;**  
**DURIEUX, PATRICIA;**  
**LUTZ, WILLIAM;**  
**MAIENFISCH, PETER;**  
**PITTERNA, THOMAS;**  
**RENOLD, PETER y**  
**ZAMBACH, WERNER**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 391 477 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Compuestos insecticidas

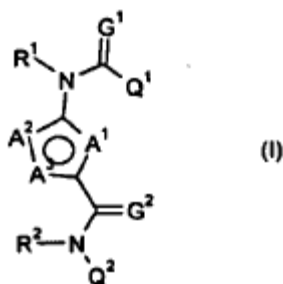
La presente invención se refiere a ciertos derivados de bisamidas heteroaromáticos, a procesos y compuestos intermedios para preparación de los mismos, a composiciones insecticidas, acaricidas, molusquicidas y nematocidas que comprenden los mismos y a métodos de utilización de los mismos para combatir y controlar plagas de insectos, ácaros, moluscos y nematodos.

Derivados de bisamidas con propiedades insecticidas se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1.714.958, EP 1.241.159, JP 2006/306771, WO 06/137376, WO 06/137395 y WO 07/017075. EP 1.241.159 describe bisamidas, algunas de las cuales contienen 3 anillos aromáticos. Sin embargo, las mismas difieren de los compuestos de la presente solicitud en que los grupos amida están situados adyacentes unos a otros en el anillo central.

Derivados de bisamidas heteroaromáticos con propiedades farmacéuticas se describen, por ejemplo, en WO 05/118579, US 6.747.127 y US 2003/199516.

Se ha encontrado ahora, sorprendentemente, que ciertos derivados de bisamidas heteroaromáticos tienen propiedades insecticidas.

La presente invención proporciona por esta razón un compuesto de fórmula (I)



en donde

dos de A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> y A<sup>3</sup> son C-X y uno de A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> o A<sup>3</sup> es azufre;

cada X es independientemente hidrógeno, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo o trifluorometilo;

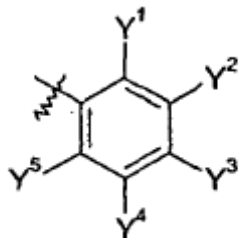
R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente uno de otro hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilcarbonilo;

G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> son independientemente uno de otro hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo o azufre;

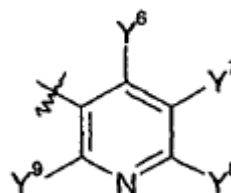
Q<sup>1</sup> es arilo o arilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes R<sup>3</sup>, que pueden ser iguales o diferentes, o Q<sup>1</sup> es heterociclilo o heterociclilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes R<sup>3</sup>, que pueden ser iguales o diferentes; en donde

cada R<sup>3</sup> es independientemente ciano, nitro, hidroxilo, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alqueno, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> haloalqueno, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquino, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> haloalquino, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> cicloalquilo, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> halocicloalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfino, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfino, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilamino, di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquil)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilcarbonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilcarboniloxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcoxycarbonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilcarbonilamino o fenilo; y

Q<sup>2</sup> es un resto de fórmula (II) o (III)



(II)



(III)

en donde

Y<sup>1</sup> e Y<sup>5</sup> son independientemente uno de otro ciano, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfino, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfino, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfonilo o C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfonilo;

Y<sup>3</sup> es C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilsulfino o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilsulfonilo;

Y<sup>2</sup> e Y<sup>4</sup> son, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo;

Y<sup>6</sup> e Y<sup>9</sup> son, independientemente uno de otro, ciano, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfino, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfino, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfonilo o C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfonilo;

$Y^8$  es  $C_1$ - $C_4$  haloalcoxi,  $C_2$ - $C_6$  perfluoroalquilo,  $C_1$ - $C_6$  perfluoroalquiltio,  $C_1$ - $C_6$  perfluoroalquilsulfinilo o  $C_1$ - $C_6$  perfluoroalquilsulfonilo;

$Y^7$  es hidrógeno, halógeno o  $C_1$ - $C_4$  alquilo; o sales o N-óxidos del mismo.

- 5 Los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes isómeros geométricos u ópticos o formas tautómeras. Esta invención abarca la totalidad de tales isómeros y tautómeros y mezclas de los mismos en todas proporciones así como formas isotópicas tales como compuestos deuterados.

Cada resto alquilo, sea solo o como parte de un grupo mayor (tal como alcoxi, alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo) es una cadena lineal o ramificada, y es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *iso*-butilo o *terc*-butilo.

- 10 Los grupos alquilo son preferentemente grupos alquilo  $C_1$  a  $C_6$ , más preferentemente  $C_1$ - $C_4$  y muy preferentemente grupos alquilo  $C_1$ - $C_3$ .

Los restos alqueno y alquino (sea solos o como parte de un grupo mayor, tal como alquenoilo o alquinoilo) pueden encontrarse en la forma de cadenas lineales o ramificadas, y los restos alqueno, en caso apropiado, pueden ser de la configuración (E) o (Z). Ejemplos son vinilo, alilo y propargilo. Los grupos alqueno y alquino son preferentemente grupos alqueno o alqueno  $C_2$  a  $C_6$ , más preferentemente  $C_2$ - $C_4$  y muy preferentemente grupos alqueno o alquino  $C_2$ - $C_3$ .

- 15

Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo.

Los grupos haloalquilo (sea solos o como parte de un grupo mayor, tal como haloalcoxi o haloalquiltio) son grupos alquilo que están sustituidos con uno o más átomos de halógeno iguales o diferentes y son, por ejemplo,  $-CF_3$ ,  $-CF_2Cl$ ,  $-CH_2CF_3$  o  $-CH_2CHF_2$ . Los grupos perfluoroalquilo (sea solos o como parte de un grupo mayor, tal como perfluoroalquiltio) son un tipo particular de grupo haloalquilo; los mismos son grupos alquilo que están completamente sustituidos con átomos de flúor y son, por ejemplo,  $-CF_3$ ,  $-CF_2CF_3$  o  $-CF(CF_3)_2$ .

- 20

Los grupos haloalqueno y haloalquino (sea solos o como parte de un grupo mayor, tal como haloalquenoilo o haloalquinoilo) son grupos alqueno y alquino, respectivamente, que están sustituidos con uno o más átomos de halógeno iguales o diferentes y son, por ejemplo,  $-CH=CF_2$ ,  $-CCl=CClF$  o  $-CHCIC\equiv CH$ .

- 25

Los grupos cicloalquilo pueden encontrarse en forma mono- o bi-cíclica y pueden estar sustituidos opcionalmente con uno o más grupos metilo. Los grupos cicloalquilo contienen preferentemente 3 a 8 átomos de carbono, más preferentemente 3 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de grupos cicloalquilo monocíclicos son ciclopropilo, 1-metilciclopropilo, 2-metilciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

- 30

Los grupos halocicloalquilo son grupos cicloalquilo que están sustituidos con uno o más átomos de halógeno iguales o diferentes y pueden estar sustituidos opcionalmente con uno o más grupos metilo. Ejemplos de grupos halocicloalquilo monocíclicos son 2,2-dicloro-ciclopropilo, 2,2-dicloro-1-metil-ciclopropilo y 2-cloro-4-fluorociclohexilo.

En el contexto de la presente memoria descriptiva, el término "arilo" se refiere a un sistema de anillos que puede ser mono-, bi- o tricíclico. Ejemplos de tales anillos incluyen fenilo, naftalenilo, antracenoilo, indenilo o fenantrenilo. Un grupo arilo preferido es fenilo (por ejemplo, 2-bromo-fenilo, 5-cloro-2-fluoro-fenilo, 3-cloro-2-hidroxi-fenilo, 2-cloro-fenilo, 3-cloro-fenilo, 3-cloro-2,4,5-trifluoro-fenilo, 4-ciano-fenilo, 2,5-dicloro-fenilo, 2,3-difluoro-fenilo, 4-N,N-dimetilamino-fenilo, 4-difenilo, 2-fluoro-fenilo, 4-fluoro-fenilo, 2-fluoro-3-trifluorometil-fenilo, 2-fluoro-5-trifluorometil-fenilo, 4-fluoro-3-trifluorometil-fenilo, 4-*iso*-propil-fenilo, 4-metoxicarbonil-fenilo, 2-metoxi-fenilo, 4-metoxi-fenilo, 2-metil-fenilo, 4-metiltio-fenilo, 2-metiltio-4-trifluorometil-fenilo, 4-nitro-fenilo, fenilo, 2-trifluorometoxi-fenilo, 4-trifluorometoxi-fenilo, 2-trifluorometil-fenilo y 4-trifluorometil-fenilo).

- 35  
40

El término "heteroarilo" se refiere a un sistema de anillos aromáticos que contiene al menos un heteroátomo y está constituido por un solo anillo o por dos o más anillos condensados. Preferentemente, los anillos individuales contendrán hasta 3, y los sistemas bicíclicos hasta 4 heteroátomos que se seleccionarán preferentemente de nitrógeno, oxígeno y azufre. Ejemplos de tales grupos incluyen piridilo (por ejemplo, 5-bromo-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirid-4-ilo, 6-cloropirid-3-ilo, 3-cloro-5-trifluorometil-pirid-2-ilo, 2-fluoro-pirid-3-ilo, 3-metil-pirid-2-ilo, 2-metiltio-pirid-3-ilo, pirid-3-ilo y pirid-4-ilo), piridazinilo, pirimidinilo (por ejemplo, pirimidin-5-ilo, tal como 6-metil-2-fenil-pirimidin-5-ilo), pirazinilo, furanilo (por ejemplo, furan-2-ilo y furan-5-ilo, tal como 2-bromo-furan-5-ilo), tiofenilo (por ejemplo, tiofen-2-ilo y tiofen-3-ilo, tal como 4-metoxi-tiofen-3-ilo, y tiofen-5-ilo, tal como 2-cloro-tiofen-5-ilo), oxazolilo (por ejemplo, oxazol-4-ilo, tal como 5-fenil-oxazol-4-ilo), isoxazolilo (por ejemplo, isoxazol-4-ilo, tal como 5-metil-3-fenil-isoxazol-4-ilo), oxadiazolilo, tiazolilo (por ejemplo, tiazol-5-ilo, tal como 4-metil-2-fenil-tiazol-5-ilo), isotiazolilo, tiadiazolilo (por ejemplo, tiadiazol-4-ilo y tiadiazol-5-ilo, tal como 4-metil-tiadiazol-5-ilo), pirrolilo (por ejemplo, pirrol-3-ilo, tal como 1,2,5-trimetil-pirrol-3-ilo), pirazolilo (por ejemplo, pirazol-4-ilo, tal como 5-metil-1-fenil-1H-pirazol-4-ilo, y pirazol-5-ilo, tal como 1,3-dimetil-1H-pirazol-5-ilo), imidazolilo (por ejemplo, 1H-imidazol-4-ilo), triazolilo y tetrazolilo.

- 45  
50  
55

Un grupo heteroarilo preferido es piridina. Ejemplos de grupos bicíclicos son benzotiofenilo (por ejemplo, benzo[b]tiofen-5-ilo), bencimidazolilo (por ejemplo, 1Hbencimidazol-5-ilo), benzotiadiazolilo (por ejemplo, benzo[1,2,5]tiadiazol-5-ilo), quinolinilo (por ejemplo, quinolin-2-ilo), cinnolinilo (por ejemplo, cinnolin-4-ilo), quinoxalinilo

(por ejemplo, quinoxalin-2-ilo) y pirazolo[1,5-a]pirimidinilo (por ejemplo, pirazolo[1,5-a]pirimidin-6-ilo, tal como 2,7-dimetil-pirazolo[1,5-a]pirimidin-6-ilo).

El término "heterociclilo" se define de modo que incluye heteroarilo y adicionalmente sus análogos insaturados o parcialmente insaturados tales como 4,5,6,7-tetrahidro-benzotiofenilo (por ejemplo, 4,5,6,7-tetrahidro-benzo[c]tiofenilo), cromen-4-onilo (por ejemplo, cromen-4-on-2-ilo), 9H-fluorenilo (por ejemplo, 9H-fluoren-4-ilo), 3,4-dihidro-2H-benzo-1,4-tioxepinilo (por ejemplo, 3,4-dihidro-2H-benzo[b][1,4]dioxepin-7-ilo), 2,3-dihidro-benzofuranilo (por ejemplo 2,3-dihidro-benzofuran-5-ilo), piperidinilo, 1,3-dioxolanilo, 1,3-dioxanilo, 4,5-dihidro-isoxazolilo, tetrahidrofurano y morfolinilo.

Valores preferidos de A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup>, Y<sup>6</sup>, Y<sup>7</sup>, Y<sup>8</sup> e Y<sup>9</sup> son, en cualquier combinación, como se indica más adelante.

Preferentemente, A<sup>1</sup> y A<sup>3</sup> son C-X y A<sup>2</sup> es azufre.

Preferentemente, cada X es independientemente hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo o trifluorometilo, más preferentemente hidrógeno, flúor, cloro, bromo o metilo, aún más preferentemente hidrógeno, cloro, bromo o metilo, y muy preferentemente hidrógeno.

15 Preferentemente, R<sup>1</sup> es hidrógeno, metilo, etilo, o acetilo, muy preferentemente hidrógeno.

Preferentemente R<sup>2</sup> es hidrógeno, metilo, etilo, o acetilo, muy preferentemente hidrógeno

Preferentemente G<sup>1</sup> es oxígeno.

Preferentemente G<sup>2</sup> es oxígeno.

20 Preferentemente Q<sup>1</sup> es fenilo, piridilo, furanilo, tiofenilo, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo, o fenilo, piridilo, furanilo, tiofenilo, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados independientemente de ciano, hidroxilo, fluoro, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo, nitro o fenilo. Más preferiblemente, Q<sup>1</sup> es fenilo o piridilo, o fenilo o piridilo sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados independientemente de ciano, hidroxilo, fluoro, cloro, metilo, trifluorometilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o fenilo. Aún más preferentemente Q<sup>1</sup> es fenilo o piridilo sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados independientemente de ciano, fluoro, cloro o metilo. Grupos especialmente preferidos para Q<sup>1</sup> son 5-bromo-furan-2-ilo, 2-bromo-fenilo, 5-bromo-pirid-3-ilo, 2-cloro-fenilo, 3-cloro-fenilo, 2-cloro-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirid-4-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 5-cloro-tiofen-2-ilo, 3-cloro-5-trifluorometil-pirid-2-ilo, 4-ciano-fenilo, 2,5-dicloro-fenilo, 2,3-difluoro-fenilo, 1,3-dimetil-pirazol-5-ilo, 2-fluoro-fenilo, 4-fluoro-fenilo, 2-fluoro-pirid-3-ilo, 2-fluoro-3-trifluorometil-fenilo, furan-2-ilo, 2-metil-fenilo, 3-metil-pirid-2-ilo, 4-metiltio-fenilo, 2-metiltio-pirid-3-ilo, 4-nitro-fenilo, fenilo, pirid-3-ilo, pirid-4-ilo, 2-trifluorometil-fenilo y 4-trifluorometil-fenilo. Grupos muy especialmente preferidos para Q<sup>1</sup> son 5-bromo-furan-2-ilo, 2-bromo-fenilo, 5-bromo-pirid-3-ilo, 2-cloro-fenilo, 3-cloro-fenilo, 2-cloro-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirid-4-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 5-cloro-tiofen-2-ilo, 3-cloro-5-trifluorometil-pirid-2-ilo, 4-ciano-fenilo, 2,5-dicloro-fenilo, 2,3-difluoro-fenilo, 1,3-dimetil-pirazol-5-ilo, 4-fluoro-fenilo, 2-fluoro-pirid-3-ilo, 2-fluoro-3-trifluorometil-fenilo, furan-2-ilo, 2-metil-fenilo, 3-metil-pirid-2-ilo, 4-metiltio-fenilo, 4-nitro-fenilo, fenilo y pirid-3-ilo.

35 Un grupo particularmente preferido de compuestos son compuestos de fórmula (I) en la cual Q<sup>1</sup> es arilo o arilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes R<sup>3</sup>, que pueden ser iguales o diferentes.

Preferentemente, Q<sup>1</sup> es fenilo o fenilo sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de ciano, hidroxilo, fluoro, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo, nitro o fenilo. Más preferiblemente, Q<sup>1</sup> es fenilo o fenilo sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados independientemente de ciano, hidroxilo, fluoro, cloro, metilo, trifluorometilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o fenilo. Aún más preferentemente Q<sup>1</sup> es fenilo sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados independientemente de ciano, fluoro, cloro o metilo. Grupos muy especialmente preferidos para Q<sup>1</sup> son 2-bromo-fenilo, 2-cloro-fenilo, 3-cloro-fenilo, 4-ciano-fenilo, 2,5-dicloro-fenilo, 2,3-difluoro-fenilo, 2-fluoro-fenilo, 4-fluoro-fenilo, 2-fluoro-3-trifluorometil-fenilo, 2-metil-fenilo, 4-metiltio-fenilo, 4-nitro-fenilo, fenilo, 2-trifluorometil-fenilo y 4-trifluorometil-fenilo. Grupos muy especialmente preferidos para Q<sup>1</sup> son 2-bromo-fenilo, 2-cloro-fenilo, 3-cloro-fenilo, 4-ciano-fenilo, 2,5-dicloro-fenilo, 2,3-difluoro-fenilo, 4-fluoro-fenilo, 2-fluoro-3-trifluorometil-fenilo, 2-metil-fenilo, 4-metiltio-fenilo, 4-nitro-fenilo y fenilo.

Otros grupos particularmente preferidos de compuestos son compuestos de fórmula (I) en donde Q<sup>1</sup> es heterociclilo o heterociclilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes R<sup>3</sup>, que pueden ser iguales o diferentes. El grupo heterociclilo es preferentemente un grupo heteroarilo.

