

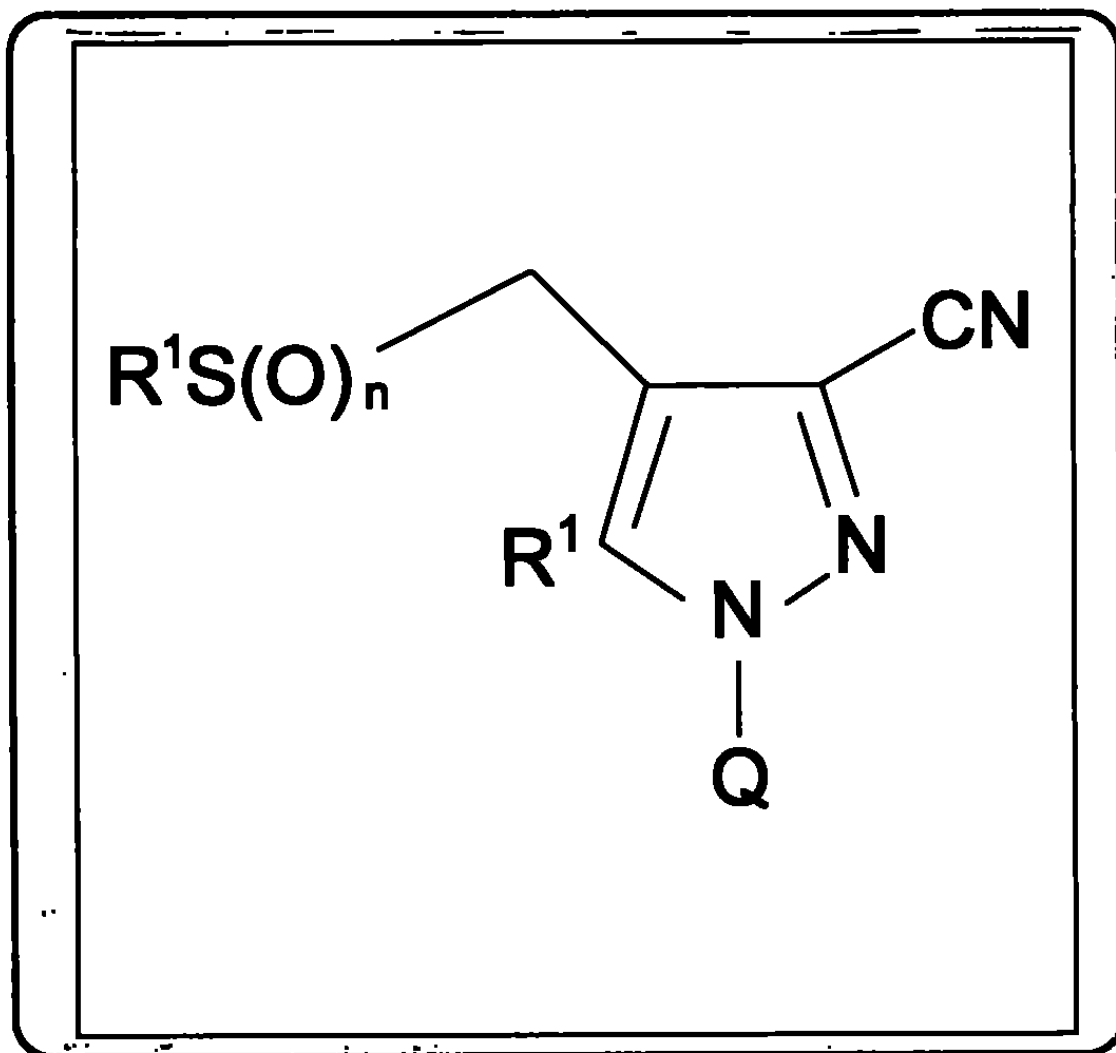
10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación
- ☒ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☐ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad.
- ☐ Documento de cesión del invento al solicitante o a su causante
- ☒ Descripción de la invención.
- ☒ Una o más reivindicaciones.
- ☐ Dibujos y/o planos necesarios
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☒ Arte final 12x12.

11

FIGURA CARACTERÍSTICA:



12

NOMBRE

GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

FIRMA

[Handwritten signature]

C.C. 2.878.023-1761

T.P. 5908



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

NIT 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA 01 - 11 541
FECHA FEBRERO 23 DE 2001

Radicación : 61615783 20000000
Fecha (RC): 2001-02-28 15:46:23
Trámite : C22 PATENTES : REGISTRO/ 411 PRESTEC
Dependencia: 2323 DIVISION DE NUEVOS EJERCICIOS

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No PAGO	FECHA PGO	Vr PAGO
GUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	4031583	23/02/2001	456 640 00
GUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	4031584	23/02/2001	911 520 00

***** CONCEPTO *****

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL DE PATENTE DE IN	356 640 00
		TOTAL	\$ 356 640 00

SOM: TRESCIENTOS CINCUENTA Y SEIS MIL SEISCIENTOS CUARENTA PESOS

RESPONSABLE

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No

Carrera 13 No 27-00 Pisos 5 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
e-mail info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá D C Colombia



3

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA 01 - 11 542
FECHA FEBRERO 23 DE 2001

Radicacion : 81615763 0222772
Fecha RECIBO: 2001-02-28 15:46:23
Tramite : 032 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 - REG. T
Dependencia: 8283 DIVISION DE LEYES CERCANIAS

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No PAGO	FECHA PAGO	Vr PAGO
GUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110 6	4031583	23/02/2001	456,640 00
GUSTAVO HOLLMAN	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	4031584	23/02/2001	911,520 00

***** CONCEPTO *****

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01 01 SOLICITUDES	82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NU	100,000 00
		TOTAL	\$ 100 000 00

SON CIENTO MIL PESOS

RESPONSABLE

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No

Carrera 13 No 27-00 Pisos 5 7 y 10
Conmutador 382 0840
Fax 350 5220
e-mail info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá D C Colombia



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

January 24, 2001

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/186,313

FILING DATE: March 02, 2000



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

L. Edelen

**L. EDELEN
Certifying Officer**

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number	022650-624	Type a plus sign (+) inside this box
---------------	------------	--------------------------------------

JCS33 U.S. PTO
00/186313
03/02/00

INVENTOR(s)/APPLICANT(s)

LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
Wu	Tai-Teh		200 Collinson Drive Chapel Hill, NC 27514 U.S.A.
Scribner	Andrew	W.	4205 Ellisfield Drive Durham, NC 27705 U.S.A.

TITLE OF THE INVENTION (280 characters max)

Pesticidal Compositions

CORRESPONDENCE ADDRESS

M. Katherine Baumeister, Reg. No. 26,254
BURNS, DOANE, SWICKER & MATHIS, L.L.P.
Post Office Box 1404
Alexandria

STATE	Virginia	ZIP CODE	22313-1404	COUNTRY	United States of America
-------	----------	----------	------------	---------	--------------------------

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

☒ Specification	Number of Pages	37	☐ Small Entity Statement
☐ Drawing(s)	Number of Sheets		☒ Other (specify) Claims/Abstract = 5 pgs.

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT (check one)

☐ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees	PROVISIONAL FILING FEE AMOUNT(S)	\$150.00
☒ The Commissioner is hereby authorized to charge any deficiency in filing fees or credit any overpayment to Deposit Account Number 02-4800. This paper is submitted in triplicate.		

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☒ No.
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are.

Respectfully submitted,

SIGNATURE Mary B. Grant Date March 2, 2000
TYPED or PRINTED NAME Mary B. Grant Registration No. 32,176
(if appropriate)



21839

Peptidoid Compositions

BACKGROUND OF THE INVENTION

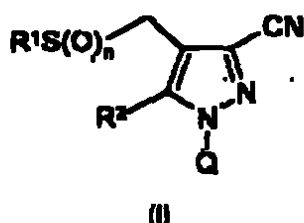
1. Field of the Invention

- 5 The invention relates to new 4-thiomethylpyrazole compounds, compositions containing them, processes for their preparation, and their use for the control of arthropod pests (especially insects) and nematodes.

2. Description of the Related Art

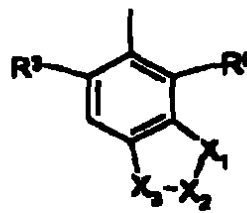
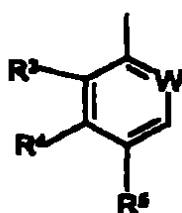
SUMMARY OF THE INVENTION

- 10 The present invention provides a compound of formula (I):



wherein:

Q is a group (A1) or (A2):



W is N or CR⁶;

-X₁-X₂-X₃- is -CF₂CF₂O-, -CF₂OCF₂- or -OCF₂O-;

R¹ is alkyl, haloalkyl, alkenyl, haloalkenyl, alkynyl, haloalkynyl, cycloalkyl,

- 20 cycloalkylalkyl or -(CH₂)_mR⁷; or is naphthyl optionally substituted by alkyl,

haloalkyl, halogen, NO₂, alkoxy, haloalkoxy or R⁸S(O)_p;

R² is hydrogen, halogen or optionally substituted amino;

R³ and R⁶ are each independently hydrogen or halogen;

R⁴ is hydrogen or haloalkyl;

0020ED-ET288709

R^5 is hydrogen, halogen, haloalkyl, haloalkoxy, $-S(O)_pCF_3$ or SF_5 ;

R^7 is phenyl or a five to seven membered heteroaromatic ring containing from one to four heteroatoms which may be the same or different selected from nitrogen, oxygen and sulphur, which ring is optionally substituted by R^8 ;

5 R^8 is alkyl or haloalkyl;

R^9 is alkyl, haloalkyl, halogen, CN, NO_2 , $R^{10}O$, $R^8S(O)_p$, $ClOR^8$, $ClOOR^{10}$ or $NR^{10}R^{11}$; or when R^7 is phenyl two adjacent R^8 groups together form a $-CF_2OCF_2-$ or $-OCF_2O-$ group;

R^{10} and R^{11} are each independently hydrogen, alkyl or haloalkyl; and

10 m , n and p each independently have the values zero, one or two; or an agriculturally acceptable salt thereof.

The 4-thiomethylpyrazoles and the agriculturally acceptable salts thereof as defined above, possess valuable pesticidal properties. The compounds of the invention show improved pesticidal activity in comparison with known compounds.

15 The invention also encompasses any stereoisomer, enantiomer or geometric isomer, and mixtures thereof.

By the term "agriculturally acceptable salts" is meant salts the cations or anions of which are known and accepted in the art for the formation of salts for agricultural or horticultural use. Suitable salts with bases include alkali metal (e.g. sodium and potassium), alkaline earth metals (e.g. calcium and magnesium), ammonium and amine (e.g. diethanolamine, triethanolamine, octylamine, morpholine and diethylmethylethylamine) salts. Suitable acid addition salts, e.g. formed by compounds of formula I containing an amino group, include salts with inorganic acids, for example hydrochlorides, sulphates, phosphates and nitrates and salts with organic acids for example acetic acid.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Unless otherwise specified alkyl, acyl and alkoxy groups (or portions thereof) may be straight- or branched- chain and have from one to ten (preferably one to six) carbon atoms.

Cycloalkyl groups have from three to six carbon atoms in the ring and may be substituted by alkyl or halogen.

60185313-030200

Alkenyl and alkynyl groups or portions thereof may be straight- or branched- chain and have from two to eight (preferably two to four) carbon atoms.

The term "halo" before the name of a radical means that this radical is partially or completely halogenated, that is to say, substituted by F, Cl, Br, or I. In any

5 combination, preferably by F or Cl. The term "halogen" means F, Cl, Br or I.

A preferred embodiment of the invention comprises a compound of formula (I) wherein Q, R¹ and n are as defined above and R² is -NR¹²R¹³ or -N=C(R¹⁰)(R¹⁴), wherein:

- 10 R¹² and R¹³ are independently selected from hydrogen, alkyl, haloalkyl, alkenyl, haloalkenyl, alkynyl, haloalkynyl, -C(O)R¹⁵ and C(O)OR¹⁵; or R¹² and R¹³ are joined together forming a divalent radical having 4 to 8 atoms in the chain, this divalent radical being alkylene, alkyleneoxyalkylene or alkyleneaminoalkylene (preferably to form a morpholine, pyrrolidine, piperidine or piperazine ring);
- 15 R¹⁴ is alkoxy or haloalkoxy; or is phenyl optionally substituted by alkyl, haloalkyl, hydroxy, halogen, alkoxy, -S(O)_pR⁸ or CN;
- R¹⁵ is alkenyl, haloalkenyl, alkynyl or haloalkynyl; or is alkyl optionally substituted by halogen, alkoxy, C(O)R⁸, C(O)OR¹⁰, CN, -S(O)_pR⁸, or CONR¹⁰R¹¹.
- 20 Preferred compounds of formula (I) are those in which R¹ is alkyl, haloalkyl, cycloalkyl or naphthyl; or phenyl optionally substituted by halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy or NO₂; or pyridyl optionally substituted by halogen or haloalkyl; or -CH₂R⁷ where R⁷ is phenyl optionally substituted by halogen, alkyl or alkoxy; or -CH₂CH₂R⁷ where R⁷ is phenyl.
- 25 Preferred compounds of formula (I) are those in which Q is a group (A1) wherein: W is N or CR⁶; R³ and R⁶ are each independently hydrogen or halogen; R⁴ is hydrogen; and R⁵ is halogen, CF₃, OCF₃ or SF₅; or wherein: W is N or CR⁶; R³ and R⁶ are each independently hydrogen or halogen; R⁴ is CF₃; and R⁵ is hydrogen.
- 30 More preferred compounds of formula (I) are those in which Q is a group (A1) wherein:

002020-ET98109

W is CR⁶; R³ is hydrogen or halogen; R⁶ is halogen; R⁴ is hydrogen; and R⁵ is halogen, CF₃ or OCF₃; or wherein:

W is CR⁶; R³ is hydrogen; R⁶ is halogen; R⁴ is CF₃; and R⁵ is hydrogen.

Preferred compounds of formula (I) are those in which R² is -NR¹²R¹³ or

5 -N=C(R¹⁰)(R¹⁴).

More preferred compounds are those in which R² is -NR¹²R¹³ or -N=C(R¹⁰)(R¹⁴),

wherein R¹² is hydrogen, alkyl or -C(O)R¹⁵; R¹³ is hydrogen or alkyl; R¹⁰ is hydrogen; R¹⁴ is alkoxy; and R¹⁵ is alkyl.

Yet more preferred compounds are those in which R² is -NHR¹³ or -N=CHR¹⁴;

10 wherein R¹³ is hydrogen or alkyl; and R¹⁴ is alkoxy.

Compounds in which R² is amino are most preferred.

Compounds in which n is 1 or 2 are also preferred.

A preferred class of compounds of formula (I) are those in which:

15 R¹ is alkyl, haloalkyl, cycloalkyl or naphthyl; or phenyl optionally substituted by halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy or NO₂; or pyridyl optionally substituted by halogen or haloalkyl; or -CH₂R⁷ where R⁷ is phenyl optionally substituted by halogen, alkyl or alkoxy; or -CH₂CH₂R⁷ where R⁷ is phenyl;

Q is a group (A1) wherein:

20 W is N or CR⁶; R³ and R⁶ are each independently hydrogen or halogen; R⁴ is hydrogen; and R⁵ is halogen, CF₃, OCF₃ or SF₅; or wherein:

W is N or CR⁶; R³ and R⁶ are each independently hydrogen or halogen; R⁴ is CF₃; and R⁵ is hydrogen; and

R² is -NR¹²R¹³ or -N=C(R¹⁰)(R¹⁴); wherein R¹² is hydrogen, alkyl or -C(O)R¹⁵;

25 R¹³ is hydrogen or alkyl; R¹⁰ is hydrogen; R¹⁴ is alkoxy; and R¹⁵ is alkyl.

A further preferred class of compounds of formula (I) are those in which:

R¹ is alkyl, haloalkyl, cycloalkyl or naphthyl; or phenyl optionally substituted by halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy or NO₂; or pyridyl optionally

002020-ETE98T09

substituted by halogen or haloalkyl; or $-\text{CH}_2\text{R}^7$ where R^7 is phenyl optionally

substituted by halogen, alkyl or alkoxy; or $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^7$ where R^7 is phenyl;

Q is a group (A1) wherein:

W is N or CR^6 ; R^3 and R^6 are each independently hydrogen or halogen; R^4 is

hydrogen; and R^5 is halogen, CF_3 , OCF_3 or SF_5 ; or wherein:

W is N or CR^6 ; R^3 and R^6 are each independently hydrogen or halogen; R^4 is CF_3 ;

and R^5 is hydrogen;

R^2 is $-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ or $-\text{N}=\text{C}(\text{R}^{10})\text{R}^{14}$; wherein R^{12} is hydrogen, alkyl or $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{15}$;

R^{13} is hydrogen or alkyl; R^{10} is hydrogen; R^{14} is alkoxy; and R^{15} is alkyl; and

n is 1 or 2.

A further preferred class of compounds of formula (I) are those in which:

R^1 is alkyl, haloalkyl, cycloalkyl or naphthyl; or phenyl optionally substituted by halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy or NO_2 ; or pyridyl optionally

substituted by halogen or haloalkyl; or $-\text{CH}_2\text{R}^7$ where R^7 is phenyl optionally

substituted by halogen, alkyl or alkoxy; or $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^7$ where R^7 is phenyl;

Q is a group (A1) wherein:

W is CR^6 ; R^3 is hydrogen or halogen; R^6 is halogen; R^4 is hydrogen; and R^5 is halogen, CF_3 or OCF_3 ; or wherein:

W is CR^6 ; R^3 is hydrogen; R^6 is halogen; R^4 is CF_3 ; and R^5 is hydrogen; and R^2 is

$-\text{NHR}^{13}$ or $-\text{N}=\text{CH}(\text{R}^{14})$; wherein R^{13} is hydrogen or alkyl; and R^{14} is alkoxy.