50 Preferentemente, Q<sup>1</sup> es piridilo, furanilo, tiofenilo, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo, or piridilo, furanilo, tiofenilo, pirazolilo o 1,2,3-tiadiazolilo sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados independientemente de ciano, hidroxilo, fluoro, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo, nitro o fenilo. Más preferiblemente, Q<sup>1</sup> es piridilo o piridilo sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados independientemente de ciano, hidroxilo, fluoro, cloro, metilo, trifluorometilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo o fenilo. Aún más preferentemente Q<sup>1</sup> es piridilo sustituido con uno a tres sustituyentes seleccionados independientemente de ciano, fluoro,

5 cloro o metilo. Grupos especialmente preferidos para  $Q^1$  son 5-bromo-furan-2-ilo, 5-bromo-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirid-4-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 5-cloro-tiofen-2-ilo, 3-cloro-5-trifluorometil-pirid-2-ilo, 1,3-dimetil-pirazol-5-ilo, 2-fluoro-pirid-3-ilo, furan-2-ilo, 3-metil-pirid-2-ilo, 2-metiltio-pirid-3-ilo, pirid-3-ilo y pirid-4-ilo. Grupos más especialmente preferidos para  $Q^1$  son 5-bromo-furan-2-ilo, 5-bromo-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirid-4-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 5-cloro-tiofen-2-ilo, 3-cloro-5-trifluorometil-pirid-2-ilo, 3-dimetil-pirazol-5-ilo, 2-fluoro-pirid-3-ilo, furan-2-ilo, 3-metil-pirid-2-ilo y pirid-3-ilo. Grupos muy especialmente preferidos para  $Q^1$  son 5-bromo-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirid-4-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 3-cloro-5-trifluorometil-pirid-2-ilo, 2-fluoropirid-3-ilo, 3-metil-pirid-2-ilo y pirid-3-ilo.

10 Preferentemente  $Q^2$  es un resto de fórmula (II). Grupos especialmente preferidos para  $Q^2$  son 4-heptafluoroisopropil-2,6-dimetil-fenilo y 4-heptafluoroisopropil-2,6-dietil-fenilo.

Preferentemente  $Y^1$  es ciano, cloro, metilo, etilo o trifluorometilo, más preferentemente metilo o etilo, y muy preferentemente metilo.

Preferentemente  $Y^2$  es hidrógeno, fluoro, cloro o metilo, muy preferentemente hidrógeno.

15 Preferentemente  $Y^3$  es heptafluoropropilo, heptafluoroprop-2-ilo, heptafluoropropiltio, heptafluoropropilsulfinilo, heptafluoropropilsulfonilo, heptafluoroprop-2-iltio, heptafluoroprop-2-ilsulfinilo, heptafluoroprop-2-ilosulfonil o nonafluorobut-2-il, más preferente heptafluoroprop-2-ilo.

Preferentemente  $Y^4$  es hidrógeno, fluoro, cloro o metilo, muy preferentemente hidrógeno.

Preferentemente  $Y^5$  es ciano, cloro, metilo, etilo o trifluorometilo, más preferentemente metilo o etilo, y muy preferentemente metilo

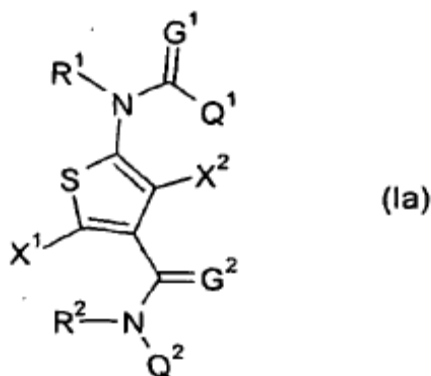
20 Preferentemente  $Y^6$  es ciano, cloro, metilo, etilo o trifluorometilo, más preferentemente metilo o etilo, y muy preferentemente metilo.

Preferentemente  $Y^7$  es hidrógeno, fluoro, cloro o metilo, muy preferentemente hidrógeno.

25 Preferentemente  $Y^8$  es heptafluoropropilo, heptafluoroprop-2-ilo, heptafluoropropiltio, heptafluoropropilsulfinilo, heptafluoropropilsulfonilo, heptafluoroprop-2-iltio, heptafluoroprop-2-ilsulfinilo, heptafluoroprop-2-ilsulfonilo o nonafluorobut-2-ilo, muy preferentemente heptafluoroprop-2-ilo.

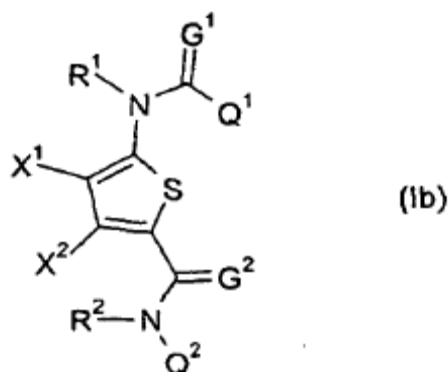
Preferentemente  $Y^9$  es ciano, cloro, metilo, etilo o trifluorometilo, más preferentemente metilo o etilo, y muy preferentemente metilo.

Un grupo particularmente preferido de compuestos son compuestos de fórmula (Ia)



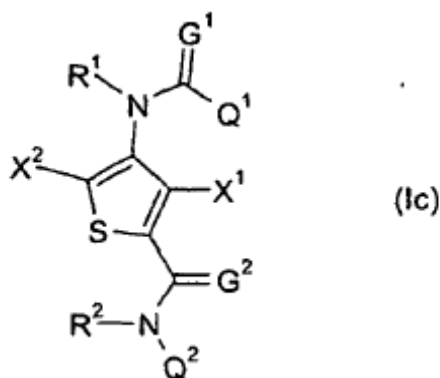
30 en la cual  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $G^1$ ,  $G^2$ ,  $Q^1$  y  $Q^2$  son como se define en relación con la fórmula (I) y  $X^1$  y  $X^2$  se definen independientemente como X en relación con la fórmula (I); o sales o N-óxidos de los mismos. Las preferencias para  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $G^1$ ,  $G^2$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ , X,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$ ,  $Y^6$ ,  $Y^7$ ,  $Y^8$  e  $Y^9$  son las mismas que las preferencias indicadas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Un grupo de compuestos muy particularmente preferidos son compuestos de fórmula (Ia) en los cuales  $X^1$  y  $X^2$  son ambos hidrógeno.

35 Otro grupo de compuestos particularmente preferidos son compuestos de fórmula (Ib)



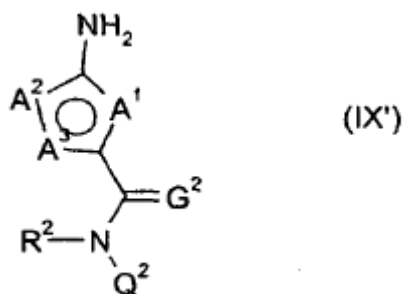
- 5 en la cual  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $G^1$ ,  $G^2$ ,  $Q^1$  y  $Q^2$  son como se define en relación con la fórmula (I) y  $X^1$  y  $X^2$  se definen independientemente como X en relación con la fórmula I; o sales o N-óxidos de los mismos. Las preferencias para  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $G^1$ ,  $G^2$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ , X,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$ ,  $Y^6$ ,  $Y^7$ ,  $Y^8$  e  $Y^9$  son las mismas que las preferencias indicadas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Un grupo de compuestos muy particularmente preferidos son compuestos de fórmula (Ib) en la cual  $X^1$  y  $X^2$  son ambos hidrógeno. Un grupo adicional de compuestos muy particularmente preferidos son compuestos de fórmula (Ib) en la cual  $X^1$  es bromo y  $X^2$  es hidrógeno.

Un grupo adicional de compuestos particularmente preferidos son compuestos de fórmula (Ic)



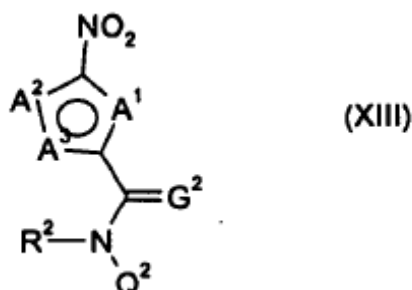
- 10 en la cual  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $G^1$ ,  $G^2$ ,  $Q^1$  y  $Q^2$  son como se define en relación con la fórmula (I) y  $X^1$  y  $X^2$  se definen independientemente como X en relación con la fórmula (I); o sales o N-óxidos de los mismos. Las preferencias para  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $G^1$ ,  $G^2$ ,  $Q^1$ ,  $Q^2$ , X,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$ ,  $Y^6$ ,  $Y^7$ ,  $Y^8$  e  $Y^9$  son las mismas que las preferencias indicadas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I). Un grupo de compuestos muy particularmente preferidos son compuestos de fórmula (Ic) en la cual  $X^1$  y  $X^2$  son ambos hidrógeno. Un grupo adicional de compuestos muy particularmente preferidos son compuestos de fórmula (Ic) en la cual  $X^1$  es hidrógeno y  $X^2$  es cloro. Otro grupo adicional de compuestos muy particularmente preferidos son compuestos de fórmula (Ic) en los cuales  $X^1$  es hidrógeno y  $X^2$  es bromo. Otro grupo de compuestos muy particularmente preferidos son compuestos de fórmula (Ic) en los cuales  $X^1$  es hidrógeno y  $X^2$  es metilo.

- 20 Ciertos compuestos intermedios son nuevos y como tales forman un aspecto adicional de la invención. Un grupo de compuestos intermedios nuevos de este tipo son compuestos de fórmula (IX')



en la cual  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $R^2$ ,  $G^2$ , y  $Q^2$  son como se define en relación con la fórmula (I); o sales o N-óxidos de los mismos. Las preferencias para  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $R^2$ ,  $G^2$ ,  $Q^2$ ,  $X$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$ ,  $Y^6$ ,  $Y^7$ ,  $Y^8$  e  $Y^9$  son las mismas que las preferencias indicadas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I).

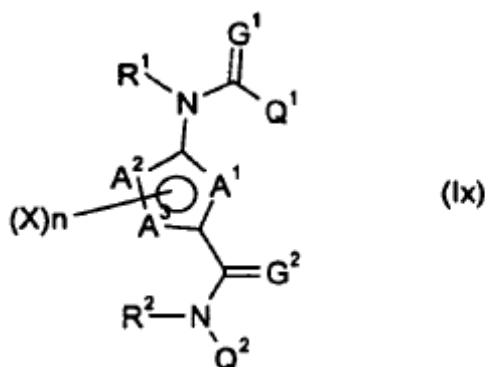
Un grupo adicional de compuestos intermedios nuevos son compuestos de fórmula (XIII)



5

en la cual  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $R^2$ ,  $G^2$ , y  $Q^2$  son como se define en relación con la fórmula (I); o sales o N-óxidos de los mismos. Las preferencias para  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $R^2$ ,  $G^2$ ,  $Q^2$ ,  $X$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$ ,  $Y^6$ ,  $Y^7$ ,  $Y^8$  e  $Y^9$  son las mismas que las preferencias indicadas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I).

Una realización de la presente invención proporciona un compuesto de fórmula (Ix)



10

en la cual

$A^1$ ,  $A^2$  y  $A^3$  son carbono y uno es azufre;

$R^1$  y  $R^2$  son independientemente uno de otro hidrógeno,  $C_1$ - $C_4$  alquilo o  $C_1$ - $C_4$  alquilcarbonilo;

$G^1$  y  $G^2$  son independientemente uno de otro oxígeno o azufre;

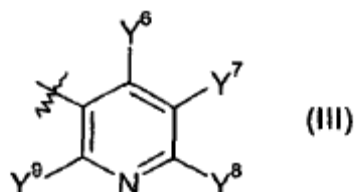
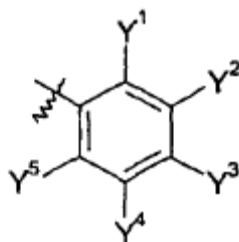
15  $X$  son independientemente uno de otro halógeno,  $C_1$ - $C_3$  alquilo o trifluorometilo;

$n$  es 0, 1, 2 ó 3;

$Q^1$  es arilo o arilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes seleccionados independiente de  $R^3$ , o heterociclilo o heterociclilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes seleccionados independientemente de  $R^3$ ; en donde

20  $R^3$  son independientemente uno de otro ciano, nitro, hidroxilo, halógeno,  $C_1$ - $C_4$  alquilo,  $C_1$ - $C_4$  haloalquilo,  $C_2$ - $C_4$  alqueno,  $C_2$ - $C_4$  haloalqueno,  $C_2$ - $C_4$  alquino,  $C_2$ - $C_4$  haloalquino,  $C_3$ - $C_6$  cicloalquilo,  $C_3$ - $C_6$  halocicloalquilo,  $C_1$ - $C_3$  alcoxi,  $C_1$ - $C_3$  haloalcoxi,  $C_1$ - $C_3$  alquiltio,  $C_1$ - $C_3$  haloalquiltio,  $C_1$ - $C_3$  alquilsulfinilo,  $C_1$ - $C_3$  haloalquilsulfinilo,  $C_1$ - $C_3$  alquilsulfonilo,  $C_1$ - $C_3$  haloalquilsulfonilo,  $C_1$ - $C_4$  alquilamino, di-( $C_1$ - $C_4$  alquilamino),  $C_1$ - $C_4$  alquilcarbonilo,  $C_1$ - $C_4$  alquilcarbonilo,  $C_1$ - $C_4$  alcoxycarbonilo,  $C_1$ - $C_4$  alquilcarbonilamino o fenilo; y

$Q^2$  es un resto de fórmula (II) o (III)



25

en las cuales

$Y^1$  e  $Y^5$  son independientemente uno de otro ciano, halógeno,  $C_1$ - $C_4$  alquilo,  $C_1$ - $C_4$  haloalquilo,  $C_1$ - $C_3$  alquiltio,  $C_1$ - $C_3$  haloalquiltio,  $C_1$ - $C_3$  alquilsulfinilo,  $C_1$ - $C_3$  haloalquilsulfinilo,  $C_1$ - $C_3$  alquilsulfonilo o  $C_1$ - $C_3$  haloalquilsulfonilo;

$Y^3$  es  $C_2$ - $C_6$  perfluoroalquilo,  $C_1$ - $C_6$  perfluoroalquiltio,  $C_1$ - $C_6$  perfluoroalquilsulfinilo o  $C_1$ - $C_6$  perfluoroalquilsulfonilo;

Y<sup>2</sup> e Y<sup>4</sup> son, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo;  
 Y<sup>6</sup> e Y<sup>9</sup> son, independientemente uno de otro, ciano, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfonilo o C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfonilo;  
 Y<sup>8</sup> es C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalcoxi, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilsulfinilo o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilsulfonilo;  
 Y<sup>7</sup> es hidrógeno, halógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo;  
 o sales o N-óxidos del mismo.

Preferentemente, A<sup>1</sup> y A<sup>3</sup> son carbono y A<sup>2</sup> es azufre.

Preferentemente X es flúor, cloro, metilo o trifluorometilo, muy preferentemente fluoro, cloro o metilo.

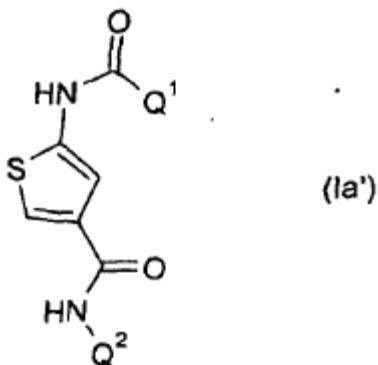
10 Preferentemente n es 0, 1 ó 2, aún más preferentemente 0 ó 1, y muy preferentemente 0.

Las preferencias para R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup>, Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup>, Y<sup>6</sup>, Y<sup>7</sup>, Y<sup>8</sup> e Y<sup>9</sup> son las mismas que las preferencias indicadas para los sustituyentes correspondientes de los compuestos de la fórmula (I).

Los compuestos de las Tablas 1 a 7 siguientes ilustran los compuestos de la invención.

Tabla 1:

15 La Tabla 1 proporciona 29 compuestos de fórmula (Ia') en la cual Q<sup>2</sup> es 2,6-dimetil-4-perfluoroisopropil-fenilo.



Números de compuesto	Q <sup>1</sup>
1.01	5-bromo-furan-2-ilo
1.02	2-bromo-fenilo
1.03	5-bromo-pirid-3-ilo
1.04	2-cloro-fenilo
1.05	3-cloro-fenilo
1.06	2-cloro-pirid-3-ilo
1.07	2-cloro-pirid-4-ilo
1.08	6-cloro-pirid-3-ilo
1.09	5-cloro-tiofen-2-ilo
1.10	3-cloro-5-trifluorometil-pirid-2-ilo
1.11	4-ciano-fenilo
1.12	2,5-dicloro-fenilo
1.13	2,3-di fluoro-fenilo
1.14	1,3-dimetil-pirazol-5-ilo
1.15	2-fluoro-fenilo
1.16	4-fluoro-fenilo



Números de compuesto	Q <sup>1</sup>
1.17	2-fluoro-pirid-3-ilo
1.18	2-fluoro-3-trifluorometil-fenilo
1.19	furan-2-ilo
1.20	2-metil-fenilo
1.21	3-metil-pirid-2-ilo
1.22	4-metiltio-fenilo
1.23	2-metiltio-pirid-3-ilo
1.24	4-nitro-fenilo
1.25	fenilo
1.26	pirid-3-ilo
1.27	pirid-4-ilo
1.28	2-trifluorometil-fenilo
1.29	4-trifluorometil-fenilo

Tabla 2:

5 La Tabla 2 proporciona 29 compuestos de fórmula (Ib') en la cual Q<sup>2</sup> es 2,6-dimetil-4-perfluoroisopropil-fenilo y Q<sup>1</sup> tiene los valores enumerados en la Tabla 1.

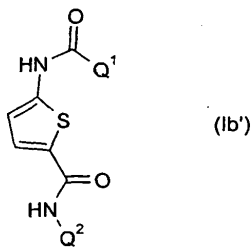


Tabla 3:

10 La Tabla 3 proporciona 29 compuestos de fórmula (Ic') en la cual Q<sup>2</sup> es 2,6-dimetil-4-perfluoroisopropil-fenilo y Q<sup>1</sup> tiene los valores enumerados en la Tabla 1.

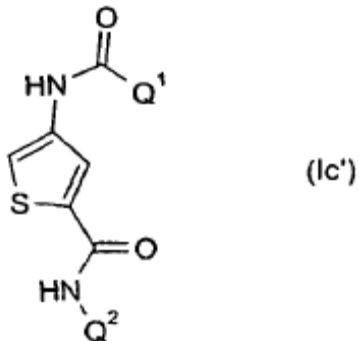


Tabla 4:

15 La Tabla 4 proporciona 29 compuestos de fórmula (Ib'') en la cual Q<sup>2</sup> es 2,6-dimetil-4-perfluoroisopropil-fenilo y Q<sup>1</sup> tiene los valores enumerados en la Tabla 1.