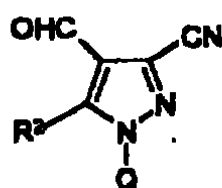
METHODS OR PROCESSES OF SYNTHESIS

The compounds of general formula (I) can be prepared by the application or adaptation of known methods (i.e. methods heretofore used or described in the chemical literature.

Compounds of general formula (I) wherein R^1 , R^2 and Q are defined above and n is zero may be prepared by the reaction of a compound of formula (II):

60185313-030200

6

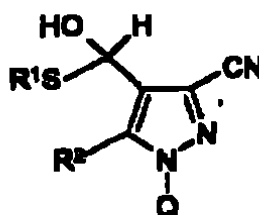


(III)

wherein R^2 and Q are defined above, with a thiol of formula (III):



- 5 wherein R^1 is as defined above, in the presence of a Lewis acid, preferably boron trifluoride etherate, to give a hemithioacetal intermediate of formula (IV):



(IV)

- 10 which is not generally isolated, and is treated *in situ* with a reducing agent generally a hydrosilane derivative (i.e. a silane which contains one or more hydrogen atoms), preferably a trialkylsilane such as triethylsilane. The reaction is generally performed in a chlorinated solvent such as 1,2-dichloroethane, at a temperature of from 0° to 80°C.

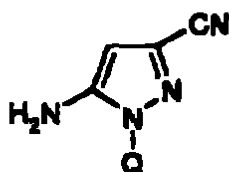
- 15 Compounds of general formula (I) wherein R^1 , R^2 and Q are defined above, and n is 1 or 2 may be prepared by oxidising a corresponding compound in which n is 0 or 1. The oxidation is generally performed using a peracid such as 3-chloroperbenzoic acid in a solvent such as dichloromethane, or with hydrogen peroxide generally in the presence of trifluoroacetic acid, at a temperature of from 0°C to the reflux temperature of the solvent.

- 20 Compounds of general formula (I) wherein R^1 , Q and n are as defined above, and R^2 is as defined above with the exclusion of amino, may be prepared from the corresponding compounds in which R^2 is amino by the application of known methods for example as described in European Patent Publication Numbers 0234119, 511845, 352944 and 295117.

002020-ETES8109

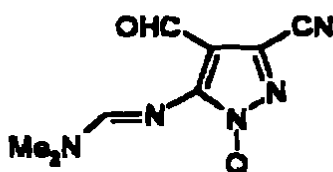
If desired, a 4-thiomethylpyrazole of formula produced by any of the above process embodiments may be converted into an agriculturally acceptable salt thereof.

Intermediates of formula (II) wherein R² is amino are known or may be prepared by known methods, for example by the Vilsmeier formylation of compounds of formula (V):



(V)

using phosphoryl chloride and N,N-dimethylformamide at a temperature of from 0° to 50°C to give a compound of formula (VI):



(VI)

which is hydrolyzed, generally under acidic conditions, for example using hydrochloric acid, in a solvent such as tetrahydrofuran at a temperature of from 0° to 100°C.

Intermediates of formula (III) and (V) are known or may be prepared by known methods.

The invention is illustrated by the following non-limiting examples, and in the tables it will be understood that 'Me' means methyl, 'Et' means ethyl, 'i-Pr' means isopropyl, 't-Bu' means tert butyl, and 'Ph' means phenyl.

Example 1

2-Methylbutanethiol (0.327mmol) was added to a solution of 1-(2,6-dichloro-4-trifluoromethylphenyl)-3-cyano-4-formylpyrazole (0.287mmol) in 1,2-dichloroethane.

A solution of boron trifluoride etherate (2.0 ml of a 3.75% (v/v) solution in 1,2-dichloroethane), then triethylsilane (1.0 ml of a 7.08% (v/v) solution in 1,2-dichloroethane) was added and the mixture stirred at 20°C overnight. The mixture was evaporated, redissolved in N,N-dimethylformamide and purified by LC/MS using

a methanol/water gradient to give 5-amino-1-(2,6-dichloro-4-trifluoromethylphenyl)-3-cyano-4-(2-methylbutylthiomethyl)pyrazole (Compound 1, 0.15 mmol), MS 437.

By proceeding in a similar manner the following compounds of formula (I), shown in

Table 1 in which R² is amino and n is zero were also prepared.

3

Table 1

Cpd No.	R1	Q	MS
2	methyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	381
3	cyclopentyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	435
4	cyclohexyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	448
5	1,1-Me ₂ -propyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	437
6	isopropyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	409
7	1-Me-propyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	423
8	benzyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	457
9	3-Me-butyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	437
10	4-Cl benzyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	491
11	4-OMe benzyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	487
12	2-Me-propyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	423
13	ethyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	385
14	propyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	408
15	3-Cl-propyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	449
16	butyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	429
17	pentyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	437
18	4-Me benzyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	471
19	4-t-butyl benzyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	513
20	CH ₂ CF ₃	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	449
21	CH ₂ CHCl ₂	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	484
22	2-naphthyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	493
23	Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	443

002030-ET98T09

Cpd No.	R1	Q	MS
24	2,5-Cl ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	512
25	2-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	473
26	2-i-Pr Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	485
27	2-Me Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	457
28	3,4-Cl ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	512
29	3-Me Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	457
30	4-Br Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	522
31	4-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	473
32	4-pyridyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	444
33	4-NO ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	488
34	4-t-butyl Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	488
35	3-CF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	511
36	4-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	527
37	2-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	527
38	3,4-(OMe) ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	503
39	2,4,6-Cl ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	548
40	3-Cl-5-CF ₃ -pyrid-2-yl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	548
41	cyclopentyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	451
42	cyclohexyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	485
43	1,1-Me ₂ -propyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	453
44	isopropyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	425
45	1-Me-propyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	439
46	3-Me-butyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	453
47	4-Cl benzyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	507
48	4-OMe benzyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	503
49	2-Me-propyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	439
50	2-Me-butyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	453

002080-ETE98T09

Cpd No.	R1	Q	MS
51	ethyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	411
52	propyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	425
53	3-Cl-propyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	459
54	butyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	439
55	4-t-butyl benzyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	528
56	CH ₂ CF ₃	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	485
57	CH ₂ CHCl ₂	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	480
58	2-naphthyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	508
59	Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	458
60	2,5-Cl ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	528
61	2-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	489
62	2-Me Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	473
63	3,4-Cl ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	528
64	3-Me Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	473
65	4-Br Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	538
66	4-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	489
67	4-pyridyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	480
68	4-NO ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	504
69	5-NO ₂ -pyrid-2-yl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	505
70	3-CF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	527
71	4-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	543
72	2-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	543
73	3,4-(OMe) ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	518
74	2,4,6-Cl ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	582
75	cyclopentyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	400
76	isopropyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	374
77	2-Me-propyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	388

50186313-030200

Cpd No.	R1	Q	M5
78	3-Me-butyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	402
79	4-Cl benzyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	457
80	2-Me-propyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	388
81	2-Me-butyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	402
82	deacyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	473
83	ethyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	380
84	CH ₂ CH ₂ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	438
85	propyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	374
86	3-Cl-propyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	409
87	butyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	388
88	4-t-butyl benzyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	478
89	CH ₂ CF ₃	2-Cl-4-CF ₃ Ph	414
90	2-naphthyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	458
91	Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	408
92	2,3,4,5,6-F ₅ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	488
93	2,5-Cl ₂ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	477
94	2-OMe Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	438
95	2-IPr Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	450
96	2-Me Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	422
97	3,4-Cl ₂ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	477
98	3-Me Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	422
99	4-Br Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	487
100	4-OMe Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	438
101	4-pyridyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	409
102	4-t-butyl Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	484
103	3-CF ₃ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	478
104	4-IPr Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	450

60186313.030200

Cpd No.	R1	Q	MS
105	4-OCF ₃ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	492
106	2-OCF ₃ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	492
107	3,4-(OMe) ₂ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	488
108	2,4,6-Cl ₃ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	512
109	cyclohexyl	2-Cl-5-CF ₃ Ph	414
110	isopropyl	2-Cl-5-CF ₃ Ph	374
111	2-Me-propyl	2-Cl-5-CF ₃ Ph	388
112	4-Cl benzyl	2-Cl-5-CF ₃ Ph	457
113	propyl	2-Cl-5-CF ₃ Ph	374
114	pentyl	2-Cl-5-CF ₃ Ph	402
115	CH ₂ CF ₃	2-Cl-5-CF ₃ Ph	414
116	2,3,4,5,6-F ₅ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	488
117	2,5-Cl ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	477
118	2-OMe Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	438
119	2- <i>i</i> -Pr Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	450
120	3,4-Cl ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	477
121	3-Me Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	422
122	4-Br Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	487
123	4-OMe Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	438
124	4-pyridyl	2-Cl-5-CF ₃ Ph	408
125	4-NO ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	453
126	4- <i>t</i> -butyl Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	484
127	3-CF ₃ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	478
128	4-OCF ₃ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	492
129	2-OCF ₃ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	492
130	3,4-(OMe) ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	488
131	cyclohexyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	415

002020-ETESBTO5

Cpd No.	R1	Q	MS
132	isopropyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	375
133	benzyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	423
134	4-Cl benzyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	458
135	2-Me-butyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	403
136	ethyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	381
137	propyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	375
138	pentyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	403
139	hexyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	417
140	CH ₂ CF ₃	2,4,6-Cl ₃ Ph	415
141	CH ₂ CHCl ₂	2,4,6-Cl ₃ Ph	430
142	2-naphthyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	459
143	2-OMe Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	439
144	2-IPr Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	451
145	3,4-Cl ₂ Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	478
146	4-Br Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	488
147	4-OMe Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	439
148	4-OCF ₃ Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	483
149	isopropyl	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	420
150	3-Me-butyl	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	448
151	4-Cl benzyl	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	502
152	2-Me-butyl	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	448
153	ethyl	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	408
154	CH ₂ CH ₂ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	482
155	propyl	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	420
156	3-Cl-propyl	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	454
157	CH ₂ CF ₃	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	480
158	2-naphthyl	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	504

002000-ET098109

Cpd No.	R1	Q	MS
159	Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	454
160	2,5-Cl ₂ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	523
161	2-iPr Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	496
162	2-Me Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	468
163	3,4-Cl ₂ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	523
164	3-Me Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	468
165	4-Br Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	533
166	4-OMe Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	484
167	4-t-butyl Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	510
168	4-OCF ₃ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	538
169	2,4,6-Cl ₃ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	557
170	cyclopentyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	446
171	cyclohexyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	460
172	1,1-Me ₂ -propyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	448
173	isopropyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	420
174	1-Me-propyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	434
175	3-Me-butyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	448
176	4-Cl benzyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	502
177	4-OMe benzyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	498
178	2-Me-butyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	448
179	ethyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	408
180	propyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	420
181	butyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	434
182	hexyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	462
183	CH ₂ CF ₃	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	460
184	CH ₂ CHCl ₂	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	476

50186313-030200

Example 2

A solution of 5-amino-1-(2,6-dichloro-4-trifluoromethylphenyl)-3-cyano-4-methylthiomethylpyrazole (1.0g) in methanol was cooled to 0°C, then treated with sulphuric acid/isopropanol catalyst (1ml), followed by hydrogen peroxide (0.31g of 30%w/w). The mixture was stirred overnight, quenched with water, the solid collected and washed with methyl *t*-butyl ether to give 6-amino-1-(2,6-dichloro-4-trifluoromethylphenyl)-3-cyano-4-methylsulphinylmethylpyrazole (Compound 185, 0.83g), MS 396. 1-(2,6-Dichloro-4-trifluoromethylphenyl)-3-cyano-5-methylamino-4-methylsulphinylmethylpyrazole (Compound 268) was prepared in a similar manner.

- 10 The following compounds of formula (I), shown in Table 2 in which R² is amino and n is 1 were prepared in a similar manner but replacing the methanol with trifluoroacetic acid and without the sulphuric acid/isopropanol catalyst, and purified by silica gel chromatography using a heptane/ethyl acetate/methanol gradient.

Table 2

Cpd No.	R1	Q	MS
186	cyclopentyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	451
187	cyclohexyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	465
188	1,1-Me ₂ -propyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	453
189	isopropyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	425
190	1-Me-propyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	439
191	benzyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	473
192	3-Me-butyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	453
193	4-OMe benzyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	503
194	2-Me-propyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	439
195	2-Me-butyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	453
196	ethyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	411
197	propyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	425
198	hexyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	487
199	4- <i>t</i> -Bu benzyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	529
200	isopropyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	441

50185313-030200

Cpd No.	R1	Q	MS
201	1-Me-propyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	456
202	benzyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	489
203	4-OMe benzyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	519
204	2-Me-propyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	455
205	2-Me-butyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	468
206	ethyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	427
207	propyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	441
208	cyclopentyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	416
209	4-Cl benzyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	473
210	propyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	380
211	4-Me benzyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	452
212	4- <i>t</i> -Bu benzyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	494
213	benzyl	2-Cl-5-CF ₃ Ph	438
214	decyl	2-Cl-5-CF ₃ Ph	489
215	4-Me benzyl	2-Cl-5-CF ₃ Ph	452
216	2-OMe Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	454
217	3,4-Cl ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	(a)
218	4-OCF ₃ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	(a)
219	3-Me-butyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	418
220	ethyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	377
221	butyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	405
222	4- <i>t</i> -Bu benzyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	485
223	isopropyl	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	436
224	propyl	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	438
225	cyclohexyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	476
226	1,1-dimethylpropyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	484
227	isopropyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	436

60186313-030200

Cpd No.	R1	Q	MS
228	2-Me-propyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	450
229	decyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	534
230	propyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	438
231	butyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	450

Note: (a) = not observed.

By proceeding in a similar manner the following compounds of formula (I), shown in Table 2 in which R² is arino and n is 2 were also prepared.

Table 3

Cpd No.	R1	Q	MS
232	methyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	413
233	isopropyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	441
234	benzyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	(a)
236	ethyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	427
236	propyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	441
237	3-Cl-propyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	475
238	butyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	455
239	hexyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	483
240	Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	475
241	4-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	505
242	4-tBu Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	531
243	3-CF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	543
244	4-iPr Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	517
245	4-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	559
246	2-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	559
247	cyclopentyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	483
248	benzyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	505
249	4-Cl benzyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	539

002020-ETEB8705

Cpd No.	R1	Q	MS
250	2-Me-propyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	471
251	2-Me-butyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	485
252	decyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	556
253	hexyl	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	489
254	Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	481
255	2-IPr Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	533
256	3-Me-butyl	2-Cl-4-CF ₃ Ph	434
257	4-t-Bu Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	498
258	isopropyl	2-Cl-5-CF ₃ Ph	406
259	4-Cl benzyl	2-Cl-5-CF ₃ Ph	489
260	isopropyl	2,4,6-Cl ₃ Ph	407
261	4-IPr Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	528
262	2-OCF ₃ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	570
263	4-Cl benzyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	498
264	propyl	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	418
265	propyl	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	452
266	CH ₂ CHCl ₂	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	(a)
267	4-Cl benzyl	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	534

Note: (a) = not observed.

Example 3

Sodium borohydride (420mg) was added portionwise to a solution of 1-(2,6-dichloro-4-trifluoromethylphenyl)-3-cyano-5-ethoxycarbonylamino-4-methylthiomethylpyrazole (854mg) in methanol. The mixture was evaporated, diluted with dichloromethane and water, and the organic phase dried (magnesium sulphate) and evaporated to give 1-(2,6-dichloro-4-trifluoromethylphenyl)-3-cyano-5-methylamino-4-methylthiomethylpyrazole.

Example 4

A solution of 5-amino-1-(2,6-dichloro-4-trifluoromethylphenyl)-3-cyano-4-methylthiomethylpyrazole (801mg) in triethyl orthoformate was heated to 80°C, concentrated hydrochloric acid (2 drops) added, and the mixture heated until it had a pH of 6. Evaporation then gave 1-(2,6-dichloro-4-trifluoromethylphenyl)-3-cyano-5-ethoxymethyleneamino-4-methylthiomethylpyrazole (Compound 289, 875mg).

The term "compound of the invention" as used hereinafter embraces a 4-thiomethylpyrazole of formula (I) as defined above and a pesticidally acceptable salt thereof.

One aspect of the present invention as defined above is a method for the control of pests at a locus. The locus includes, for example, the pest itself, the place (plant, field, forest, orchard, waterway, soil, plant product, or the like) where the pest resides or feeds, or a place susceptible to future infestation by the pest. The compound of the invention may therefore be applied directly to the pest, to the place where the pest resides or feeds, or to the place susceptible to future infestation by the pest.

As is evident from the foregoing pesticidal uses, the present invention provides pesticidally active compounds and methods of use of said compounds for the control of a number of pest species which includes: arthropods, especially insects or mites, or plant nematodes. The compound of the invention may thus be advantageously employed in practical uses, for example, in agricultural or horticultural crops, in forestry, in veterinary medicine or livestock husbandry, or in public health.

The compounds of the invention may be used for example in the following applications and on the following pests:

For the control of soil insects, such as corn rootworm, termites (especially for protection of structures), root maggots, wireworms, root weevils, stalkborers, cutworms, root aphids, or grubs. They may also be used to provide activity against plant pathogenic nematodes, such as root-knot, cyst, dagger, lesion, or stem or bulb nematodes, or against mites. For the control of soil pests, for example corn rootworm, the compounds are advantageously applied to or incorporated at an effective rate into the soil in which crops are planted or to be planted or to the seeds or growing plant roots.

50166313-030200

In the area of public health, the compounds are especially useful in the control of many insects, especially filth flies or other Dipteran pests, such as houseflies, stableflies, soldierflies, hornflies, deerflies, horseflies, midges, punkles, blackflies, or mosquitoes.

- 5 In the protection of stored products, for example cereals, including grain or flour, groundnuts, animal feedstuffs, timber or household goods, e.g. carpets and textiles, compounds of the invention are useful against attack by arthropods, more especially beetles, including weevils, moths or mites, for example Ephestia spp. (flour moths), Anthrenus spp. (carpet beetles), Tribolium spp. (flour beetles),

- 10 Sitophilus spp. (grain weevils) or Acanus spp. (mites).