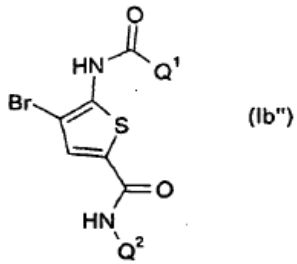


Tabla 5:

5 La Tabla 5 proporciona 29 compuestos de fórmula (Ic'') en la cual Q<sup>2</sup> es 2,6-dimetil-4-perfluoroisopropil-fenilo y Q<sup>1</sup> tiene los valores enumerados en la Tabla 1.

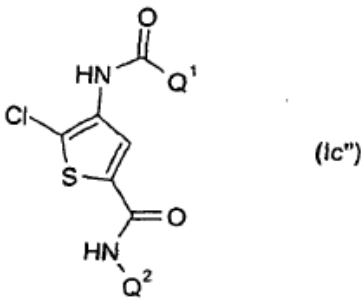
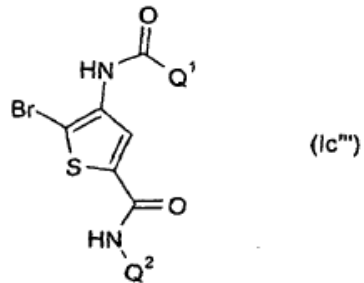


Tabla 6:

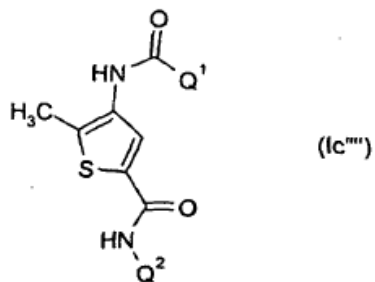
La Tabla 6 proporciona 29 compuestos de fórmula (Ic''') en la cual Q<sup>2</sup> es 2,6-dimetil-4-perfluoroisopropil-fenilo y Q<sup>1</sup> tiene los valores enumerados en la Tabla 1.



10

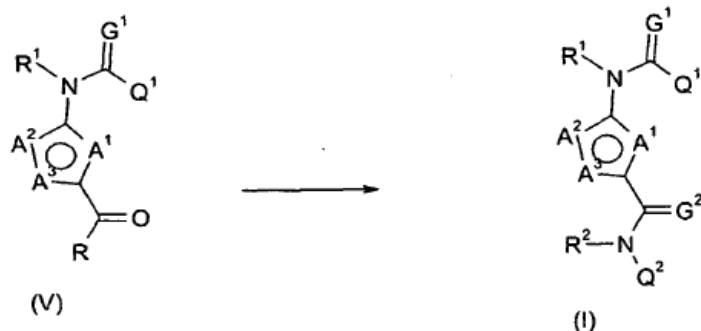
Tabla 7:

La Tabla 7 proporciona 29 compuestos de fórmula (Ic''') en la cual Q<sup>2</sup> es 2,6-dimetil-4-perfluoroisopropil-fenilo y Q<sup>1</sup> tiene los valores enumerados en la Tabla 1.



15 Los compuestos de la invención pueden producirse por una diversidad de métodos.

1) Los compuestos de fórmula (I), en la cual  $G^1$  y  $G^2$  son oxígeno, se pueden obtener por tratamiento de un compuesto de fórmula (V), en la cual  $G^1$  es oxígeno y R es OH,  $C_1-C_6$  alcoxi o Cl, F o Br con una amina de fórmula  $NHR^2Q^2$ :

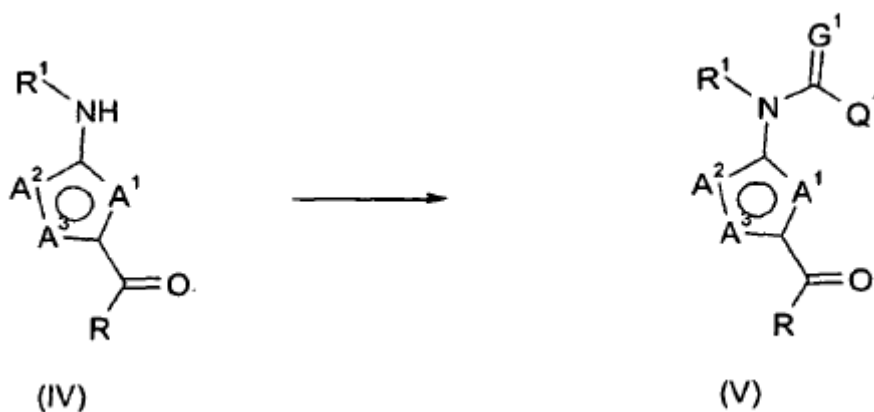


5 Cuando R es OH, tales reacciones se llevan a cabo usualmente en presencia de un reactivo de acoplamiento, tal como DCC (N,N'-diciclohexilcarbodiimida), EDC (hidrocloruro de 1-etil-3-[3-dimetilamino-propil]-carbodiimida) o BOP-Cl (bis(cloruro 2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico), en presencia de una base, tal como piridina, trietilamina, 4-(dimetilamino)-piridina o diisopropiletilamina, y opcionalmente en presencia de un catalizador nucleófilo, tal como hidroxibenzotriazol. Cuando R es Cl, tales reacciones se llevan a cabo usualmente en condiciones básicas (por ejemplo en presencia de piridina, trietilamina, 4-(dimetilamino)-piridina o diisopropiletilamina), opcionalmente de nuevo en presencia de un catalizador nucleófilo. Cuando R es  $C_1-C_6$  alcoxi, a veces es posible convertir el éster directamente en la amida por calentamiento del éster y la amina juntos en un proceso térmico.

2) Los haluros de ácido de fórmula (V), en la cual  $G^1$  es oxígeno y R es Cl, F o Br, se pueden obtener a partir de un ácido carboxílico de fórmula (V), en la cual  $G^1$  es oxígeno y R es OH, en condiciones estándar, tales como tratamiento con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo.

3) Los ácidos carboxílicos de fórmula (V), en la cual  $G^1$  es oxígeno y R es OH, se pueden obtener a partir de un éster de fórmula (V), en la cual  $G^1$  es oxígeno y R es  $C_1-C_6$  alcoxi. Es conocido por las personas expertas en la técnica que existen muchos métodos para la hidrólisis de tales ésteres dependiendo de la naturaleza del grupo alcoxi. Un método utilizado para conseguir dicha transformación es el tratamiento del éster con un hidróxido alcalino, tal como hidróxido de sodio, en un disolvente, tal como etanol.

4) Los ésteres de fórmula (V), en la cual  $G^1$  es oxígeno y R es  $C_1-C_6$  alcoxi, se pueden obtener por tratamiento de un compuesto de fórmula (IV), en la cual R es  $C_1-C_6$  alcoxi, por acilación con un ácido carboxílico de fórmula  $Q^1-COOH$  o un haluro de ácido de fórmula  $Q^1-COHal$ , en la cual Hal es Cl, F o Br, en condiciones estándar como se describe en 1):



5) Los compuestos de fórmula (IV), en la cual R es  $C_1-C_6$  alcoxi, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (VI) por tratamiento secuencial con un alcohol R-OH en condiciones ácidas seguido por formación del enlace N-R<sup>1</sup>. Es conocido por las personas expertas en la técnica que existen muchos métodos para la formación de este enlace, dependiendo de la naturaleza del sustituyente R<sup>1</sup>:



Por ejemplo, la aminación reductora puede realizarse por tratamiento de la amina con un aldehído o cetona y un agente reductor tal como cianoborohidruro de sodio. Alternativamente, la alquilación puede realizarse por tratamiento de la amina un agente de alquilación tal como un haluro de alquilo, opcionalmente en presencia de una base.

5 Alternativamente, la arilación puede realizarse por tratamiento de la amina con un haluro o sulfonato de arilo en presencia de un sistema adecuado catalizador/ligando, a menudo un complejo de paladio (0).

6) Alternativamente, los compuestos de fórmula (IV), en la cual R es C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcoxi, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (VII) en la cual R es C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcoxi y LG es un grupo lábil, tal como flúor, cloro o sulfonato, por desplazamiento nucleófilo del grupo lábil por una amina de fórmula R<sup>1</sup>-NH<sub>2</sub>.



10

Los compuestos de fórmula (VII) y las aminas de fórmula R<sup>1</sup>-NH<sub>2</sub> son, o bien compuestos conocidos, o se pueden obtener por métodos conocidos por una persona experta en la técnica.

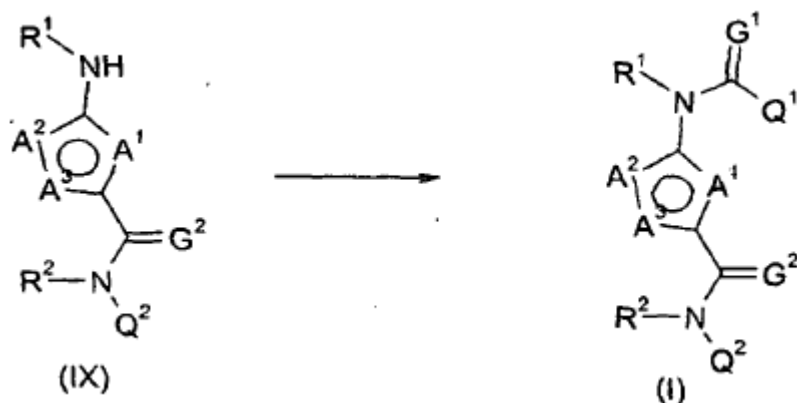
7) Los compuestos de fórmula (I), en la cual G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> son azufre, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (I), en la cual G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> son oxígeno, por tratamiento con un reactivo de transferencia de azufre, tal como reactivo de Lawesson o pentasulfuro de fósforo.

15

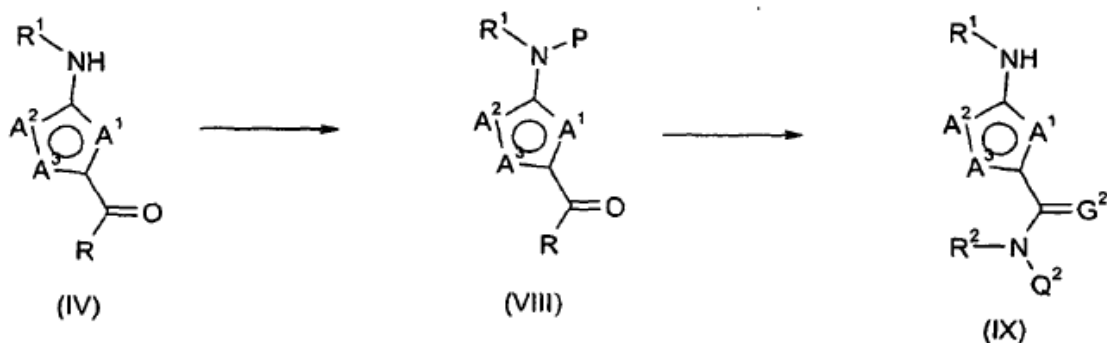
8) Los compuestos de fórmula (I), en la cual G<sup>1</sup> es azufre y G<sup>2</sup> es oxígeno, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (V), en la cual G<sup>1</sup> es oxígeno y R es OH o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcoxi, por tratamiento con un reactivo de transferencia de azufre, tal como reactivo de Lawesson o pentasulfuro de fósforo, antes de acoplamiento con la amina de fórmula NHR<sup>2</sup>Q<sup>2</sup>.

20

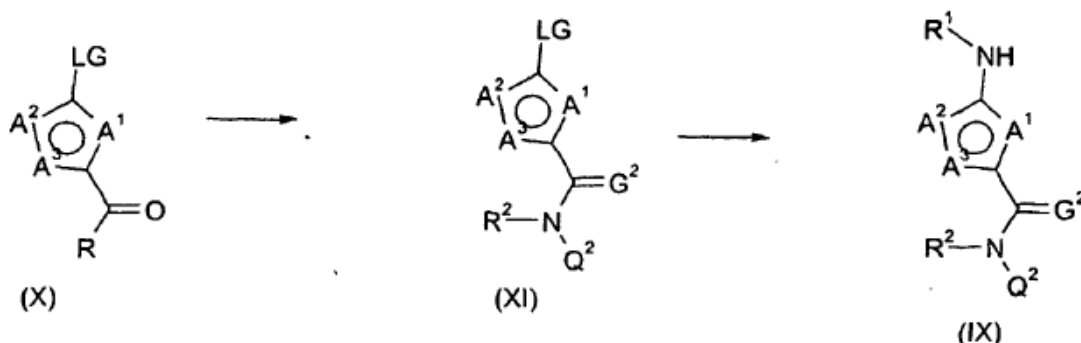
9) Alternativamente, los compuestos de fórmula (I), en la cual G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> son oxígeno, se pueden obtener por el tratamiento de un compuesto de fórmula (IX), en la cual G<sup>2</sup> es oxígeno, con un ácido carboxílico de fórmula Q<sup>1</sup>-COOH o un haluro de ácido de fórmula Q<sup>1</sup>-COHal, en donde Hal es Cl, F o Br, en condiciones estándar como se describe en 1):



- 10) Los compuestos de fórmula (IX), en la cual  $G^2$  es oxígeno, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (VIII), en la cual P es un grupo protector adecuado y R es OH,  $C_1-C_6$  alcoxi o Cl, F o Br, por formación de enlace amida con una amina de fórmula  $NHR^2Q^2$  en condiciones estándar como se describe en 1), seguido por eliminación del grupo protector P en condiciones estándar:

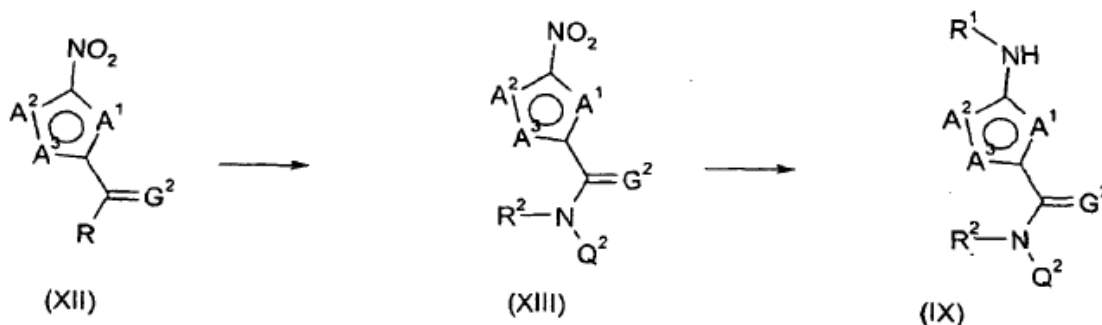


- 11) Los compuestos de fórmula (VIII), en la cual R es OH,  $C_1-C_6$  alcoxi o Cl, F o Br, se pueden obtener por protección de la funcionalidad amina en un compuesto de fórmula (IV), en donde R es OH,  $C_1-C_6$  alcoxi o Cl, F o Br. Grupos protectores adecuados incluyen carbamatos (tales como *tert*-butiloxycarbonilo, aliloxycarbonilo y benciloxycarbonilo), grupos trialquilsililo (tales como *tert*-butildimetilsililo) y grupos acilo (tales como acetilo). La formación y eliminación de tales grupos está publicada abundantemente en la bibliografía y es conocida por las personas expertas en la técnica.
- 12) Para los compuestos de fórmula (VIII) y los compuestos de fórmula (IV), los ésteres (en los cuales R es  $C_1-C_6$  alcoxi) pueden hidrolizarse a los ácidos (en los cuales R es OH) por tratamiento con un hidróxido alcalino, tal como hidróxido de sodio, en un disolvente, tal como etanol. Los ácidos (en los cuales R es OH) se pueden convertir en los haluros de ácido (en los cuales R es Cl, F o Br) por tratamiento con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo como se describe en 2) y 3).
- 13) Alternativamente, puede ser posible convertir los compuestos de fórmula (IV), en los cuales R es OH,  $C_1-C_6$  alcoxi o Cl, F, o Br, directamente en compuestos de fórmula (IX) por formación de enlace amida con una amina de fórmula  $NHR^2Q^2$  en condiciones estándar como se describe en 1).
- 14) Alternativamente, los compuestos de fórmula (IX), en la cual  $G^2$  es oxígeno, se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (XI), en la cual  $G^2$  es oxígeno y LG es un grupo lábil tal como fluoro, cloro o sulfonato, por desplazamiento del grupo lábil con un compuesto de fórmula  $R^1-NH_2$ . Tales reacciones se realizan usualmente en condiciones básicas.
- 15) Los compuestos de fórmula (XI) se pueden obtener a partir de un compuesto de fórmula (X), en la cual R es OH,  $C_1-C_6$  alcoxi o Cl, F o Br y LG es un grupo lábil como se describe en 14), por formación de enlace amida en condiciones estándar como se describe en 1). Los compuestos de fórmula (VI), fórmula (VII) y fórmula (X) son, o bien compuestos conocidos, o se pueden obtener por métodos conocidos por las personas expertas en la técnica:



16) Los compuestos de fórmula (I), en la cual G<sup>1</sup> es oxígeno y G<sup>2</sup> es azufre, se pueden obtener por tratamiento de un compuesto de fórmula (XI), en la cual G<sup>2</sup> es oxígeno y LG es un grupo lábil, o un compuesto de fórmula (IX), en la cual G<sup>2</sup> es oxígeno, un reactivo de transferencia de azufre tal como reactivo de Lawesson o pentasulfuro de fósforo antes de la elaboración para dar compuestos de fórmula (I), en la cual G<sup>1</sup> es oxígeno y G<sup>2</sup> es azufre. Como se describe en 9).

17) Una síntesis alternativa de compuestos de fórmula (IX), en la cual G<sup>2</sup> es oxígeno y R<sup>1</sup> es hidrógeno, se puede conseguir por la reducción de un nitro-compuesto de fórmula (XIII) en la cual G<sup>2</sup> es oxígeno. Existen numerosos métodos para conseguir una transformación de este tipo consignada en la bibliografía tales como tratamiento con cloruro de estaño en condiciones ácidas, o hidrogenación catalizada por un metal noble tal como paladio sobre carbono:



18) Los compuestos de fórmula (XIII) en la cual G<sup>2</sup> es oxígeno se pueden derivar de un compuesto de fórmula (XII), en la cual G<sup>2</sup> es oxígeno y R es OH, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcoxi o Cl, F o Br, por aclación con una amina de fórmula NHR<sup>2</sup>Q<sup>2</sup> en las condiciones estándar como se describen en 1).

19) Para los compuestos de fórmula (XII) en la cual G<sup>2</sup> es oxígeno, los ésteres (en los cuales R es C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcoxi) pueden hidrolizarse para dar los ácidos (en los cuales R es OH) por tratamiento con un hidróxido alcalino, tal como hidróxido de sodio, en un disolvente, tal como etanol como se describe en 3). Los ácidos (en los cuales R es OH) pueden convertirse en los haluros de ácido (en los cuales R es Cl, F o Br) por tratamiento con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo como se describe en 2). Los compuestos de fórmula (XII), o bien son conocidos, o se pueden obtener por métodos conocidos por una persona experta en la técnica.

Los compuestos de fórmula (I) pueden utilizarse para combatir y controlar infestaciones de plagas de insectos tales como Lepidópteros, Dípteros, Hemípteros, Tisanópteros, Ortópteros, Dictiópteros, Coleópteros, Sifonápteros, Himenópteros e Isópteros así como otras plagas de invertebrados, por ejemplo plagas de ácaros, nematodos y moluscos. En lo sucesivo se hace referencia colectivamente a insectos, ácaros, nematodos y moluscos en esta memoria como plagas. Las plagas que pueden combatirse y controlarse por el uso de los compuestos de la invención incluyen aquellas plagas relacionadas con la agricultura (término que incluye el cultivo de cosechas de productos alimenticios y fibras), horticultura y cría de animales, mascotas, silvicultura y para almacenamiento de productos de origen vegetal (tales como frutos, granos y madera); aquellas plagas asociadas con el deterioro de las estructuras artificiales y la transmisión de enfermedades del hombre y los animales; así como plagas molestas (tales como las moscas).

Ejemplos de especies de plagas que pueden controlarse por los compuestos de fórmula (I) incluyen: *Myzus persicae* (pulgón), *Aphis gossypii* (pulgón), *Aphis fabae* (pulgón), *Lygus* spp. (cápsidas), *Dysdercus* spp. (cápsidas), *Nilaparvata lugens* (saltones de las plantas), *Nephotettix cincticeps* (saltones de las hojas), *Nezara* spp. (pulgonés fétidos), *Euschistus* spp. (pulgonés fétidos), *Leptocoris* spp. (pulgonés fétidos), *Frankliniella occidentalis* (trípido), *Thrips* spp. (trípidos), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la patata de Colorado), *Anthonomus grandis* (gorgojo de las cápsulas), *Aonidiella* spp. (insectos escama), *Trialeurodes* spp. (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca

blanca), *Ostrinia nubilalis* (barrenador del maíz europeo), *Spodoptera littoralis* (gusano de las hojas del algodón), *Heliothis virescens* (gusano de los brotes del algodón), *Helicoverpa armigera* (gusano de la cápsula del algodón), *Helicoverpa zea* (gusano de las cápsulas del algodón), *Silepta derogata* (enrollador de las hojas del algodón), *Pieris brassicae* (mariposa blanca), *Plutella xylostella* (palomilla dorso de diamante), *Agrotis* spp. (noctuidas), *Chilo suppressalis* (barrenador de las hojas del arroz), *Locusta migratoria* (langosta), *Chortiocetes terminifera* (langosta), *Diabrotica* spp. (gusanos de las raíces), *Panonychus ulmi* (ácaro rojo europeo), *Panonychus citri* (ácaro rojo de los cítricos), *Tetranychus urticae* (ácaro-araña de dos manchas), *Tetranychus cinnabarinus* (ácaro-araña carmín), *Phyllocoptruta oleivora* (ácaro de la roya de los cítricos), *Polyphagotarsonemus latus* (ácaro ancho), *Brevipalpus* spp. (ácaros planos), *Boophilus microplus* (garrapata del ganado), *Dermacentor variabilis* (garrapata americana del perro), *Ctenocephalides felis* (pulga del gato), *Liriomyza* spp. (barrenador de las hojas), *Musca domestica* (mosca común), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Culex* spp. (mosquitos), *Lucilia* spp. (moscardas), *Blattella germanica* (cucaracha), *Periplaneta americana* (cucaracha), *Blatta orientalis* (cucaracha), termitas de las Mastotermitidae (por ejemplo *Mastotermes* spp.), las Kalotermitidae (por ejemplo *Neotermes* spp.), las Rhinotermitidae (por ejemplo *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus*, y *R. santonensis*) y las Termitidae (por ejemplo *Globitermes sulfureus*), *Solenopsis geminata* (hormiga picadora), *Monomorium pharaonis* (hormiga del faraón), *Damalinea* spp. y *Linognathus* spp. (piojos picadores y chupadores), *Meloidogyne* spp. (nematodos de los nudos de las raíces), *Globodera* spp. y *Heterodera* spp. (nematodos de los quistes), *Pratylenchus* spp. (nematodos de las lesiones), *Rhodopholus* spp. (nematodos cavadores del plátano), *Tylenchulus* spp. (nematodos de los cítricos), *Haemonchus contortus* (gusano del nematodo intestinal de las ovejas), *Caenorhabditis elegans* (gusano-anguila del vinagre), *Trichostrongylus* spp. (nematodos gastro-intestinales) y *Dero-ceras reticulatum* (babosa).

La invención proporciona por tanto un método de combatir y controlar insectos, ácaros, nematodos o moluscos que comprende aplicar una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I), o una composición que contiene un compuesto de fórmula (I), a una placa, un locus de plaga, preferentemente una planta, o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga. Los compuestos de fórmula (I) se utilizan preferentemente contra insectos, ácaros o nematodos.

El término "planta", como se utiliza en esta memoria, incluye plantas de semillero, arbustos y árboles.

Debe entenderse que las cosechas incluyen también aquellas cosechas que se han vuelto tolerantes a los herbicidas o clases de herbicidas (v.g. inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) por métodos convencionales de reproducción o por ingeniería genética. Un ejemplo de una cosecha que se ha vuelto tolerante a las imidazolinonas, v.g. imazamox, por métodos de reproducción es la colza de verano Clearfield® (canola). Ejemplos de cosechas que se han vuelto tolerantes a los herbicidas por métodos de ingeniería genética incluyen v.g. las variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato disponibles en el comercio bajo los nombres comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

Debe entenderse que las cosechas son también aquellas que se han vuelto resistentes a insectos dañinos por métodos de ingeniería genética, por ejemplo el maíz Bt (resistente al barrenador del maíz europeo), el algodón Bt (resistente al gorgojo de la cápsula de algodón) así como las patatas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). Ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican resistencia a insecticidas y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (patatas), NatureGard® y Protexcta®.

Las cosechas de plantas o material de siembra de las mismas pueden ser resistentes a herbicidas y, al mismo tiempo, resistentes a ser comidas por los insectos (sucesos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, una semilla puede tener la capacidad para expresar una proteína insecticida Cry3 siendo al mismo tiempo tolerante a glifosato.

Debe entenderse también que las cosechas son aquellas que se obtienen por métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética y que contienen las denominadas características de rendimiento, (v.g. estabilidad mejorada al almacenamiento, valor nutricional incrementado y sabor mejorado).

Con objeto de aplicar un compuesto de fórmula (I) como insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida a una plaga, un locus de plaga, o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga, un compuesto de fórmula (I) se formula usualmente en una composición que incluye, además del compuesto de fórmula (I), un diluyente o vehículo inerte adecuado y, opcionalmente, un agente tensioactivo (SFA). Los SFAs son productos químicos que son capaces de modificar las propiedades de una interfase (por ejemplo, interfases líquido/sólido, líquido/aire o líquido/líquido) por disminución de la tensión interfacial, conduciendo con ello a cambios en otras propiedades (por ejemplo dispersión, emulsiónamiento y humectación). Se prefiere que todas las composiciones (tanto formulaciones sólidas como líquidas) comprendan, en peso, 0,0001 a 95%, más preferentemente 1 a 85%, por ejemplo 5 a 60%, de un compuesto de fórmula (I). La composición se utiliza generalmente para el control de plagas de tal modo que un compuesto de fórmula (I) se aplica a una tasa de 0,1 g a 10 kg por hectárea, preferentemente de 1 g a 6 kg por hectárea, más preferentemente de 1 g a 1 kg por hectárea.

Cuando se utiliza en acondicionamiento de semillas, un compuesto de fórmula (I) se emplea a una tasa de 0,0001 g a 10 g (por ejemplo 0,001 g o 0,05 g), preferentemente 0,005 g a 10 g, más preferentemente 0,005 g a 4 g, por kilogramo de semilla.

5 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida que comprende una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I) y un vehículo o diluyente adecuado de la misma. La composición es preferentemente una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida.

10 Las composiciones pueden seleccionarse de varios tipos de formulación, que incluyen polvos humectables (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (de liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (OL), líquidos de volumen ultra-bajo (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto de aceite en agua (EW) como de agua en aceite (EO)), micro-emulsiones (ME), concentrados en suspensión (SC), aerosoles, formulaciones de nebulización/fumigación, suspensiones de cápsulas (CS) y formulaciones de tratamiento de semillas. El tipo de formulación seleccionado en cualquier caso dependerá del propósito particular  
15 contemplado y de las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de fórmula (I).

Los polvos para espolvoreo (DP) se pueden preparar por mezcla de un compuesto de fórmula (I) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, kiéselgur, creta, tierras de diatomeas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros vehículos sólidos orgánicos e inorgánicos) y molienda mecánica de la mezcla para obtener un polvo fino.

20 Los polvos solubles (SP) se pueden preparar por mezcla de un compuesto de fórmula (I) con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tales como un polisacárido) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes para mejorar la dispersabilidad/solubilidad en agua. La mezcla se tritura luego para dar un polvo fino. Composiciones similares pueden granularse también para  
25 formar gránulos solubles en agua (SG).

Los polvos humectables (WP) se pueden preparar mezclando un compuesto de fórmula (I) con uno o más diluyentes o vehículos sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferentemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. La mezcla se tritura luego para obtener un polvo fino. Composiciones similares pueden granularse también para formar gránulos dispersables en  
30 agua (WG).

Los gránulos (GR) se pueden formar por granulación de una mezcla de un compuesto de fórmula (I) y uno o más diluyentes o vehículos sólidos pulverizados, o a partir de gránulos en blanco preformados por absorción de un compuesto de fórmula (I) (o una solución del mismo, en un agente adecuado) en un material poroso granular (tal como pómez, arcillas de attapulgita, tierra de batán, kiéselgur, tierras de diatomeas o carozos de maíz molidos) o por adsorción de un compuesto de fórmula (I) (o una solución del mismo, en un agente adecuado) sobre un material de núcleo duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos, sulfatos o fosfatos minerales) y secado en caso necesario. Agentes que se utilizan comúnmente para favorecer la absorción o adsorción incluyen disolventes (tales como disolventes de petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes de adherencia (tales como poli(acetatos de vinilo), poli(alcoholes vinílicos), dextrinas, azúcares y aceites vegetales). Pueden incluirse también  
35 en los gránulos uno o más aditivos diferentes (por ejemplo un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

Los concentrados dispersables (DC) se pueden preparar por disolución de un compuesto de fórmula (I) en agua o un disolvente orgánico, tal como una cetona, alcohol o glicol-éter. Estas soluciones pueden contener un agente tensioactivo (por ejemplo para mejorar la dilución en agua o prevenir la cristalización en un tanque de pulverización).

45 Los concentrados emulsionables (EC) o emulsiones de aceite en agua (EW) se pueden preparar por disolución de un compuesto de fórmula (I) en un disolvente orgánico (que contiene opcionalmente uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Disolventes orgánicos adecuados para uso en ECs incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ilustrados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una Marca Comercial Registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfurílico o butanol), *N*-alquilpirrolidonas (tales como *N*-metilpirrolidona o *N*-octilpirrolidona), dimetil-amidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida de ácidos grasos C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) e hidrocarburos clorados. Un producto EC puede emulsionarse espontáneamente por adición a agua, para producir una emulsión con estabilidad suficiente para permitir la aplicación por pulverización mediante equipo apropiado. La preparación de una EW implica la obtención de un compuesto de fórmula (I) sea en forma líquida (si el mismo no es líquido a la temperatura ambiente, puede fundirse a una temperatura razonable, típicamente inferior a 70°C) o en solución (por disolución del mismo en un disolvente apropiado) seguido por emulsiónamiento del líquido o solución resultante en agua que contiene uno o más SFAs, con cizallamiento alto, para producir una emulsión. Disolventes adecuados para uso en EWs incluyen aceites vegetales, hidrocarburos  
50  
55



clorados (tales como clorobenzenos), disolventes aromáticos (tales como alquilbenzenos o alquilnaftalenos) y otros disolventes orgánicos apropiados que tienen una solubilidad baja en agua.

5 Las microemulsiones (ME) se pueden preparar mezclando agua con una mezcla de uno o más disolventes con uno o más SFAs, para producir espontáneamente una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto de la fórmula (I) está presente inicialmente en el agua o en la mezcla disolvente/SFA. Disolventes adecuados para uso en MEs incluyen los descritos anteriormente en esta memoria para uso en ECs o EWs. Una ME puede ser un sistema de aceite en agua o de agua en aceite (el sistema que está presente puede determinarse por medidas de conductividad) y puede ser adecuado para mezclar pesticidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para dilución en agua, permaneciendo en forma de microemulsión o formando una emulsión convencional de aceite en agua.

10 Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula (I). Los SCs se pueden preparar por molienda con bolas o perlas del compuesto sólido de fórmula (I) en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes, para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Pueden incluirse en la composición uno o más agentes humectantes y se puede incluir un agente de suspensión para reducir la velocidad a la que se sedimentan las partículas. Alternativamente, un compuesto de fórmula (I) puede molerse en seco y añadirse a agua, que contiene los agentes descritos anteriormente en esta memoria, para producir el producto final deseado.

15 Las formulaciones de aerosoles comprenden un compuesto de fórmula (I) y un propelente adecuado (por ejemplo *n*-butano). Un compuesto de fórmula (I) puede disolverse o dispersarse también en un medio adecuado (por ejemplo agua o un líquido miscible con el agua, tal como *n*-propanol) a fin de proporcionar composiciones para uso en bombas de pulverización no presurizadas, accionadas manualmente.

20 Un compuesto de fórmula (I) se puede mezclar en estado seco con una mixtura pirotécnica para formar una composición adecuada para generar, en un espacio cerrado, un humo que contiene el compuesto.

25 Las suspensiones de cápsulas (CS) se pueden preparar de una manera similar a la preparación de las formulaciones EW pero con una etapa adicional de polimerización de tal modo que se obtiene una dispersión acuosa de gotitas de aceite, en la cual cada gotita de aceite está encapsulada por una envoltura de polímero y contiene un compuesto de fórmula (I) y, opcionalmente, un vehículo o diluyente para el mismo. La envoltura de polímero puede producirse por una reacción de policondensación interfacial o por un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar liberación controlada del compuesto de fórmula (I) y pueden utilizarse para tratamiento de semillas. 30 Un compuesto de fórmula (I) puede formularse también en una matriz de polímero biodegradable para proporcionar una liberación lenta y controlada del compuesto.

35 Una composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar la eficiencia biológica de la composición (por ejemplo, por mejora de la humectación, retención o distribución sobre las superficies; resistencia a la lluvia sobre superficies tratadas; o absorción o movilidad de un compuesto de fórmula (I)). Tales aditivos incluyen agentes tensioactivos, aditivos de pulverización basados en aceites, por ejemplo ciertos aceites minerales o aceites vegetales naturales (tales como aceite de soja y aceite de colza), y mezclas de éstos con otros adyuvantes biomejoradores (ingredientes que pueden favorecer o modificar la acción de un compuesto de fórmula (I)).

40 Un compuesto de fórmula (I) puede formularse también para uso como tratamiento de semillas, por ejemplo como una composición de polvo, con inclusión de un polvo para tratamiento de semillas secas (DS), un polvo soluble en agua (SS) o un polvo dispersable en agua para tratamiento con lechada (WS), o como una composición líquida, con inclusión de un concentrado capaz de fluir (FS), una solución (LS) o una suspensión de cápsulas (CS). Las preparaciones de las composiciones DS, SS, WS, FS y LS son muy similares a las de, respectivamente, las composiciones DP, SP, WP, SC y DC arriba descritas. Las composiciones para tratamiento de semillas pueden incluir un agente para favorecer la adhesión de la composición a la semilla (por ejemplo un aceite mineral o una barrera formadora de película). 45

Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser SFAs de superficie de tipo catiónico, aniónico, anfótero o no iónico.

SFAs de tipo catiónico adecuados incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo bromuro de cetiltrimetilamonio), imidazolinas y sales de aminas.

50 SFAs aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo lauril-sulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo dodecilbencenosulfonato de sodio, dodecilbencenosulfonato de calcio, butilnaftaleno-sulfonato y mixturas de di-*isopropil*-y tri-*isopropil*-naftaleno-sulfonatos de sodio), éter-sulfatos, alcohol-éter-sulfatos (por ejemplo laureth-3-sulfato de sodio), éter-carboxilatos (por ejemplo laureth-3-carboxilato de sodio), ésteres fosfato (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente mono-ésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente diésteres), por ejemplo la reacción entre alcohol laurílico y ácido tetrafosfórico; adicionalmente, estos productos pueden estar etoxilados), sulfosuccinamatos, parafin-u olefin-sulfonatos, tauratos y lignosulfonatos. 55

SFAs adecuados del tipo anfótero incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

SFAs adecuados del tipo no iónico incluyen productos de condensación de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o mixturas de los mismos, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico), o con alquilfenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros de bloques (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo polietileno-glicol-ésteres de ácidos grasos); óxidos de aminas (por ejemplo óxido de lauril-dimetil-amina); y lecitinas.

5 Agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrófilos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa sódica) y arcillas hinchables (tales como bentonita o attapulgita).

15 Un compuesto de fórmula (I) puede aplicarse por cualquiera de los medios conocidos de aplicación de compuestos pesticidas. Por ejemplo, el mismo puede aplicarse, formulado o sin formular, a las plagas o a un locus de las plagas (tal como un hábitat de las plagas, o una planta en crecimiento propensa a infestación por las plagas) o a cualquier parte de la planta, con inclusión de las hojas, tallos, ramas o raíces, a la semilla antes de la plantación de la misma o a otros medios en los cuales las plantas se hallan en crecimiento o van a ser plantadas (tales como el suelo que rodea las raíces, el suelo en general, el agua de los arrozales o sistemas de cultivo hidropónicos) directamente, o puede pulverizarse, espolvorearse, aplicarse por inmersión, aplicarse como formulación de crema o pasta, aplicarse en forma de vapor o aplicarse por distribución o incorporación de una composición (tal como una composición granular o una composición empaquetada en una bolsa soluble en agua) en el suelo o en un ambiente acuoso.