In the control of cockroaches, ants or termites or similar arthropod pests in infested domestic or industrial premises or in the control of mosquito larvae in waterways, wells, reservoirs or other running or standing water.

- 15 For the treatment of foundations, structures or soil in the prevention of the attack on building by termites, for example, Reticulitermes spp., Heterotermes spp., Coptotermes spp..

In agriculture against adults, larvae and eggs of Lepidoptera (butterflies and moths), e.g. Heliothis spp. such as Heliothis virescens (tobacco budworm), Heliothis armigera and Heliothis zea. Against adults and larvae of Coleoptera (beetles) e.g.

- 20 Anthonomus spp. e.g. grandis (cotton boll weevil), Leptinotarsa decemlineata (Colorado potato beetle), Diabrotica spp. (corn rootworms). Against Hemiptera and Homoptera e.g. Pyrausta spp., Bemisia spp., Trialeurodes spp., Aphis spp., Myzus spp., Macrostelus spp., Phylloxera spp., Nephotettix spp. (rice leaf hoppers), Nilaparvata spp..

- 25 Against Diptera e.g. Musca spp.. Against Thysanoptera such as Trialeurodes. Against Orthoptera such as Locusta and Schistocerca spp., (locusts and crickets) e.g. Gryllus spp., and Acheta spp. for example, Blattella orientalis, Periplaneta americana, Blattella germanica, Locusta migratoria migratorioides, and Schistocerca gregaria. Against Collembola e.g. Periplaneta spp. and Blattella spp. (roaches).

- 30 Against arthropods of agricultural significance such as Acari (mites) e.g. Tetranychus spp., and Panonychus spp..

Against nematodes which attack plants or trees of importance to agriculture, forestry or horticulture either directly or by spreading bacterial, viral, mycoplasma or

002020-ET88109

fungal diseases of the plants. For example root-knot nematodes such as

Maloidoxyna spp. (e.g. M. incognita).

In the field of veterinary medicine or livestock husbandry or in the maintenance of public health against arthropods which are parasitic internally or externally upon

5 vertebrates, particularly warm-blooded vertebrates, for example domestic animals, e.g. cattle, sheep, goats, equines, swine, poultry, dogs or cats, for example

Acarina, including ticks (e.g. Ixodes spp., Baobhilus spp. e.g. Baobhilus microplus,

Rhipicephalus spp. e.g. Rhipicephalus appendiculatus Ornithodoros spp. (e.g.

Ornithodoros moubata) and mites (e.g. Demallina spp.); Diptera (e.g. Aedes spp.,

10 Anopheles spp., Musca spp., Hypoderma spp.); Hemiptera; Dictyoptera (e.g.

Parolaneta spp., Blattella spp.); Hymenoptera; for example against infections of the gastro-intestinal tract caused by parasitic nematode worms, for example members of the family Trichostrongylidae.

In practical use for the control of arthropods, especially insects or mites, or

15 nematode pests of plants, a method, for example, comprises applying to the plants or to the medium in which they grow an effective amount of a compound of the invention. For such a method, the active compound is generally applied to the locus

in which the arthropod or nematode infestation is to be controlled at an effective rate in the range of about 2g to about 5kg of the active compound per hectare of

20 locus treated. Under ideal conditions, depending on the pest to be controlled, a lower rate may offer adequate protection. On the other hand, adverse weather conditions, resistance of the pest or other factors may require that the active ingredient be used at higher rates. The optimum rate depends usually upon a

number of factors, for example, the type of pest being controlled, the type or the growth stage of the infested plant, the row spacing or also the method of

25 application. Preferably an effective rate range of the active compound is from about 10g/ha to about 400g/ha, more preferably from about 50g/ha to about 200 g/ha.

When a pest is soil-borne, the active compound generally in a formulated

30 composition, is distributed evenly over the area to be treated (ie, for example broadcast or band treatment) in any convenient manner and is applied at rates from about 10g/ha to about 400g al/ha, preferably from about 50g/ha to about 200 g al/ha. When applied as a root dip to seedlings or drip irrigation to plants the liquid solution or suspension contains from about 0.075 to about 1000 mg al/l, preferably

50186313.030200

from about 25 to about 200 mg ai/l. Application may be made, if desired, to the field or crop-growing area generally or in close proximity to the seed or plant to be protected from attack. The active component can be washed into the soil by spraying with water over the area or can be left to the natural action of rainfall.

- 5 During or after application, the formulated compound can, if desired, be distributed mechanically in the soil, for example by ploughing, disking, or use of drag chains. Application can be prior to planting, at planting, after planting but before sprouting has taken place, or after sprouting.

- 10 The compound of the invention and methods of control of pests therewith are of particular value in the protection of field, forage, plantation, glasshouse, orchard or vineyard crops, of ornamentals, or of plantation or forest trees, for example: cereals (such as wheat or rice), cotton, vegetables (such as peppers), field crops (such as sugar beets, soybeans or oil seed rape), grassland or forage crops (such as maize or sorghum), orchards or groves (such as of stone or pit fruit or citrus), ornamental
15 plants, flowers or vegetables or shrubs under glass or in gardens or parks, or forest trees (both deciduous and evergreen) in forests, plantations or nurseries.

They are also valuable in the protection of timber (standing, felled, converted, stored or structural) from attack, for example, by sawflies or beetles or termites.

- 20 They have applications in the protection of stored products such as grains, fruits, nuts, spices or tobacco, whether whole, milled or compounded into products, from moth, beetle, mite or grain weevil attack. Also protected are stored animal products such as skins, hair, wool or feathers in natural or converted form (e.g. as carpets or textiles) from moth or beetle attack as well as stored meat, fish or grains from beetle, mite or fly attack.

- 25 Additionally, the compound of the invention and methods of use thereof are of particular value in the control of arthropods or helminths which are injurious to, or spread or act as vectors of diseases domestic animals, for example those hereinbefore mentioned, and more especially in the control of ticks, mites, lice, fleas, midges, or biting, nuisance or myiasis flies. The compounds of the invention
30 are particularly useful in controlling arthropods or helminths which are present inside domestic host animals or which feed in or on the skin or suck the blood of the animal, for which purpose they may be administered orally, parenterally, percutaneously or topically.

60186313-030200

The compositions hereinafter described for application to growing crops or crop growing loci or as a seed dressing may, in general, alternatively be employed in the protection of stored products, household goods, property or areas of the general environment. Suitable means of applying the compounds of the invention include:

- 5 to growing crops as foliar sprays (for example as an in-furrow spray), dusts, granules, fogs or foams or also as suspensions of finely divided or encapsulated compositions as soil or root treatments by liquid drenches, dusts, granules, smokes or foams; to seeds of crops via application as seed dressings by liquid slurries or dusts;
- 10 to animals infested by or exposed to infestation by arthropods or helminths, by parenteral, oral or topical application of compositions in which the active ingredient exhibits an immediate and/or prolonged action over a period of time against the arthropods or helminths, for example by incorporation in feed or suitable orally-ingestible pharmaceutical formulations, edible baits, salt licks, dietary supplements,
- 15 pour-on formulations, sprays, baths, dips, showers, jets, dusts, grasses, shampoos, creams, wax smears or livestock self-treatment systems;
- to the environment in general or to specific locations where pests may lurk, including stored products, timber, household goods, or domestic or industrial premises, as sprays, fogs, dusts, smokes, wax-smears, lacquers, granules or baits,
- 20 or in tricklefeeds to waterways, wells, reservoirs or other running or standing water.

According to a further feature of the present invention there is provided a pesticidal composition comprising one or more compounds of the invention as defined above, in association with, and preferably homogeneously dispersed in one or more

25 compatible agriculturally acceptable diluents or carriers and/or surface active agents [i.e. diluents or carriers and/or surface active agents of the type generally accepted in the art as being suitable for use in herbicidal compositions and which are compatible with compounds of the invention].

- In practice, the compounds of the invention most frequently form parts of
- 30 compositions. These compositions can be employed to control arthropods, especially insects, or plant nematodes or mites. The compositions may be of any type known in the art suitable for application to the desired pest in any premises or indoor or outdoor area. These compositions contain at least one compound of the invention as the active ingredient in combination or association with one or more

00186313-030200

other compatible components which are for example, solid or liquid carriers or diluents, adjuvants, surface-active-agents, or the like appropriate for the intended use and which are agronomically or medicinally acceptable. These compositions, which may be prepared by any manner known in the art, likewise form a part of this invention.

These compositions may also contain other kinds of ingredients such as protective colloids, adhesives, thickeners, thixotropic agents, penetrating agents, spray oils (especially for acaricidal use), stabilizers, preservative agents (especially mold preservatives), sequestering agents, or the like, as well as other known active ingredients with pesticidal properties (particularly insecticidal, miticidal, nematocidal, or fungicidal) or with properties regulating the growth of plants. More generally, the compounds employed in the invention may be combined with all the solid or liquid additives corresponding to the usual techniques of formulation.