20 Un compuesto de fórmula (I) puede inyectarse también en las plantas o pulverizarse sobre la vegetación utilizando técnicas de pulverización electrodinámicas u otros métodos de volumen bajo, o aplicarse por sistemas de irrigación terrestres o aéreos.

25 Las composiciones para uso como preparaciones acuosas (soluciones o dispersiones en agua) se suministran generalmente en la forma de un concentrado que contiene una proporción elevada del ingrediente activo, añadiéndose el concentrado al agua antes de su utilización. A menudo se requiere que estos concentrados, que pueden incluir DCs, SCs, ECs, EWs, MEs, SGs, SPs, WPs, WGs y CSs, resistan el almacenamiento durante periodos prolongados y, después de dicho almacenamiento, sean susceptibles de adición a agua para formar preparaciones acuosas que se mantengan homogéneas durante un tiempo suficiente para permitir la aplicación de las mismas por equipo convencional de pulverización. Tales preparaciones acuosas pueden contener cantidades variables de un compuesto de fórmula (I) (por ejemplo 0,0001 a 10%, en peso) dependiendo del propósito para el cual vayan a ser utilizadas.

30 Un compuesto de fórmula (I) puede utilizarse en mixturas con fertilizantes (por ejemplo fertilizantes que contienen nitrógeno, potasio o fósforo). Tipos de formulación adecuados incluyen gránulos de fertilizante. Las mixturas contienen preferentemente hasta 25% en peso del compuesto de fórmula (I).

35 La invención proporciona también por tanto una composición fertilizante que comprende un fertilizante y un compuesto de fórmula (I).

Las composiciones de esta invención pueden contener otros compuestos que tengan actividad biológica, por ejemplo micronutrientes o compuestos que tengan actividad fungicida o que posean actividad reguladora del crecimiento de las plantas, herbicida, insecticida, nematocida o acaricida.

40 El compuesto de fórmula (I) puede ser el único ingrediente activo de la composición o puede estar mezclado con uno o más ingredientes activos adicionales tales como un pesticida, fungicida, agente de sinergia, herbicida o regulador del crecimiento de las plantas, en caso apropiado. Un ingrediente activo adicional puede: proporcionar una composición que tenga un espectro de actividad más amplio o persistencia incrementada en un locus; aumentar sinérgicamente la actividad o complementar la actividad (por ejemplo por aumento de la velocidad de efecto o superación de la repelencia) del compuesto de fórmula (I); o ayudar a superar o prevenir el desarrollo de resistencia a los componentes individuales. El ingrediente activo adicional particular dependerá de la utilidad propuesta de la composición. Ejemplos de pesticidas adecuados incluyen los siguientes:

50 a) piretroides, tales como permetrina, cipermetrina, fenvalerato, esfenvalerato, deltametrina, cihalotrina (en particular lambda-cihalotrina), bifentrina, fenpropratrina, ciflutrina, teflutrina, piretroides seguros para los peces (por ejemplo etofenprox), piretrina natural, tetrametrina, s-bioaletrina, fenflutrina, praletrina o 5-bencil-3-furilmetil-(E)-(1R,3S)-2,2-dimetil-3-(2-oxotiolan-3-ilidenometil)ciclopropano carboxilato;

b) organofosfatos, tales como profenofós, sulprofós, acefato, metil-paratión, acinfós-metilo, demetón-s-metilo, heptenofós, tiometón, fenamifós, monocrotofós, profenofós, triazofós, metamidofós, dimetoato, fosfamidón, malatión, clorpirifós, fosalona, terbufós, fensulfotión, fonofós, forato, foxim, pirimifós-metilo, pirimifós-etilo, fenitrotión, fostiazato o diazinón;

55 c) carbamatos (con inclusión de aril-carbamatos), tales como pirimicarb, triazamato, cloetocarb, carbofurano, furatio-carb, etiofencarb, aldicarb, tiofurox, carbosulfán, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, metomil u oxamilo;

d) benzoil-ureas, tales como diflubenzurón, triflumurón, hexaflumurón, flufenoxurón o clorfluzazurón;

- e) compuestos orgánicos de estaño, tales como cihexatina, óxido de fenbutatina o azociclotina;  
 f) pirazoles, tales como tebufenpirad y fenpiroximato;  
 g) macrólidos, tales como avermectinas, o milbemicinas, como por ejemplo abamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina, espinosad o azadirachtina;  
 5 h) hormonas o feromonas;  
 i) compuestos orgánicos clorados, tales como endosulfán, hexacloruro de benceno, DDT, clordane o dieldrina;  
 j) amidinas, tales como clordimeform o amitraz;  
 k) agentes fumigantes, tales como cloropicrina, dicloropropano, bromuro de metilo o metam;  
 l) compuestos neonicotinoides, tales como imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid, nitenpiram, dinotefurán o tiame-  
 10 toxam;  
 m) diacilhidracinas, tales como tebufenozida, cromafenozida o metoxifenozida;  
 n) difenil-éteres, tales como diofenolán o piriproxifeno;  
 o) indoxacarb;  
 p) clorfenapir;  
 15 q) pimetrozina;  
 r) espirotetramat, espirodiclofeno o espiromesifeno;  
 s) flubendiamida o Rynaxypir.

Además de las principales clases químicas de pesticidas arriba enumeradas, pueden emplearse en la composición otros pesticidas que tengan dianas particulares, si es apropiado para la utilidad propuesta de la composición. Por  
 20 ejemplo, pueden emplearse insecticidas selectivos para cosechas particulares, por ejemplo insecticidas específicos del barrenador de los tallos (tales como cartap) o insecticidas específicos de los saltones (tales como buprofezina) para uso en el arroz. Alternativamente, pueden incluirse también en las composiciones insecticidas o acaricidas específicos para especies/etapas particulares de insectos (por ejemplo ovo-larvicidas acaricidas, tales como clofent-  
 25 zina, flubencimina, hexitiazox o tetradifón; motilicidas acaricidas, tales como dicofol o propargita; acaricidas, tales como bromopropilato o clorobencilato; o reguladores del crecimiento, tales como hidrametilnón, ciromazina, meto-  
 preno, clorfluazurón o diflubenzurón).

Ejemplos de compuestos fungicidas que pueden incluirse en la composición de la invención son (*E*)-*N*-metil-2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-iminoacetamida (SSF-129), 4-bromo-2-ciano-*N,N*-dimetil-6-trifluorometilbencimidazol-1-sulfonamida,  $\alpha$ -[*N*-(3-cloro-2,6-xilil)-2-metoxiacetamido]- $\gamma$ -butirolactona, 4-cloro-2-ciano-*N,N*-dimetil-5-*p*-tolilimidazol-1-sulfonamida (IKF-916, ciamidazosulfamida), 3,5-dicloro-*N*-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxopropil)-4-metilbenzamida (RH-7281, zoxamida), *N*-alil-4,5-dimetil-2-trimetilsililtiofeno-3-carboxamida (MON65500), *N*-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxi)propionamida (AC382042), *N*-(2-metoxi-5-piridil)-ciclopropano-carboxamida, acibenzolar (CGA245704), alanicarb, aldimorf, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxil, benomilo, biloxazol, bitertanol, blasticidina S, bromuconazol, bupirimato, captafol, captán, carbendazim, carbendazim clorhidrato, carboxina, carpropamid, carvona, CGA41396, CGA41397, quinometionato, clorotalonil, clorozolinato, clozilacón, compuestos que contienen cobre tales como oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre y mezcla de Burdeos, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinil, debacarb, di-2-piridildisulfuro-1,1'-dióxido, diclofluanid, diclomezina, diclorán, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat, diflumetorim, *O,O*-di-isopropil-*S*-bencil-tiofosfato, dimefluazol, dimetconazol, dimetomorf, dimetirimol, diniconazol, dinocap, diti-  
 40 nón, cloruro de dodecil-dimetil-amonio, dodemorf, dodina, doguadina, edifenfós, epoxiconazol, etirimol, etil(*Z*)-*N*-bencil-*N*[(metil(metil-tioetilidenoaminooxicarbonil)amino)tio]- $\beta$ -alaninato, etridiazol, famoxadona, fenarnidona (RPA407213), fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida (KBR2738), fempiclonil, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluoroimida, fluquinco-  
 45 nazol, flusilazol, flutolanil, flutriafol, folpet, fuberidazol, furalaxil, furametpir, guazatina, hexaconazol, hidroxisoxazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, iminocadina, iminocadina triacetato, ipconazol, iprobenfós, iprodiona, iprovali-  
 carb (SZX0722), isopropanil-butyl-carbamato, isoprotiolano, kasugamicina, kresoxim-metilo, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepronil, metalaxil, metconazol, metiram, metiram-zinc, metominostrobina, miclobutanil, neoasozina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, nuarimol, ofurace, compuestos orgánicos de mercurio, oxadixil, oxasulfurón, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicurón, óxido de fenazina, fosetil-Al, ácidos de fósforo, ftalida, picoxistrobina (ZA1963), polioxina D, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, ácido propiónico, pirazofós, piri-  
 50 fenox, pirimetanil, piroquilón, piroxifur, pirrolnitrina, compuestos de amonio cuaternario, quinometionato, quinoxifeno, quintozeno, sipconazol (F-155), pentaclorofenato de sodio, espiroxamina, azufre, tebuconazol, teclof-  
 talam, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, tifulzamid, 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, tiofanato-metilo, tiram, timi-  
 55 benconazol, tolclofós-metilo, tolilfluanid, triadimefón, triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina (CGA279202), triforina, triflumizol, triticonazol, validamicina A, vapam, vinclozolina, zineb y ziram.

Los compuestos de fórmula (I) pueden mezclarse con tierra, turba u otros medios de enraizamiento para la protec-  
 ción de las plantas contra las enfermedades transportadas por las semillas, transportadas por el suelo o enfermeda-  
 des fúngicas foliares.

60 Ejemplos de agentes de sinergia adecuados para uso en las composiciones incluyen butóxido de piperonilo, sesa-  
 mex, safroxán, y dodecil-imidazol.

Los herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas adecuados para inclusión en las composiciones dependerán de la diana propuesta y el efecto requerido.

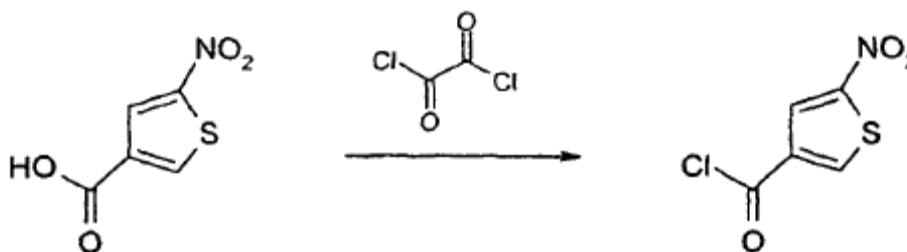
Un ejemplo de un herbicida selectivo del arroz que puede incluirse es propanil. Un ejemplo de un regulador del crecimiento de las plantas para uso en el algodón es PIX™.

- 5 Algunas mezclas pueden comprender ingredientes activos que tienen propiedades físicas, químicas o biológicas significativamente diferentes tales que no se presten fácilmente por sí mismos al mismo tipo de formulación convencional. En estas circunstancias, pueden prepararse otros tipos de formulación. Por ejemplo, donde un ingrediente activo es un sólido insoluble en agua y el otro un líquido insoluble en agua, puede ser posible sin embargo dispersar cada ingrediente activo en la misma fase acuosa continua por dispersión del ingrediente activo sólido como una suspensión (utilizando una preparación análoga a la de un SC) pero dispersando el ingrediente activo líquido como una emulsión (utilizando una preparación análoga a la de una EW). La composición resultante es una formulación de suspoemulsión (SE).

Los ejemplos que siguen ilustran la invención, pero sin carácter limitante.

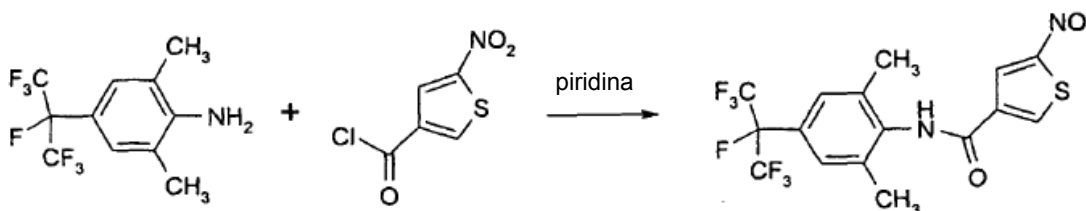
#### Ejemplos de Preparación

- 15 Ejemplo 11: Preparación de cloruro de 5-nitro-tiofeno-3-carbonilo



- 20 A una suspensión de ácido 5-nitro-tiofeno-3-carboxílico (5,0 g, 29 mmoles) en diclorometano (60 ml) se añadió cloruro de oxalilo (2,93 ml, 35 mmoles) a la temperatura ambiente. La mezcla se agitó durante 30 minutos a la temperatura ambiente y luego durante 30 minutos a 50°C. Se evaporó el disolvente y el residuo se suspendió en tetrahidrofurano (30 ml). La solución se utilizó sin purificación en el paso siguiente.

#### Ejemplo 12: Preparación de ácido 5-nitro-tiofeno-3-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida



- 25 A una solución de 4-heptafluoroisopropil-2,6-dimetilanilina (8,35 g, 28,9 mmoles) (preparada como se describe en EP 1.006.102) en tetrahidrofurano (30 ml) se añadió piridina (4,67 ml). La mezcla se enfrió a 0°C y se añadió la solución de cloruro de 5-nitro-tiofeno-3-carbonilo (29 mmoles) en tetrahidrofurano (Ejemplo 11). La mezcla se agitó a la temperatura ambiente durante 12 horas. Se añadió luego agua (100 ml) y la fase orgánica se extrajo dos veces con acetato de etilo (200 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se evaporó el disolvente. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano)
- 30 para dar ácido 5-nitro-tiofeno-3-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (10,43 g, rendimiento 81%). LC/MS: 445 (MH<sup>+</sup>).

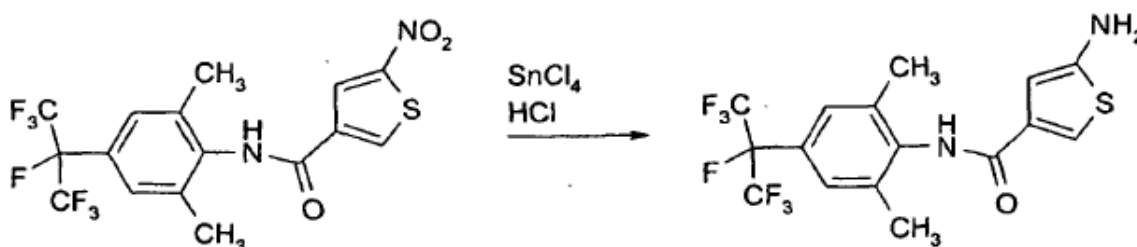
- 35 Se obtuvo ácido 5-nitro-tiofeno-3-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida con 57% de rendimiento cuando se utilizó como sustancia reaccionante 4-heptafluoroisopropil-2,6-dietilanilina (preparada como se describe en EP 1.006.102): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 8,32 (s, 1H), 8,22 (s, 1H), 7,41 (s, 2H), 7,25 (s, 1H), 2,70 (q, 4H), 1,25 (t, 6H) ppm.

Se obtuvo ácido 5-nitro-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida con 31% de rendimiento cuando se utilizó como sustancia reaccionante una mezcla de ácido 5-nitro-tiofeno-2-carboxílico y ácido 4-nitro-tiofeno-2-carboxílico (preparado como se describe en J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 7751-7759); LC/MS: 445 (MH<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 8,44 (s, 1H), 8,26 (s, 1H), 7,29 (s, 2H), 2,15 (s, 6H) ppm.

Se obtuvo ácido 4-nitro-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida con rendimiento de 18% cuando se utilizó como sustancia reaccionante una mezcla de ácido 5-nitro-tiofeno-2-carboxílico y ácido 4-nitro-tiofeno-2-carboxílico (preparado como se describe en J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 7751-7759);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7,93 (d, 1H), 7,59 (d, 1H), 7,50 (s, 1H), 7,37 (s, 2H), 2,34 (s, 6H) ppm.

- 5 Se obtuvo ácido 5-metil-4-nitro-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida con rendimiento de 33% cuando se utilizó como sustancia reaccionante ácido 5-metil-4-nitro-tiofeno-2-carboxílico (preparado como se describe en Bioorganic & Medicinal Chemistry (2004), 12(5), 1221-1230);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 8,12 (s, 1H), 7,38 (s, 2H), 7,33 (s, 1H), 2,91 (s, 3H), 2,37 (s, 6H) ppm.

10 Ejemplo 13: Preparación de ácido 5-amino-tiofeno-3-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida



- 15 A una solución de ácido 5-nitro-tiofeno-3-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (10,10 g, 23 mmoles) (Ejemplo 12) en isopropanol (120 ml) se añadió cloruro de estaño (15,52 g, 81,8 mmoles). La mezcla se enfrió a  $0^\circ\text{C}$  y se añadió lentamente ácido clorhídrico concentrado (37%) (23 ml). La mezcla se agitó a  $80^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Se evaporó a continuación aproximadamente 1/3 del volumen total de isopropanol. Se añadió agua (100 ml) a la mezcla concentrada, seguido por hidróxido de sodio acuoso (4 N) para ajustar el pH a 8-9. Se extrajo 3 veces la fase acuosa con acetato de etilo (200 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se evaporó el disolvente. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano) para dar ácido 5-amino-tiofeno-3-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (4,98 g, rendimiento 36%). LC/MS: 415 ( $\text{MH}^+$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7,49 (s, 1H), 7,30 (s, 2H), 7,16 (s, 1H), 6,52 (s, 1H), 3,94 (s, 2H), 2,24 (s, 6H) ppm.

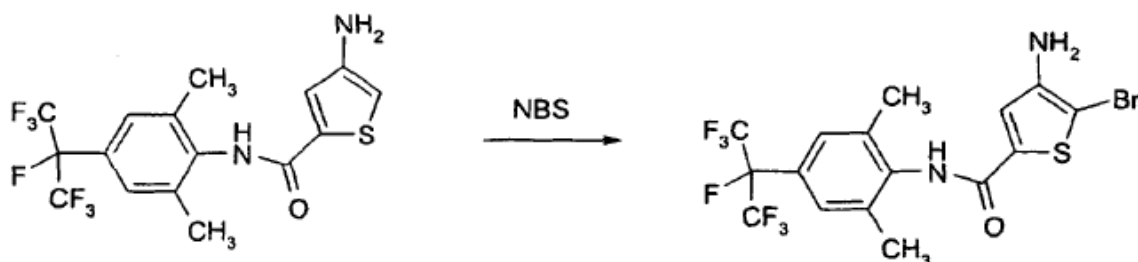
- 25 Análogamente, se obtuvo ácido 5-amino-tiofeno-3-carboxílico [2,6-dietil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida con 32% de rendimiento cuando se utilizó como sustancia reaccionante ácido 5-nitro-tiofeno-3-carboxílico [2,6-dietil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo 12);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7,41 (s, 2H), 7,25 (s, 1H), 7,08 (s, 1H), 6,59 (s, 1H), 2,70 (q, 4H), 1,25 (t, 6H) ppm.

- 30 Análogamente, se obtuvo ácido 4-amino-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida con 31% de rendimiento cuando se utilizó como sustancia reaccionante ácido 4-nitro-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo 12); LC/MS: 415 ( $\text{MH}^+$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7,32 (s, 3H), 2,30 (s, 6H) ppm.

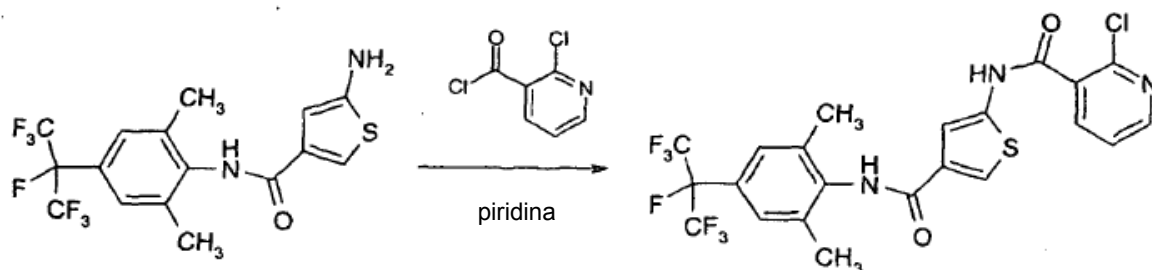
- Análogamente, se obtuvo ácido 5-amino-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida con rendimiento 30% cuando se utilizó como sustancia reaccionante ácido 5-nitro-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo 12); LC/MS: 415 ( $\text{MH}^+$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{MeOD}_4$ , 400 MHz): 7,45 (s, 1H), 7,40 (s, 2H), 6,55 (s, 1H), 2,33 (s, 6H) ppm.

- 35 Análogamente, se obtuvo ácido 4-amino-5-metil-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida con rendimiento 65% cuando se utilizó como sustancia reaccionante ácido 5-metil-4-nitro-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo 12);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 7,34 (s, 2H), 7,23 (m, 2H), 3,45 (s, 2H), 2,32 (s, 6H), 2,29 (s, 3H) ppm.

40 Ejemplo 14: Preparación de ácido 5-bromo-4-amino-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida



- 5 A una solución de ácido 4-amino-tiéfeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (360 mg, 0,87 mmoles) (Ejemplo I3) en tetrahidrofurano (20 ml) se añadió N-bromosuccinimida (NBS) (155 mg, 0,87 mmoles). La mixtura se agitó a la temperatura ambiente durante 1,5 horas. Se añadió agua (50 ml) y la fase orgánica se extrajo dos veces con acetato de etilo (50 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se evaporó el disolvente. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano) para dar ácido 5-bromo-4-amino-tiéfeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (343 mg; rendimiento 80%); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7,26 (s, 2H), 7,10 (s, 1H), 3,8 (s, 2H), 2,24 (s, 6H) ppm.
- 10 Análogamente, se obtuvo ácido 4-bromo-5-amino-tiéfeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida con rendimiento 64% cuando se utilizó como sustancia reaccionante ácido 5-amino-tiéfeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) como sustancia reaccionante y se empleó como reactivo N-bromosuccinimida (NBS); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7,24 (s, 2H), 7,15 (s, 1H), 4,3 (s, 2H), 2,20 (s, 6H) ppm.
- 15 Análogamente, se obtuvo ácido 5-cloro-4-amino-tiéfeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida con 65% de rendimiento cuando se utilizó como sustancia reaccionante ácido 4-amino-tiéfeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) y se utilizó como reactivo *n*-clorosuccinimida (NCS); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7,25 (s, 2H), 7,12 (s, 1H), 3,65 (s, 2H), 2,20 (s, 6H) ppm.
- 20 Ejemplo P1: Preparación de 2-cloro-N-{4-[2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]carbamoil}-tiéfeno-2-il}-nicotinamida



- 25 A una solución de ácido 5-amino-tiéfeno-3-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (200 mg, 0,45 mmoles) (Ejemplo I3) en tetrahidrofurano (2 ml) se añadió piridina (78 µl). La mixtura se enfrió a 0°C y se añadió una solución de cloruro de 2-cloronicotinoilo (0,45 mmoles) en diclorometano. El cloruro de 2-cloronicotinoilo se preparó de acuerdo con el Ejemplo I1 utilizando ácido 2-nicotínico como material de partida y se utilizó directamente (es decir sin evaporar el diclorometano). Después de la adición de dimetil-formamida (0,1 ml), la mixtura se agitó a la temperatura ambiente durante 40 minutos y luego a 45°C durante una hora. A continuación se añadió agua (50 ml) y la fase orgánica se extrajo dos veces con acetato de etilo (50 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se evaporó el disolvente. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/hexano) para dar el Compuesto No. A1 de la Tabla A (84 mg, rendimiento 31%). P.f. 199-201°C; LC/MS : 554/556 (MH<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (MeOD, 400 MHz): 8,52 (m, 1H), 8,05 (m, 1H), 7,86 (d, 1H), 7,52 (m, 1H), 7,41 (s, 2H), 7,29 (m, 1H), 2,34 (s, 6H) ppm.
- 30 Análogamente, se obtuvo el Compuesto No. A2 de la Tabla A con 44% de rendimiento cuando se utilizó como sustancia reaccionante ácido 5-amino-tiéfeno-3-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) y cloruro de isonicotinoilo como reactivo; LC/MS: 520/521 (MH<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (MeOD, 400 MHz): 8,76 (d, 2H), 7,93 (d, 2H), 7,86 (s, 1H), 7,42 (s, 3H), 2,35 (s, 6H) ppm.
- 35 Análogamente, se obtuvo el Compuesto No. A3 de la Tabla A con 37% de rendimiento utilizando ácido 5-amino-tiéfeno-3-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) como sustancia

reaccionante y cloruro de 4-cianobenzóilo como reactivo; LC/MS: 544/545 (MH<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (MeOD, 400 MHz): 8,13 (d, 2H), 7,92 (d, 2H), 7,85 (d, 1H), 7,42 (s, 2H), 7,39 (d, 1H), 2,35 (s, 6H) ppm.

5 Análogamente, se obtuvo el Compuesto No. B1 de la Tabla B con 10% de rendimiento utilizando ácido 4-amino-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) como sustancia reaccionante y cloruro de 2-cloronicotinoilo como reactivo; LC/MS: 554/556 (MH<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (MeOD<sub>4</sub>, 400 MHz): 8,53 (d, 1H), 8,06 (d, 1H), 7,78 (d, 1H), 7,53 (m, 1H), 7,41 (s, 2H), 6,88 (d, 1H), 2,36 (s, 6H) ppm.

10 Análogamente, se obtuvo el Compuesto No. B2 de la Tabla B con 15% de rendimiento utilizando ácido 4-amino-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) como sustancia reaccionante y cloruro de isonicotinoilo como reactivo; LC/MS: 520/521 (MH<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (MeOD<sub>4</sub>, 400 MHz): 8,78 (s, 2H), 7,95 (m, 2H), 7,79 (d, 1H), 7,41 (m, 2H), 7,03 (d, 1H), 2,35 (s, 6H) ppm.

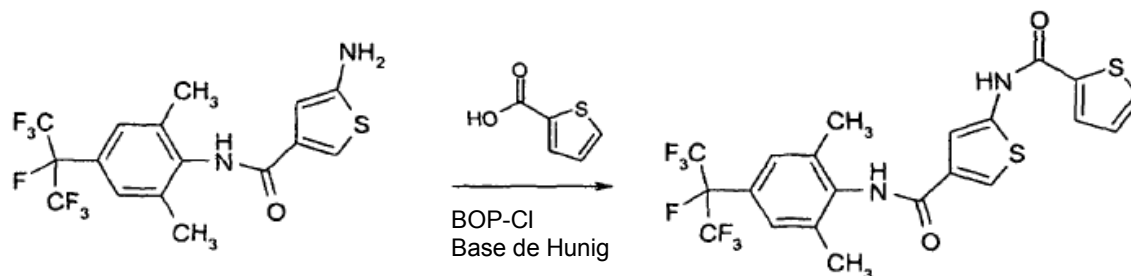
Análogamente, se obtuvo el Compuesto No. B3 de la Tabla B con 20% de rendimiento utilizando ácido 4-amino-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) como sustancia reaccionante y cloruro de 4-cianobenzóilo como reactivo; LC/MS: 544/545 (MH<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (MeOD<sub>4</sub>, 400 MHz): 8,14 (d, 2H), 7,92 (d, 2H), 7,79 (d, 1H), 7,41 (s, 2H), 7,01 (d, 1H), 2,35 (s, 6H) ppm.

15 Análogamente, se obtuvo el Compuesto No. C1 de la Tabla C con 44% de rendimiento utilizando ácido 5-amino-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) como sustancia reaccionante y cloruro de 2-cloronicotinoilo como reactivo; LC/MS: 554/556 (MH<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (MeOD<sub>4</sub>, 400 MHz): 8,50 (dd, 1H), 8,12 (s, 1H), 8,03 (dd, 1H), 7,86 (s, 1H), 7,53-7,50 (dd, 1H), 7,42 (s, 2H), 2,35 (s, 6H) ppm.

20 Análogamente, se obtuvo el Compuesto No. C2 de la Tabla C con rendimiento de 37% utilizando ácido 5-amino-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) como sustancia reaccionante y cloruro de isonicotinoilo como reactivo; LC/MS: 520/521 (MH<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (MeOD<sub>4</sub>, 400 MHz): 8,75 (d, 1H), 8,21 (s, 1H), 7,91 (m, 3H), 7,42 s, 2H), 2,35 (s, 6H) ppm.

25 Análogamente, se obtuvo el Compuesto No. C3 de la Tabla C con rendimiento de 51% utilizando ácido 5-amino-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) como sustancia reaccionante y cloruro de 4-cianobenzóilo como reactivo; LC/MS: 544/545 (MH<sup>+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (MeOD<sub>4</sub>, 400 MHz): 8,19 (s, 1H), 8,09 (d, 2H), 7,90 (m, 3H), 7,42 (s, 2H), 2,36 (s, 6H) ppm.

Ejemplo P2: Preparación de ácido 5-[(tiofeno-2-carbonil)-amino]-tiofeno-3-carboxílico[2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida



30 Se utilizó este método para preparar varios compuestos (Compuesto No. A4 de la Tabla A a Compuesto No. A46 de la Tabla A) en paralelo. El método que se detalla a continuación describe la síntesis del Compuesto No. 13 de la Tabla A; se utilizaron las mismas condiciones para la síntesis de los otros compuestos.

35 Se utilizaron una solución A y una solución C en todas estas reacciones, y las soluciones B4-B46 se utilizaron solamente una vez en la síntesis del compuesto correspondiente, respectivamente. Las soluciones B4-B46 se prepararon todas ellas a partir del ácido (5 moles) y dimetilacetamida (30 ml).

La solución A se preparó disolviendo ácido 5-amino-tiofeno-3-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (1 mol) (Ejemplo I3) en dimetil-acetamida (10 ml). La solución B13 se preparó por disolución de ácido 2-tienilcarboxílico (5 moles) en dimetil-acetamida (30 ml). La solución C se preparó por disolución de cloruro de bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico (BOP-Cl) (7,5 moles) en dimetil-acetamida (30 ml).

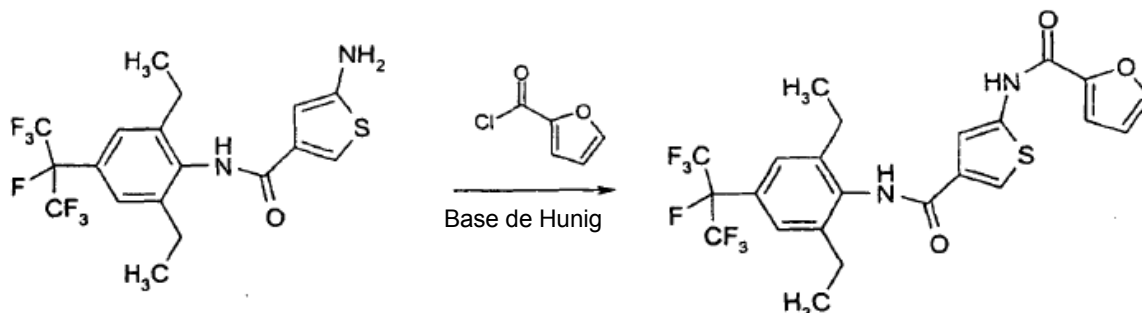
40 Se puso la solución A (0,5 ml) en un pocillo y se añadieron sucesivamente solución B13 (0,3 ml), solución C (0,3 ml) y diisopropiletilamina (base de Hunig) (50 µl). La mixtura se agitó a la temperatura ambiente durante 24 horas, y se añadió luego ácido trifluoroacético (100 µl). La mixtura se diluyó con acetonitrilo y se purificó por HPLC para dar el Compuesto No. A13 de la Tabla A (2 mg). LC-MS: 525 (MH<sup>+</sup>).

45 Se obtuvieron análogamente los compuestos B4-B11 cuando se utilizó ácido 5-amino-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) en la solución A.

Se obtuvieron análogamente los compuestos C4-C23 cuando se utilizó ácido 4-amino-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) en la solución A.

Se obtuvieron análogamente los compuestos G1-G24 cuando se utilizó ácido 4-amino-5-metil-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) en la solución A.

- 5 Ejemplo P3: Preparación de ácido 5-[(furan-2-carbonil)-amino]-tiofeno-3-carboxílico [2,6-dietil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida



- 10 Se utilizó este método para preparar cierto número de compuestos (Compuesto No. A47 de la Tabla A a Compuesto No. A65 de la Tabla A) en paralelo. El método que se detalla a continuación describe la síntesis del Compuesto No. 54 de la Tabla A; se utilizaron las mismas condiciones para la síntesis de los otros compuestos.

Se utilizó en todas estas reacciones la solución D, y las soluciones E47 y E65 se utilizaron solamente una vez en la síntesis del compuesto correspondiente, respectivamente. Las soluciones E47-E65 se prepararon todas ellas a partir del cloruro de ácido (1 mol) y tolueno (8 ml).

- 15 La solución D se preparó disolviendo ácido 5-amino-tiofeno-3-carboxílico [2,6-dietil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (0,187 g, 0,65 mmoles) (Ejemplo I3) en tolueno (7,8 ml). La solución E54 se preparó por disolución de cloruro de furan-2-carbonilo (99 µl, 1 mmol) en tolueno (8 ml).

- 20 La solución D (0,3 ml) se puso en un pocillo y se añadieron sucesivamente solución E54 (0,4 ml), diisopropilamina (base de Hunig) (25 µl) y dimetilformamida (10 µl). La mezcla se agitó mediante sacudidas a 60°C durante 16 horas. La mezcla se diluyó con acetonitrilo y se purificó por HPLC para dar el Compuesto No. A54 de la Tabla A. LC-MS: 537,1 (MH<sup>+</sup>).

Los compuestos D1-D17 se obtuvieron análogamente cuando se utilizó ácido 5-amino-4-bromo-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) en la solución D.

Se obtuvieron análogamente los compuestos E1-E18 cuando se utilizó ácido 4-amino-5-cloro-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) en la solución D.

- 25 Se obtuvieron análogamente los compuestos F1-F19 cuando se utilizó ácido 4-amino-5-bromo-tiofeno-2-carboxílico [2,6-dimetil-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluorometil-etil)-fenil]-amida (Ejemplo I3) en la solución D.

Para el análisis LC-MS se utilizaron los métodos siguientes:

Método A: método (Water Alliance 2795 LC) con las condiciones de gradiente HPLC siguientes (Disolvente A: 0,1% ácido fórmico en agua/acetonitrilo (9:1) y Disolvente B: 0,1% ácido fórmico en acetonitrilo).

Tiempo (minutos)	A (%)	B (%)	Caudal (ml/min)
0	90	10	1.7
2.5	0	100	1.7
2.8	0	100	1.7
2.9	90	10	1.7

30

Tipo de columna: Water Atlantis dc18; longitud de columna: 20 mm; diámetro interior de la columna: 3 mm; tamaño de partícula: 3 micrómetros; temperatura: 40°C.



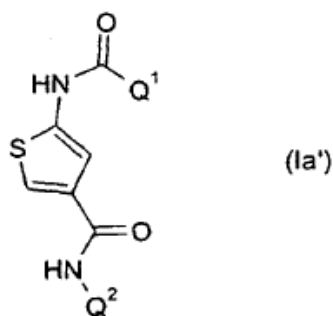
Método B: Método (Agilent, Serie 1100er) con las condiciones de gradiente HPLC siguientes (Disolvente A: 0,1% ácido fórmico en agua/acetonitrilo (9:1); Disolvente B: 0,1% ácido fórmico en acetonitrilo; Disolvente C: 0,1% ácido fórmico en agua; Disolvente D: 0,1% ácido fórmico en agua).

Tiempo (minutos)	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	Caudal (ml/min)
0	90	10	0	0	1.7
2.5	0	100	0	0	1.7
2.8	0	100	0	0	1.7
2.9	90	10	0	0	1.7

- 5 Tipo de columna: Water Atlantis dc18; longitud de columna: 20 mm; diámetro interior de la columna: 3 mm; tamaño de partícula: 3 micrómetros; temperatura: 40°C.