Examples of other pesticidally-active compounds which may be included in, or used in conjunction with the compositions of the present invention are: acephate, chlorpyrifos, demeton-S-methyl, disulfoton, ethion, fenitrothion, fenamiphos, fonofos, isazophos, isofenphos, malathion, monocrotophos, parathion, phorate, phosalone, pirimiphos-methyl, terbufos, triazophos, cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin, fenpropathrin, fenvalerate, permethrin, tefluthrin, aldicarb, carbosulfan, methomyl, oxamyl, pirimicarb, bendiocarb, teflubenzuron, dicofol, endosulfan, lindane, benzoxyimide, cartap, cyhexatin, tetradifon, avermectins, ivermectins, milbemycin, thiophanate, trichlorfon, dichlorvos, diazinon or dimethidazole.

Compositions, suitable for applications in agriculture, horticulture, or the like include formulations suitable for use as, for example, sprays, dusts, granules, fogs, foams, emulsions, or the like.

The effective use doses of the compounds employed in the invention can vary within wide limits, particularly depending on the nature of the pest to be eliminated or degree of infestation, for example, of crops with these pests. In general, the compositions according to the invention usually contain about 0.05 to about 95% (by weight) of one or more active ingredients according to the invention, about 1 to about 95% of one or more solid or liquid carriers and, optionally, about 0.1 to about 50% of one or more other compatible components, such as surface-active agents or the like.

60186313-030200

In the present account, the term "carrier" denotes an organic or inorganic ingredient, natural or synthetic, with which the active ingredient is combined to facilitate its application, for example, to the plant, to seeds or to the soil. This carrier is therefore generally inert and it must be acceptable (for example, agronomically acceptable, particularly to the treated plant).

The carrier may be a solid, for example, clays, natural or synthetic silicates, silica, resins, waxes, solid fertilizers (for example ammonium salts), ground natural minerals, such as kaolins, clays, talc, chalk, quartz, attapulgite, montmorillonite, bentonite or diatomaceous earth, or ground synthetic minerals, such as silica, alumina, or silicates especially aluminium or magnesium silicates. As solid carriers for granules the following are suitable: crushed or fractionated natural rocks such as calcite, marble, pumice, sepiolite and dolomite; synthetic granules of inorganic or organic meals; granules of organic material such as sawdust, coconut shells, corn cobs, corn husks or tobacco stalks; kieselguhr, tricalcium phosphate, powdered cork, or absorbent carbon black; water soluble polymers, resins, waxes; or solid fertilizers. Such solid compositions may, if desired, contain one or more compatible wetting, dispersing, emulsifying or colouring agents which, when solid, may also serve as a diluent.

The carrier may also be liquid, for example: water; alcohols, particularly butanol or glycol, as well as their ethers or esters, particularly methylglycol acetate; ketones, particularly acetone, cyclohexanone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, or isophorone; petroleum fractions such as paraffinic or aromatic hydrocarbons, particularly xylenes or alkyl naphthalenes; mineral or vegetable oils; aliphatic chlorinated hydrocarbons, particularly trichloroethane or methylene chloride; aromatic chlorinated hydrocarbons, particularly chlorobenzenes; water-soluble or strongly polar solvents such as dimethylformamide, dimethyl sulphoxide, or N-methylpyrrolidone; liquefied gases; or the like or a mixture thereof.

The surface-active agent may be an emulsifying agent, dispersing agent or wetting agent of the ionic or non-ionic type or a mixture of such surface-active agents. Amongst these are e.g., salts of polyacrylic acids, salts of lignosulphonic acids, salts of phenolsulphonic or naphthalenesulphonic acids, polycondensates of ethylene oxide with fatty alcohols or fatty acids or fatty esters or fatty amines, substituted phenols (particularly alkylphenols or arylphenols), salts of sulphosuccinic acid esters, taurine derivatives (particularly alkyltaurates), phosphoric esters of

60186313-030200

alcohols or of polycondensates of ethylene oxide with phenols, esters of fatty acids with polyols, or sulphate, sulphonate or phosphate functional derivatives of the above compounds. The presence of at least one surface-active agent is generally essential when the active ingredient and/or the inert carrier are only slightly water soluble or are not water soluble and the carrier agent of the composition for application is water.

Compositions of the invention may further contain other additives such as adhesives or colorants. Adhesives such as carboxymethylcellulose or natural or synthetic polymers in the form of powders, granules or lattices, such as arabic gum, polyvinyl alcohol or polyvinyl acetate, natural phospholipids, such as cephalins or lecithins, or synthetic phospholipids can be used in the formulations. It is possible to use colorants such as inorganic pigments, for example: iron oxides, titanium oxides or Prussian Blue; organic dyestuffs, such as alizarin dyestuffs, azo dyestuffs or metal phthalocyanine dyestuffs; or trace nutrients such as salts of iron, manganese, boron, copper, cobalt, molybdenum or zinc.

For their agricultural application, the compounds of the invention are therefore generally in the form of compositions, which are in various solid or liquid forms. Solid forms of compositions which can be used are dusting powders (with a content of the compound of the invention, ranging up to 80%), wettable powders or granules (including water dispersible granules), particularly those obtained by extrusion, compacting, impregnation of a granular carrier, or granulation starting from a powder (the content of the compound of the invention, in these wettable powders or granules being between about 0.5 and about 80%). Solid homogenous or heterogenous compositions containing one or more compounds of the invention, for example granules, pellets, briquettes or capsules, may be used to treat standing or running water over a period of time. A similar effect may be achieved using trickle or intermittent feeds of water dispersible concentrates as described herein. Liquid compositions, for example, include aqueous or non-aqueous solutions or suspensions (such as emulsifiable concentrates, emulsions, flowables, dispersions, or solutions) or aerosols. Liquid compositions also include, in particular, emulsifiable concentrates, dispersions, emulsions, flowables, aerosols, wettable powders (or powder for spraying), dry flowables or pastes as forms of compositions which are liquid or intended to form liquid compositions when applied, for example as aqueous sprays (including low and ultra-low volume) or as fogs or aerosols.

60186313-030200

Liquid compositions, for example, in the form of emulsifiable or soluble concentrates most frequently comprise about 5 to about 80% by weight of the active ingredient, while the emulsions or solutions which are ready for application contain, in their case, about 0.01 to about 20% of the active ingredient. Besides the solvent, the emulsifiable or soluble concentrates may contain, when required, about 2 to about 50% of suitable additives, such as stabilizers, surface-active agents, penetrating agents, corrosion inhibitors, colorants or adhesives. Emulsions of any required concentration, which are particularly suitable for application, for example, to plants, may be obtained from these concentrates by dilution with water. These compositions are included within the scope of the compositions which may be employed in the present invention. The emulsions may be in the form of water-in-oil or oil-in-water type and they may have a thick consistency.

The liquid compositions of this invention may, in addition to normal agricultural use applications be used for example to treat substrates or sites infested or liable to infestation by arthropods (or other pests controlled by compounds of this invention) including premises, outdoor or indoor storage or processing areas, containers or equipment or standing or running water.

All these aqueous dispersions or emulsions or spraying mixtures can be applied, for example, to crops by any suitable means, chiefly by spraying, at rates which are generally of the order of about 100 to about 1,200 liters of spraying mixture per hectare, but may be higher or lower (eg. low or ultra-low volume) depending upon the need or application technique. The compound or compositions according to the invention are conveniently applied to vegetation and in particular to roots or leaves having pests to be eliminated. Another method of application of the compounds or compositions according to the invention is by chemigation, that is to say, the addition of a formulation containing the active ingredient to irrigation water. This irrigation may be sprinkler irrigation for foliar pesticides or it can be ground irrigation or underground irrigation for soil or for systemic pesticides.

The concentrated suspensions, which can be applied by spraying, are prepared so as to produce a stable fluid product which does not settle (fine grinding) and usually contain from about 10 to about 75% by weight of active ingredient, from about 0.5 to about 30% of surface-active agents, from about 0.1 to about 10% of thixotropic agents, from about 0 to about 30% of suitable additives, such as anti-foaming agents, corrosion inhibitors, stabilizers, penetrating agents, adhesives and, as the

60186313-030200

carrier, water or an organic liquid in which the active ingredient is poorly soluble or insoluble. Some organic solids or inorganic salts may be dissolved in the carrier to help prevent settling or as antifreezes for water.

The wettable powders (or powder for spraying) are usually prepared so that they contain from about 10 to about 80% by weight of active ingredient, from about 20 to about 90% of a solid carrier, from about 0 to about 5% of a wetting agent, from about 3 to about 10% of a dispersing agent and, when necessary, from about 0 to about 80% of one or more stabilizers and/or other additives, such as penetrating agents, adhesives, anti-caking agents, colorants, or the like. To obtain these wettable powders, the active ingredient is thoroughly mixed in a suitable blender with additional substances which may be impregnated on the porous filler and is ground using a mill or other suitable grinder. This produces wettable powders, the wettability and the suspendability of which are advantageous. They may be suspended in water to give any desired concentration and this suspension can be employed very advantageously in particular for application to plant foliage.

The "water dispersible granules (WG)" (granules which are readily dispersible in water) have compositions which are substantially close to that of the wettable powders. They may be prepared by granulation of formulations described for the wettable powders, either by a wet route (contacting finely divided active ingredient with the inert filler and a little water, e.g. 1 to 20% by weight, or with an aqueous solution of a dispersing agent or binder, followed by drying and screening), or by a dry route (compacting followed by grinding and screening).