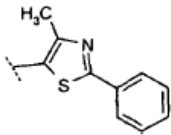
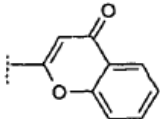
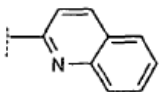
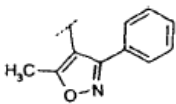
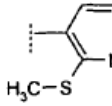

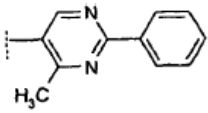
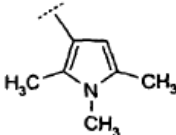
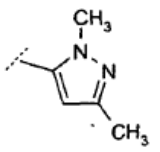
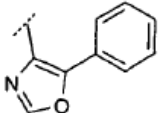
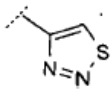
Los valores característicos obtenidos para cada compuesto eran el tiempo de retención ("RT", registrado en minutos) y el ion molecular, típicamente el catión  $MH^+$  o  $MH^+ + CH_3CN$  como se enumeran en las Tablas A, B, C, D, E, F y G. El método HPLC-MS utilizado se indica entre paréntesis.

10 Tabla A: Compuestos de fórmula (Ia'):

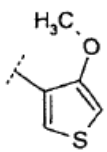
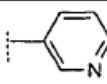
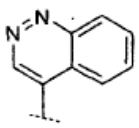
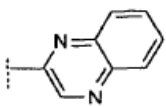
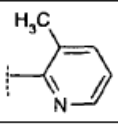
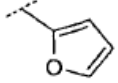
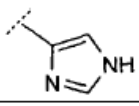
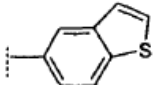
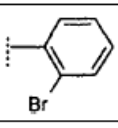
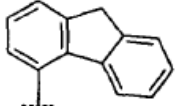
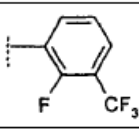
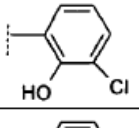
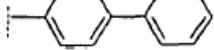


Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>	MH <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> CN
A1		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	-		
A2		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	-		
A3		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	-		
A4		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	2.0 (A)	599.1	640.2
A6		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	2.2 (A)	579.1	620.1
A7		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	1.85 (A)	588.1	629.2

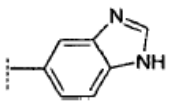
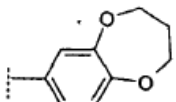
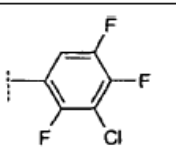
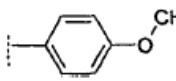
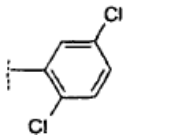
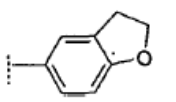
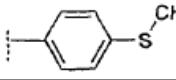
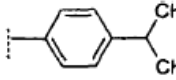
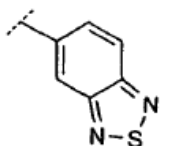
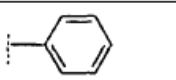
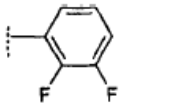
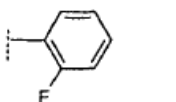
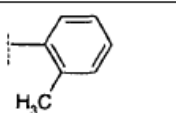
ES 2 391 477 T3

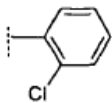
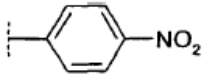
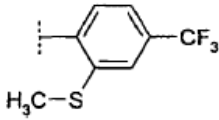
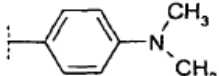
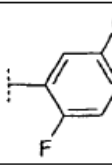
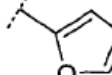
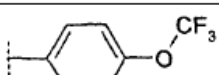
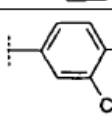
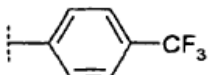
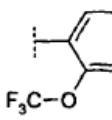
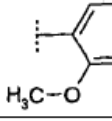
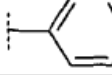
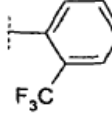
Compuesto No.	Q1	Q2	RT (min)	MH <sup>+</sup>	MH <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> CN
A8		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.19 (A)	616.1	657.1
A9		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.96 (A)	587.1	628.1
A10		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.2 (A)	570.1	611.1
A11		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.0 (A)	600.1	641.1
A12		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.93 (A)	566.1	607.1
A13		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.93 (A)	525.1	566.1
A14		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.15 (A)	611.1	652.2
A15		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.0 (A)	550.1	591.2
A16		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.85 (A)	537.1	578.1
A17		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.1 (A)	586.1	627.1
A18		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.8 (A)	527.0	568.1

ES 2 391 477 T3

Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>	MH <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> CN
A19		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.0 (A)	555.1	596.1
A20		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.7 (A)	520.1	561.1
A21		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.0 (A)	571.1	612.1
A22		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.0 (A)	571.1	612.1
A23		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.02 (A)	534.1	575.1
A24		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenil	1.83 (A)	509.1	550.1
A25		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.52 (A)	509.1	550.1
A27		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.1 (A)	575.1	616.1
A28		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.98 (A)	597.0	638.0
A29		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.2 (A)	607.1	648.2
A31		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.12 (A)	605.1	646.1
A32		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.2 (A)	569.1	610.1
A33		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.22 (A)	595.1	636.2

ES 2 391 477 T3

Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>	MH <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> CN
A34		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	1.45 (A)	559.1	600.1
A35		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	2.0 (A)	591.1	632.1
A38		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	2.2 (A)	607.0	648.1
A39		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	1.97 (A)	549.1	590.1
A40		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	2.1 (A)	587.0	628.0
A41		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	1.97 (A)	561.1	602.1
A42		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	2.07 (A)	565.1	606.1
A43		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	2.2 (A)	561.1	602.2
A44		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	2.0 (A)	577.1	618.1
A45		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	1.96 (A)	519.1	560.1
A46		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dimetilfenilo	2.0 (A)	555.1	596.1
A47		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dietilfenilo	2.1 (B)	565.1	
A48		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dietilfenilo	2.2 (B)	561.1	

Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>	MH <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> CN
A49		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dietilfenilo	2.13 (B)	581.1	
A50		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dietilfenilo	2.2 (B)	592.1	
A51		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dietilfenilo	2.3 (B)	661.1	
A52		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dietilfenilo	2.2 (B)	590.2	
A53		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dietilfenilo	2.2 (B)	599.1	
A54		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dietilfenilo	2.0 (B)	537.1	
A55		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dietilfenilo	2.3 (B)	631.1	
A56		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dietilfenilo	2.3 (B)	633.1	
A57		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dietilfenilo	2.3 (B)	615.1	
A58		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dietilfenilo	2.2 (B)	631.1	
A59		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dietilfenilo	2.2 (B)	577.1	
A60		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dietilfenilo	2.14 (B)	565.1	
A61		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dietilfenilo	2.2 (B)	615.1	

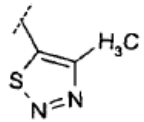
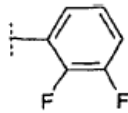
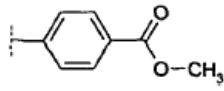
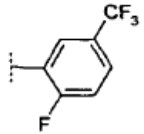
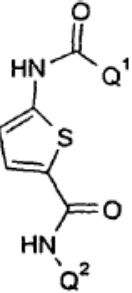
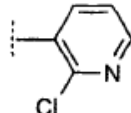
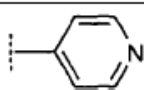
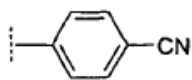
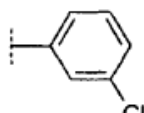
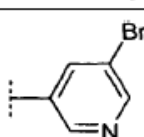
Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>	MH <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> CN
A62		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dietilfenilo	2.0 (B)	569.1	
A63		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dietilfenilo	2.1 (B)	583.1	
A64		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dietilfenilo	2.1 (B)	605.1	
A65		4-heptafluoro-isopropil - 2,6-dietilfenilo	2.3 (B)	633.1	

Tabla B: Compuestos de fórmula (Ib'):

 (Ib')					
Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>	
B1		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.96 (A)	554	
B2		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.90 (A)	520	
B3		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.03 (A)	544	
B4		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.0 (A)	553.1	
B5		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.9 (A)	598	

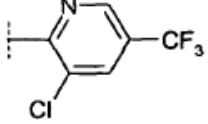
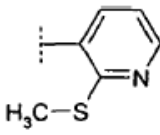

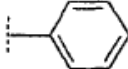
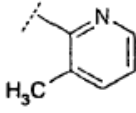
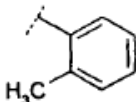
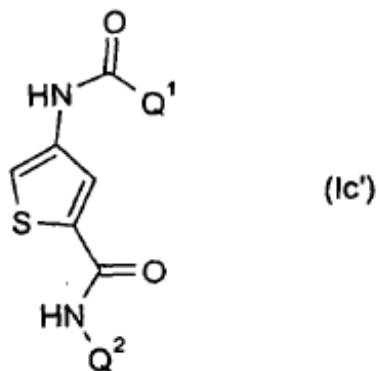
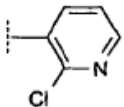
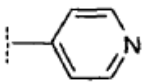
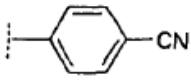
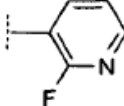
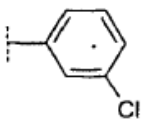
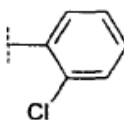
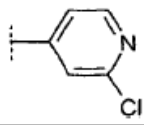
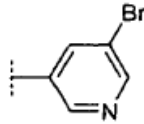
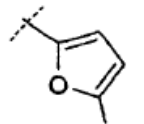
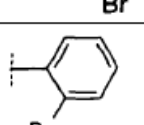
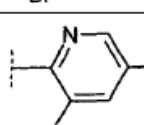
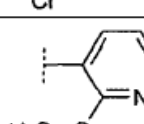
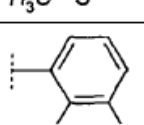
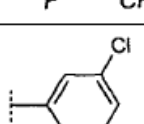
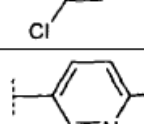
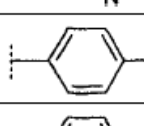
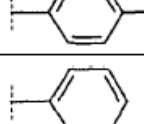

Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>
B6		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.0 (A)	622
B7		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.8 (A)	566.1
B8		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.9 (A)	537.1
B9		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.9 (A)	519.1
B10		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	1.9 (A)	534.1
B11		4-heptafluoro-isopropil -2,6-dimetilfenilo	2.0 (A)	622

Tabla C: Compuestos de fórmula (Ic):



Compound No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>
C1		4-heptafluoro-isopropyl-2,6-dimethyl-phenyl	1.8 (A)	554
C2		4-heptafluoro-isopropyl-2,6-dimethyl-phenyl	1.92 (A)	520
C3		4-heptafluoro-isopropyl-2,6-dimethyl-phenyl	2.05 (A)	544
C4		4-heptafluoro-isopropyl-2,6-dimethyl-phenyl	1.8 (A)	538.1
C5		4-heptafluoro-isopropyl-2,6-dimethyl-phenyl	2.06 (A)	553.1
C6		4-heptafluoro-isopropyl-2,6-dimethyl-phenyl	1.94 (A)	553.1



Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>
C7		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.9 (A)	554
C8		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.91 (A)	598
C9		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.0 (A)	587
C10		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.95 (A)	597
C11		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	622
C12		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.9 (A)	566.1
C13		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	605.1
C14		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	587
C15		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.88 (A)	554
C16		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.97 (A)	564.1
C17		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.95 (A)	537.1
C18		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.91 (A)	519.1

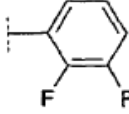
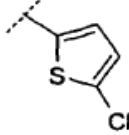
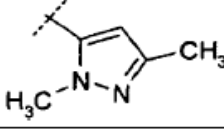
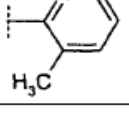
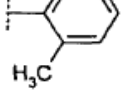
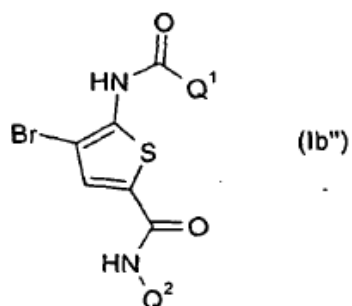
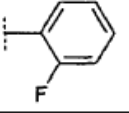
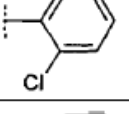
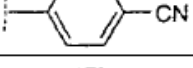
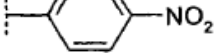
Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>
C19		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.97 (A)	555.1
C20		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	559
C21		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.81 (A)	537.1
C22		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.0 (A)	534.1
C23		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.96 (A)	533.1

Tabla D: Compuestos de fórmula (Ib''):



Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>
D1		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.3 (A)	615
D2		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.2 (A)	631
D3		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	622
D4		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.2 (A)	642

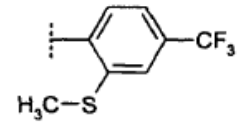
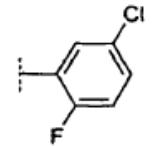
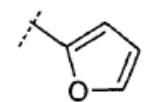
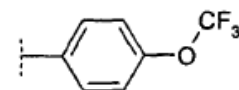
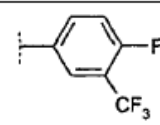
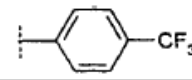
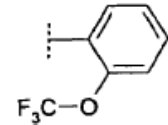
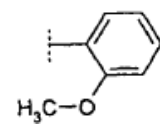
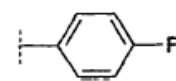
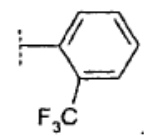
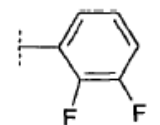
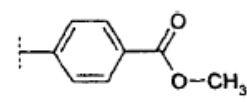
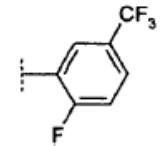
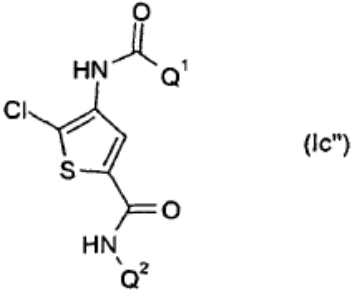
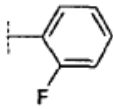
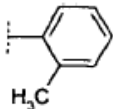
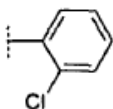
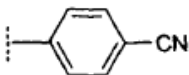
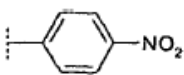
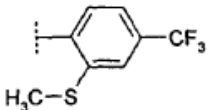
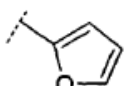
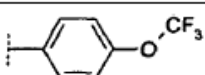
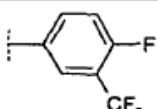
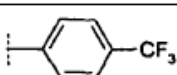
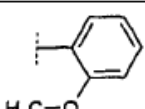
Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>
D5		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.3 (A)	711
D6		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.4 (A)	649
D7		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	587
D8		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.3 (A)	681
D9		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.3 (A)	683
D10		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.3 (A)	665
D11		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.3 (A)	681
D12		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.3 (A)	627
D13		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.2 (A)	615
D14		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.2 (A)	665
D15		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.27 (A)	633
D16		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.2 (A)	655
D17		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.4 (A)	683

Tabla E: Compuestos de fórmula (Ic''):

 (Ic'')				
Compuesto No.	Q1	Q2	RT (min)	MH <sup>+</sup>
E1		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetilfenilo	2.24 (A)	571
E2		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetilfenilo	2.17 (A)	567.1
E3		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetilfenilo	2.16 (A)	587
E4		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetilfenilo	2.1 (A)	578
E5		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetilfenilo	2.11 (A)	598
E6		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetilfenilo	2.32 (A)	667
E7		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetilfenilo	2.02 (A)	543
E8		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetilfenilo	2.29 (A)	637
E9		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetilfenilo	2.27 (A)	639
E10		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetilfenilo	2.25 (A)	621
E11		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetilfenilo	2.34 (A)	583.1

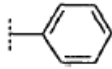

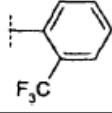
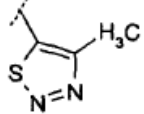
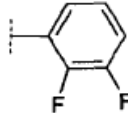
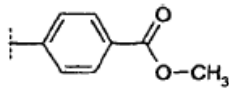
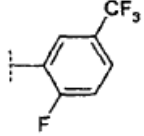
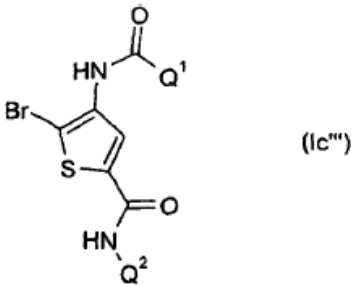
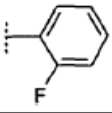
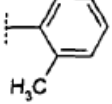
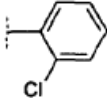
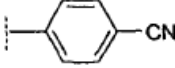
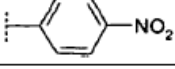
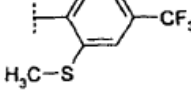
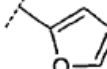
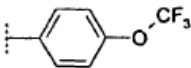
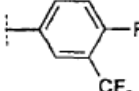
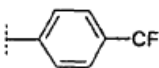
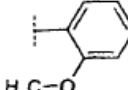
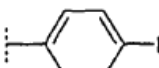
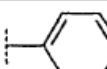
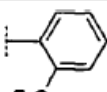
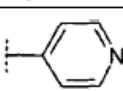
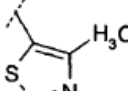
Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>
E12		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	553.1
E13		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.13 (A)	571
E14		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.2 (A)	621
E15		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2 (A)	575
E16		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.21 (A)	589
E17		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	611.1
E18		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.33 (A)	639

Tabla F: Compuestos de fórmula (Ic<sup>'''</sup>):

Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>
 <p>(Ic<sup>'''</sup>)</p>				
F1		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.3 (A)	615
F2		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.2 (A)	611

Compuesto No.	Q1	Q2	RT (min)	MH <sup>+</sup>
F3	 isopropyl-2,6-	4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.2 (A)	631
F4		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	622
F5		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.2 (A)	642
F6		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.3 (A)	711
F7		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	587
F8		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.3 (A)	681
F9		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.3 (A)	683
F10		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.3 (A)	665
F11		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.4 (A)	627
F12		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	615
F13		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	597
F14		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.2 (A)	665
F15		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.8 (A)	598
F16		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.0 (A)	619

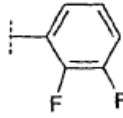
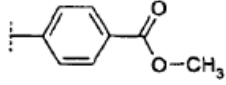
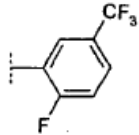
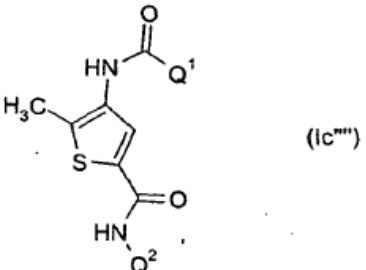
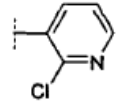
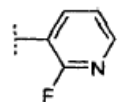
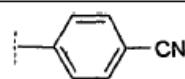
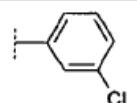
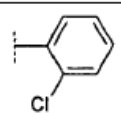
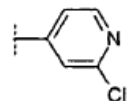
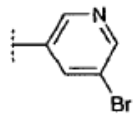
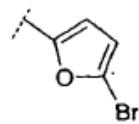
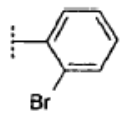
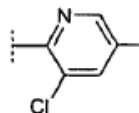
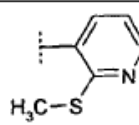
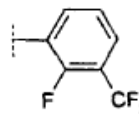
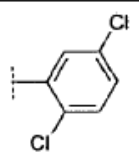
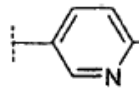
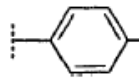
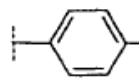
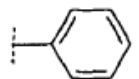
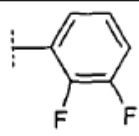
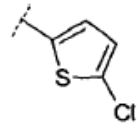
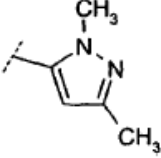
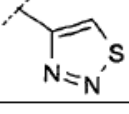
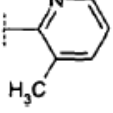
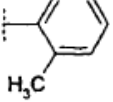
Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>
F17		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.3 (A)	633
F18		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	655
F19		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.4 (A)	683

Tabla G: Compuestos de fórmula Ic<sup>'''</sup>)

Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>
				
G1		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.7 (A)	568.1
G2		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.8 (A)	552.1
G3		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.9 (A)	558.1
G4		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	567.1
G5		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.0 (A)	567.1
G6		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.9 (A)	568.1

Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>
G7		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.9 (A)	612
G8		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.0 (A)	601
G9		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.0 (A)	611
G10		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	636
G11		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.9 (A)	580.1
G12		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.2 (A)	619.1
G13		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	601
G14		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.9 (A)	568.1
G15		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.0 (A)	578.1
G17		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.0 (A)	551.1
G18		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.0 (A)	533.1
G19		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.0 (A)	569.1
G20		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	573



Compuesto No.	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	RT (min)	MH <sup>+</sup>
G21		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.8 (A)	551.1
G22		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	1.9 (A)	541.1
G23		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.1 (A)	548.1
G24		4-heptafluoro-isopropil-2,6-dimetil-fenilo	2.0 (A)	547.1

### Ejemplos biológicos

Estos ejemplos ilustran las propiedades pesticidas/insecticidas de los compuestos de fórmula (I). Los tests se realizaron como sigue:

#### 5 *Spodoptera littoralis* (gusano de las hojas del algodón de Egipto):

Se pusieron discos de hojas de algodón sobre agar en una placa de microtitulación de 24 pocillos y se pulverizaron con las soluciones de test a una tasa de aplicación de 200 ppm. Después de secarlos, los discos de hojas se infestaron con 5 larvas L1. Las muestras se comprobaron respecto a mortalidad, comportamiento de alimentación, y regulación del crecimiento 3 días después del tratamiento (DAT).

- 10 Los compuestos siguientes proporcionaban al menos 80% de control de *Spodoptera littoralis*: A1, A2, A3, A23, A28, A31, A40, A45, A46, A63, C1, C4, C5, C6, C9, C10, C13, C14, C16, C17, C18, C19, C22, C23, D4, D7, E1, E2, E3, E4, E5, E7, E10, E12, E13, E14, E15, E16, F1, F2, F3, F4, F5, F7, F10, F12, F13, F14, F16, F17, G1, G2, G3, G4, G5, G6, G7, G8, G9, G10, G11, G13, G14, G15, G18, G19, G20, G21, G22, G24.

*Heliothis virescens* (gusano de los brotes del tabaco):

- 15 Se pusieron huevos (0-24 horas después de la puesta) en placas de microtitulación de 24 pocillos sobre dieta artificial y se trataron con las soluciones de test a una tasa de aplicación de 200 ppm (concentración en pocillo 18 ppm) por pipeteado. Después de un periodo de incubación de 4 días, se comprobaron las muestras respecto a mortalidad de los huevos, mortalidad de las larvas, y regulación del crecimiento.

- 20 Los compuestos siguientes proporcionaban al menos 80% de control de *Heliothis virescens*: A1, A3, A13, A15, A20, A22, A23, A28, A31, A35, A38, A39, A40, A41, A42, A45, A46, A63, B4, B5, C1, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13, C14, C15, C16, C17, C18, C19, C20, C22, C23, D4, D7, D12, D14, E1, E2, E3, E4, E5, E7, E10, E12, E13, E14, E15, E16, E18, F1, F2, F3, F4, F5, F7, F10, F12, F13, F14, F15, F16, F17, F19, G1, G2, G3, G4, G5, G6, G7, G8, G9, G10, G11, G14, G15, G17, G18, G19, G20, G21, G22, G23, G24.

*Plutella xylostella* (Palomilla dorso de diamante):

- 25 Se trataron placas de microtitulación de 24 pocillos (MTP) con dieta artificial con las soluciones de test a una tasa de aplicación de 200 ppm (concentración en pocillo 18 ppm) por pipeteado. Después de secarlas, las MTP's se infestaron con larvas L2 (7-12 por pocillo). Después de un periodo de incubación de 6 días, se comprobaron las muestras en cuanto a mortalidad de las larvas y regulación del crecimiento.

- 30 Los compuestos siguientes proporcionaban al menos 80% de control de *Plutella xylostella*: A1, A3, A16, A20, A23, A28, A31, A35, A39, A40, A41, A45, A46, A63, B3, B5, B10, C1, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C13, C14, C17, C18, C19, C23, D4, D7, D12, D14, E1, E2, E3, E4, E5, E12, E13, E14, E15, E16, F1, F2, F3, F4, F5, F12, F13, F16, F17, G1, G2, G3, G4, G5, G6, G7, G8, G9, G10, G13, G14, G15, G17, G18, G19, G20, G21.

*Diabrotica balteata* (gusano de las raíces del maíz):

Se trataron placas de microtitulación (MTP) de 24 pocillos con dieta artificial con las soluciones de test a una tasa de aplicación de 200 ppm (concentración en pocillo 18 ppm) por pipeteado. Después de secarlas, las MTP's se infestaron con larvas L2 (6-10 por pocillo). Después de un periodo de incubación de 5 días, se comprobaron las muestras respecto a mortalidad de las larvas y regulación del crecimiento.

- 5 Los compuestos siguientes proporcionaban al menos 80% de control de *Diabrotica balteata*: A1, A3, A10, A31, A45, A46, A47, A49, A50, A53, A56, A57, A62, A63, A65, C1, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C15, C16, C17, C18, C19, C20, E1, E2, E3, E4, E5, E10, E12, E13, E16, F2, F3, F4, F5, F10, F14, G1, G2, G3, G4, G5, G6, G7, G9, G10, G11, G14, G15, G17, G18.

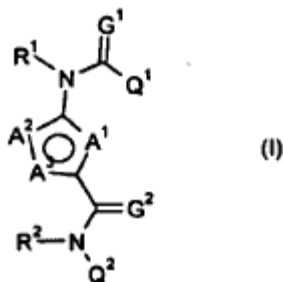
*Aedes aegypti* (mosquito de la fiebre amarilla):

- 10 Se pusieron 10-15 larvas de *Aedes* (L2) junto con una mixtura nutritiva en placas de microtitulación de 96 pocillos. Se pipetearon en los pocillos las soluciones de test a una tasa de aplicación de 2 ppm. Dos días más tarde, se comprobaron los insectos en cuanto a mortalidad e inhibición del crecimiento.

- 15 Los compuestos siguientes proporcionaban al menos 80% de control de *Aedes aegypti*: A1, A2, A3, A4, A10, A11, A13, A16, A17, A20, A22, A23, A24, A28, A31, A35, A40, A41, A42, A45, A46, C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C13, C14, C15, C16, C17, C18, C19 y C20.

## REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)



5

en donde

dos de A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> y A<sup>3</sup> son C-X y uno de A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> o A<sup>3</sup> es azufre;

cada X es independientemente hidrógeno, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo o trifluorometilo;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente uno de otro hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilcarbonilo;

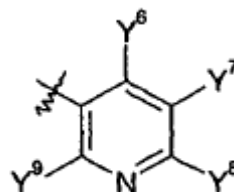
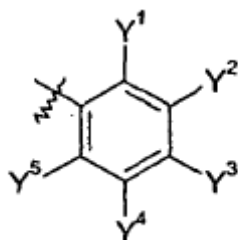
- 10 G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> son independientemente uno de otro oxígeno o azufre;

Q<sup>1</sup> es arilo o arilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes R<sup>3</sup>, que pueden ser iguales o diferentes, o Q<sup>1</sup> es heterociclilo o heterociclilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes R<sup>3</sup>, que pueden ser iguales o diferentes; en donde

cada R<sup>3</sup> es independientemente ciano, nitro, hidroxilo, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alqueno, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> haloalqueno, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquino, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> haloalquino, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> cicloalquilo, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> halocicloalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>

- 15 haloalcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilamino, di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquil)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilcarbonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilcarboniloxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcoxycarbonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilcarbonilamino o fenilo; y

Q<sup>2</sup> es un resto de fórmula (II) o (III)



- 20 en donde

Y<sup>1</sup> e Y<sup>5</sup> son independientemente uno de otro ciano, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfonilo o C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfonilo;

Y<sup>3</sup> es C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilsulfinilo o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilsulfonilo;

Y<sup>2</sup> e Y<sup>4</sup> son, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo;

- 25 Y<sup>6</sup> e Y<sup>9</sup> son, independientemente uno de otro, ciano, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfonilo o C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfonilo;

Y<sup>8</sup> es C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalcoxi, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilsulfinilo o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilsulfonilo;

Y<sup>7</sup> es hidrógeno, halógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo;

- 30 o sales o N-óxidos del mismo,

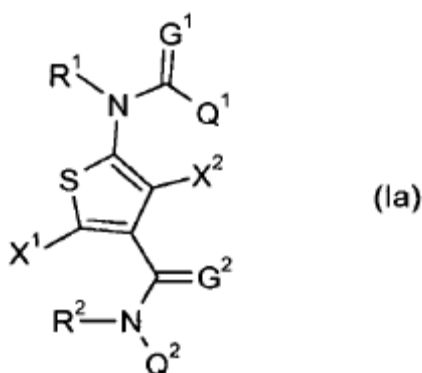
en donde los grupos cicloalquilo pueden encontrarse en forma mono- o bi-cíclica y pueden estar sustituidos opcionalmente con uno o más grupos metilo y el término "arilo" se refiere a un sistema de anillos que puede ser mono-, bi- o tricíclico.

- 35 2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual cada X es independientemente hidrógeno, flúor, cloro, bromo, metilo o trifluorometilo.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el cual cada X es hidrógeno.

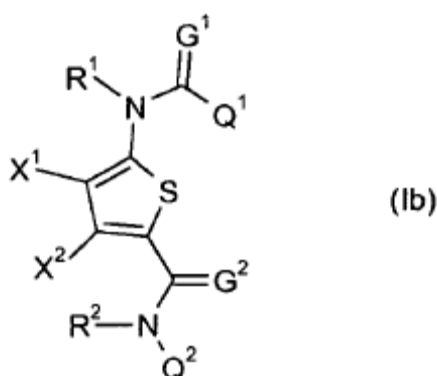
4. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el cual R<sup>1</sup> es hidrógeno, metilo, etilo o acetilo.

5. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el cual R<sup>2</sup> es hidrógeno, metilo, etilo o acetilo.
6. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el cual G<sup>1</sup> es oxígeno.
7. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el cual G<sup>2</sup> es oxígeno.
- 5 8. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el cual Q<sup>1</sup> es fenilo, piridilo, furanilo, tiofenilo o pirazolilo, o fenilo, piridilo, furanilo, tiofenilo o pirazolilo sustituido con 1 a 3 sustituyentes seleccionados independientemente de ciano, hidroxilo, flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo, metoxi, metiltio, metilsulfinilo, metilsulfonilo, nitro o fenilo.
- 10 9. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el cual Q<sup>2</sup> es resto de fórmula (II) como se define en la reivindicación 1.
10. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el cual Q<sup>2</sup> es 4-heptafluoroisopropil-2,6-dimetil-fenilo.
11. Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el cual Q<sup>2</sup> es 4-heptafluoroisopropil-2,6-dietil-fenilo.
- 15 12. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene la fórmula (Ia)



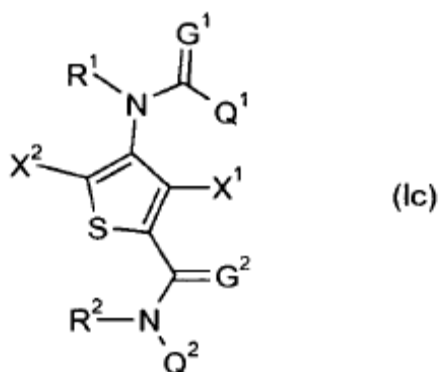
en la cual R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup>, Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> son como se define en relación con la fórmula (I) y X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> se definen independientemente como X en relación con la fórmula (I); o sales o N-óxidos del mismo.

- 20 13. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene la fórmula (Ib)



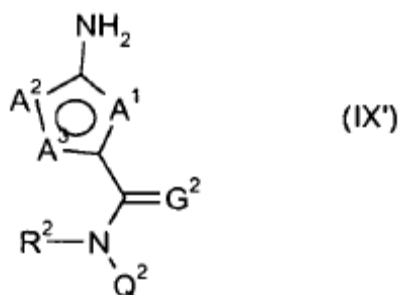
en la cual R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup>, Q<sup>1</sup> y Q<sup>2</sup> son como se define en relación con la fórmula (I) y X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> se definen independientemente como X en relación con la fórmula (I); o sales o N-óxidos del mismo.

14. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene la fórmula (Ic)



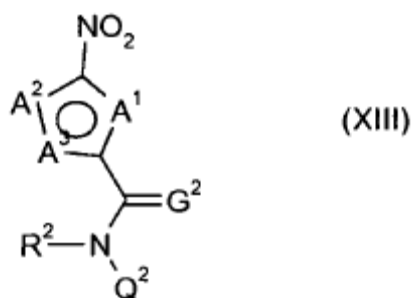
en la cual  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $G^1$ ,  $G^2$ ,  $Q^1$  y  $Q^2$  son como se define en relación con la fórmula (I) y  $X^1$  y  $X^2$  se definen independientemente como X en relación con la fórmula (I); o sales o N-óxidos del mismo.

- 5 15. Un compuesto de fórmula (IX')



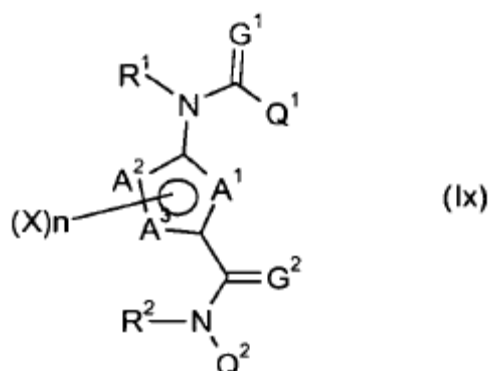
en la cual  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $R^2$ ,  $G^2$ , y  $Q^2$  son como se define en la reivindicación 1; o sales o N-óxidos del mismo.

16. Un compuesto de fórmula (XIII)



- 10 en la cual  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $R^2$ ,  $G^2$ , y  $Q^2$  son como se define en la reivindicación 1; o sales o N-óxidos del mismo.

17. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene la fórmula (Ix)



en la cual

dos de A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> y A<sup>3</sup> son carbono y uno es azufre;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente uno de otro hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilcarbonilo;

5 G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> son independientemente uno de otro oxígeno o azufre;

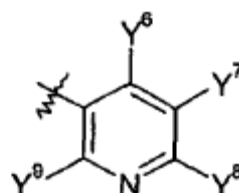
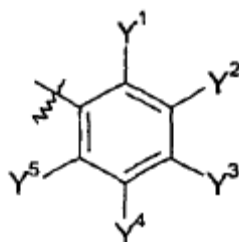
X son independientemente uno de otro halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilo o trifluorometilo;

n es 0, 1, 2 ó 3;

Q<sup>1</sup> es arilo o arilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes seleccionados independiente de R<sup>3</sup>, o heterociclilo o heterociclilo sustituido con 1 a 5 sustituyentes seleccionados independientemente de R<sup>3</sup>; en donde

10 R<sup>3</sup> son independientemente uno de otro ciano, nitro, hidroxilo, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alqueno, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> haloalqueno, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alquino, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> haloalquino, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> cicloalquilo, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> halo cicloalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilamino, di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquil)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilcarbonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilcarboniloxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alcoxycarbonilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilcarbonilamino o fenilo; y

15 Q<sup>2</sup> es un resto de fórmula (II) o (III)



en donde

Y<sup>1</sup> e Y<sup>5</sup> son independientemente uno de otro ciano, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfonilo o C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfonilo;

20 Y<sup>3</sup> es C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilsulfinilo o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilsulfonilo;

Y<sup>2</sup> e Y<sup>4</sup> son, independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo;

Y<sup>6</sup> e Y<sup>9</sup> son, independientemente uno de otro, ciano, halógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfinilo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilsulfonilo o C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> haloalquilsulfonilo;

25 Y<sup>8</sup> es C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> haloalcoxi, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilsulfinilo o C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> perfluoroalquilsulfonilo;

Y<sup>7</sup> es hidrógeno, halógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilo;

o sales o N-óxidos del mismo.

18. Un método para combatir y reprimir insectos, ácaros, nematodos o moluscos que comprende aplicar a una plaga, a un locus de una plaga, o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga, una cantidad eficaz como insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o en la reivindicación 17.

19. Una composición insecticida, acaricida o nematocida que comprende una cantidad eficaz como insecticida, acaricida o nematocida de un compuesto de fórmula (I) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 o en la reivindicación 17.