The rates and concentrations of the formulated compositions may vary according to the method of application or the nature of the compositions or use thereof. Generally speaking, the compositions for application to control arthropod or plant nematode pests usually contain from about 0.00001% to about 95%, more particularly from about 0.0005% to about 50% by weight of one or more compounds of the invention, or of total active ingredients (that is to say the compounds of the invention, together with: other substances toxic to arthropods or plant nematodes, synergists, trace elements or stabilizers). The actual compositions employed and their rate of application will be selected to achieve the desired effect(s) by the farmer, livestock producer, medical or veterinary practitioner, pest control operator or other person skilled in the art.

601 5313-030200

Solid or liquid compositions for application topically to animals, timber, stored products or household goods usually contain from about 0.00005% to about 90%, more particularly from about 0.001% to about 10%, by weight of one or more compounds of the invention. For administration to animals orally or parenterally, including percutaneously solid or liquid compositions, these normally contain from about 0.1% to about 80% by weight of one or more compounds of the invention. Medicated feedstuffs normally contain from about 0.001% to about 3% by weight of one or more compounds of the invention. Concentrates or supplements for mixing with feedstuffs normally contain from about 5% to about 90%, preferably from about 5% to about 50%, by weight of one or more compounds of the invention. Mineral salt licks normally contain from about 0.1% to about 10% by weight of one or more compounds of formula (I) or pesticidally acceptable salts thereof.

Dusts or liquid compositions for application to livestock, goods, premises or outdoor areas may contain from about 0.0001% to about 15%, more especially from about 0.005% to about 2.0%, by weight, of one or more compounds of the invention. Suitable concentrations in treated waters are between about 0.0001 ppm and about 20 ppm, more particularly about 0.001 ppm to about 5.0 ppm, of one or more compounds of the invention, and may be used therapeutically in fish farming with appropriate exposure times. Edible baits may contain from about 0.01% to about 5%, preferably from about 0.01% to about 1.0%, by weight, of one or more compounds of the invention.

When administered to vertebrates parenterally, orally or by percutaneous or other means, the dosage of compounds of the invention, will depend upon the species, age, or health of the vertebrate and upon the nature and degree of its actual or potential infestation by arthropod or helminth pests. A single dose of about 0.1 to about 100 mg, preferably about 2.0 to about 20.0 mg, per kg body weight of the animal or doses of about 0.01 to about 20.0 mg, preferably about 0.1 to about 5.0 mg, per kg body weight of the animal per day, for sustained medication, are generally suitable by oral or parenteral administration. By use of sustained release formulations or devices, the daily doses required over a period of months may be combined and administered to animals on a single occasion.

The following composition EXAMPLES 2A - 2M illustrate compositions for use against arthropods, especially mites or insects, or plant nematodes, which

002020-030200

3528

comprise, as active ingredient, compounds of the invention, such as those described in preparative examples. The compositions described in EXAMPLES 2A - 2M can each be diluted to give a sprayable composition at concentrations suitable for use in the field. Generic chemical descriptions of the ingredients (for which all of the following percentages are in weight percent), used in the composition EXAMPLES 2A - 2M exemplified below, are as follows:

Trade NameChemical Description

Ethylan BCP

Nonylphenol ethylene oxide condensate

Soprophor BSU

Tristyrylphenol ethylene oxide condensate

10 Arylan CA

A 70% w/v solution of calcium dodecylbenzenesulfonate

Solvesso 150

Light C10 aromatic solvent

Arylan S

Sodium dodecylbenzenesulfonate

Darvan NO₂

Sodium lignosulphonate

Calite FF

Synthetic magnesium silicate carrier

15 Sopropen T38

Sodium salts of polycarboxylic acids

Rhodigel 23

Polysaccharide xanthan gum

Bentone 38

Organic derivative of magnesium montmorillonite

Aerosil

Microfine silicon dioxide

20 EXAMPLE 2A

A water soluble concentrate is prepared with the composition as follows:

Active ingredient	7%
Ethylan BCP	10%
N-methylpyrrolidone	83%

To a solution of Ethylan BCP dissolved in a portion of N-methylpyrrolidone is added the active ingredient with heating and stirring until dissolved. The resulting solution is made up to volume with the remainder of the solvent.

25

EXAMPLE 2B

An emulsifiable concentrate (EC) is prepared with the composition as follows:

Active ingredient	25%(max)
Soprophor BSU	10%
Arylan CA	5%
N-methylpyrrolidone	60%

30

50186313-030200

31

Solvesso 150

10%

The first three components are dissolved in N-methylpyrrolidone and to this is then added the Solvesso 150 to give the final volume.

5 EXAMPLE 2C

A wettable powder (WP) is prepared with the composition as follows:

Active Ingredient	40%
Arylan S	2%
Darvan NO ₂	5%
Calke PF	53%

The ingredients are mixed and ground in a hammer-mill to a powder with a particle size of less than 50 microns.

10 EXAMPLE 2D

An aqueous-flowable formulation is prepared with the composition as follows:

Active Ingredient	40.00%
Ethylan BCP	1.00%
Seproton T380.	0.20%
Ethylene glycol	5.00%
Rhodigel 230.	0.15%
Water	53.85%

The ingredients are intimately mixed and are ground in a bead mill until a mean particle size of less than 3 microns is obtained.

15 EXAMPLE 2E

An emulsifiable suspension concentrate is prepared with the composition as follows:

Active Ingredient	30.0%
Ethylan BCP	10.0%
Bentone 38	0.5%
Solvesso 150	59.5%

The ingredients are intimately mixed and ground in a beadmill until a mean particle size of less than 3 microns is obtained.

20

60185313.030200

EXAMPLE 2F

A water dispersible granule is prepared with the composition as follows:

Active ingredient	30%
Darvan No 2	15%
Arylen S	5%
Celite PF	47%

The ingredients are mixed, micronized in a fluid-energy mill and then granulated in a rotating pelletizer by spraying with water (up to 10%). The resulting granules are dried in a fluid-bed drier to remove excess water.

EXAMPLE 2G

A dusting powder is prepared with the composition as follows:

Active ingredient	1 to 10%
Talc powder-superfine	99 to 90%

The ingredients are intimately mixed and further ground as necessary to achieve a fine powder. This powder may be applied to a locus of arthropod infestation, for example refuse dumps, stored products or household goods or animals infested by, or at risk of infestation by, arthropods to control the arthropods by oral ingestion. Suitable means for distributing the dusting powder to the locus of arthropod infestation include mechanical blowers, handshakers or livestock self treatment devices.

EXAMPLE 2H

An edible bait is prepared with the composition as follows:

Active ingredient	0.1 to 1.0%
Wheat flour	80%
Molasses	19.9 to 19%

The ingredients are intimately mixed and formed as required into a bait form. This edible bait may be distributed at a locus, for example domestic or industrial premises, e.g. kitchens, hospitals or stores, or outdoor areas, infested by arthropods, for example ants, locusts, cockroaches or flies, to control the arthropods by oral ingestion.

002020-ET39813-030200

EXAMPLE 2I

A solution formulation is prepared with a composition as follows:

Active ingredient	15%
Dimethyl sulfoxide	85%

- The active ingredient is dissolved in dimethyl sulfoxide with mixing and or heating as required. This solution may be applied percutaneously as a pour-on application to domestic animals infested by arthropods or, after sterilization by filtration through a polytetrafluoroethylene membrane (0.22 micrometer pore size), by parenteral injection, at a rate of application of from 1.2 to 12 ml of solution per 100 kg of animal body weight.

EXAMPLE 2J

A wettable powder is prepared with the composition as follows:

Active ingredient	50%
Ethylan BCP	5%
Aerosil	5%
Cellite PF	40%

- The Ethylan BCP is absorbed onto the Aerosil which is then mixed with the other ingredients and ground in a hammer-mill to give a wettable powder, which may be diluted with water to a concentration of from 0.001 % to 2% by weight of the active compound and applied to a locus of infestation by arthropods, for example, dipterous larvae or plant nematodes, by spraying, or to domestic animals infested by, or at risk of infection by arthropods, by spraying or dipping, or by oral administration in drinking water, to control the arthropods.

EXAMPLE 2K

A slow release bolus composition is formed from granules containing the following components in varying percentages (similar to those described for the previous compositions) depending upon need:

Active ingredient
Densky agent
Slow-release agent
Binder

E0186313.030200

The intimately mixed ingredients are formed into granules which are compressed into a bolus with a specific gravity of 2 or more. This can be administered orally to ruminant domestic animals for retention within the reticulo-rumen to give a continual slow release of active compound over an extended period of time to control infestation of the ruminant domestic animals by arthropods.

EXAMPLE 2L

A slow release composition in the form of granules, pellets, brickettes or the like can be prepared with compositions as follows:

Active ingredient	0.5 to 25%
Polyvinyl chloride	75 to 99.5%
Dioctyl phthalate (plasticizer)	

- 10 The components are blended and then formed into suitable shapes by melt-extrusion or molding. These composition are useful, for example, for addition to standing water or for fabrication into collars or ear tags for attachment to domestic animals to control pests by slow release.

15 EXAMPLE 2M

A water dispersible granule is prepared with the composition as follows:

Active ingredient	85%(max)
Polyvinylpyrrolidone	5%
Attapulgate clay	6%
Sodium lauryl sulfate	2%
Glycerine	2%

The ingredients are mixed as a 45% slurry with water and wet milled to a particle size of 4 microns, then spray-dried to remove water.

- 20 The following representative test method was used, applying the compounds of the invention hereinabove prepared.

METHODS OF PESTICIDAL USE

- 25 The following representative test procedures, using compounds of the invention, were conducted to determine the pesticidal use and activity of

60186313-030200

compounds of the invention against certain insects, including aphids and nematodes. The specific species tested were as follows:

METHOD A: SYSTEMIC APHID SCREEN

- 5 Untreated cotton seeds were planted in a sandy loam soil and grown until the cotyledons were fully expanded. About 25 cotton aphids (*Aphis gossypii*) were transferred to each plant and 24 hours later the soil was drenched with test solution in aqueous acetone (99:1 v/v) at various soil concentrations and the plants maintained in a growth chamber. Six days after treatment the number of living
- 10 aphids was assessed relative to an untreated control and a rating given (1 = 70-99% of untreated control, 3 = 31-69%, 4 = 1-30%, 5 = 0 aphids on the plant), and the LC50 values calculated.

The following compounds gave a score of 3 or more at a concentration of 100ppm or less, or had an LC50 of 100ppm or less:

- 15 1, 2, 4-6, 8-10, 13, 15, 17-19, 21, 22, 24, 26, 28, 29, 31-33, 35-37, 41, 43, 50, 65, 67, 70, 80, 81, 84, 87, 88, 93-110, 113-119, 123, 126, 131, 133-135, 138, 139, 141, 144, 145, 147, 149, 150, 159, 161, 162, 164, 168, 171, 175, 182, 185, 186, 188, 240-243, 251, 252, 255 and 261-263.

20 **METHOD B: NEMATODE TEST**

Infected roots of tomato plants, containing egg masses of Southern root-knot nematode (*Meloidogyne incognita*), were removed from a stock culture and cleaned of soil, and the nematode eggs separated from the root tissue and rinsed with water. Samples of the egg suspension were placed on a fine screen over a

25 receiving bowl, in which the water level was adjusted to be in contact with the screen. From the bowl, juveniles were collected on a fine screen.

Soil having 0-1% moisture content was placed in a cup. A stock solution of the test compounds in dimethylsulphoxide was prepared and diluted with water and the solutions thus obtained were applied to the soil at the rates of 250, 500 and 1000

30 g/ha. After 12-24 hours cucumber seeds were added and the soil and seeds mixed. An aqueous suspension of *Meloidogyne incognita* of approximately 300 second stage juveniles (J2) or approximately 2500 eggs was added to the soil. The cup was covered with a vented lid and maintained at 27°C and 80% relative humidity with a 14 hour photoperiod. Fourteen days later the roots were removed and

002000-030200

evaluated for galling on a scale of 1, 3, 4 or 5 (1 = severe galling, equal to the untreated control; 3 = light galling; 4 = very light galling; 5 = no galling, complete control). Compounds scoring 3 or more were retested at multiple doses to give an ED3 value (effective dose to provide a 3 gall rating).

- 5 The following compounds gave a score of 3 or more at a concentration of 1000g/ha or less, or had an ED3 value of 1000g/ha or less:

1, 2, 13, 14, 20, 36, 38, 42, 46, 50, 52, 56, 58, 63, 69, 78, 83-85, 92, 98, 103, 121, 137, 140, 143, 152, 154, 156, 158, 167, 172, 178, 181, 185, 196, 206, 220, 222, 250, 254, 257 and 258.

10

METHOD C: AEDER AEGYPTI TEST

Aqueous solution of Aedes aegypti larvae were added to solutions containing known amounts of the test compounds in water containing <10% of dimethylsulphoxide and kept at 20°C for 24 hours. The containers were tapped gently to stimulate the larval swimming response, and where little response to stimuli was observed the time since treatment was recorded. The ratings were 1 = inactive, 3 = moderately active, reduced swimming with 30-70% mortality, and 5 = very active, little to no response to stimuli. The following compounds gave a score of 3 or more at a concentration of 100ppm or less:

15

20

2-16, 20-25, 27, 28, 30-34, 36, 37, 39-41, 43-45, 47, 48, 51-54, 56, 57, 58, 62, 66, 69, 71, 73, 75-77, 83, 85, 88, 89, 91, 110-112, 118, 120, 122, 127-129, 132, 136, 137, 140, 141, 146, 149, 163, 155, 157, 166, 170, 173, 174, 178, 177, 179, 180, 183-185, 188-194, 196, 200, 206, 216, 233-235, 237, 238, 245 and 248.

25

METHOD D: MUSCA DOMESTICA TEST

Aqueous sugar solutions (40%) were added to samples of known amounts of test compounds in dimethylsulphoxide solutions. Four Musca domestica pupae were then added to each sample and kept until the flies had emerged. Each test sample was rated as follows: 1 = 0-1 flies dead, 3 = 2-3 flies dead, 5 = 4 flies dead. The following compounds gave a score of 3 or more:

30

2-4, 6, 12, 13, 20, 34, 37, 51, 76, 83, 108, 110, 112, 118, 126, 140, 141, 146, 149, 153, 185, 189, 194-197, 199, 200, 204, 206-216, 233 and 258.

METHOD E: CAENORHABDITS ELEGANS TEST

Aqueous solutions of mixed life stages of Caenorhabditis elegans (free living nematode) were added to solutions containing known amounts of the test compounds in water containing <1% of dimethylsulphoxide and kept at 20°C for 8

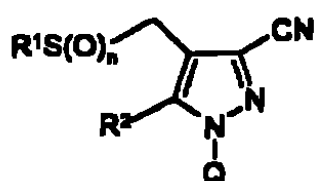
- 5 or 7 days. Visual assessment was then made, rating the population size and behaviour. The ratings were 1 = inactive, large population increase and behaviour similar to control; 3 = moderately active, population as many or slightly more and slow motion; 4 = active, population no to little increase and little movement; and 5 = very active, population no increase and no or little motion. The following
- 10 compounds gave a score of 3 or more at a concentration of 100ppm or less:
5, 11, 15, 21-24, 26, 30, 33, 36, 38, 40, 43-45, 47, 48, 52-54, 58-66, 68-72,
74, 77, 79, 84-86, 88, 91, 97, 99, 103, 105, 106, 108, 112, 117, 120, 122,
125, 127-129, 142, 145, 146, 148, 151, 160, 163, 165, 168, 169, 176, 183-
195, 198, 199, 201-203, 208, 217, 218, 236, 237, 245, 249, 259, 288 and 287.

0020808138810

38

CLAIMS:

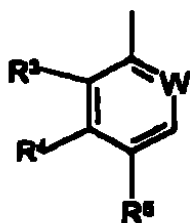
1. A compound of formula (I):



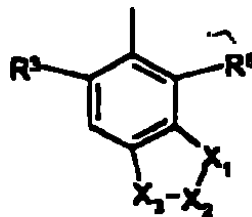
(I)

- 5 wherein:

Q is a group (A1) or (A2):



(A1)



(A2)

W is N or CR⁶;

- 10 -X₁-X₂-X₃- is -CF₂CF₂O-, -CF₂OCF₂- or -OCF₂O-;

R¹ is alkyl, haloalkyl, alkenyl, haloalkenyl, alkynyl, haloalkynyl, cycloalkyl, cycloalkylalkyl or -(CH₂)_mR⁷; or is naphthyl optionally substituted by alkyl,

haloalkyl, halogen, NO₂, alkoxy, haloalkoxy or R⁸S(O)_p;

R² is hydrogen, halogen or optionally substituted amino;

- 15 R³ and R⁶ are each independently hydrogen or halogen;

R⁴ is hydrogen or haloalkyl;

R⁵ is hydrogen, halogen, haloalkyl, haloalkoxy, -S(O)_pCF₃ or SF₅;

R⁷ is phenyl or a five to seven membered heteroaromatic ring containing from one to four heteroatoms which may be the same or different selected from nitrogen,

- 20 oxygen and sulphur, which ring is optionally substituted by R⁹;

R⁸ is alkyl or haloalkyl;

60186313-030200

R^8 is alkyl, haloalkyl, halogen, CN, NO_2 , $R^{10}O$, $R^8S(O)_p$, $C(O)R^8$, $C(O)OR^{10}$ or $NR^{10}R^{11}$; or when R^7 is phenyl two adjacent R^8 groups together form a $-CF_2OCF_2-$ or $-OCF_2O-$ group;

R^{10} and R^{11} are each independently hydrogen, alkyl or haloalkyl; and

5 m, n and p each independently have the values zero, one or two; or an agriculturally acceptable salt thereof.

2. A compound according to claim 1 in which R^2 is $-NR^{12}R^{13}$ or $-N=C(R^{10})(R^{14})$, wherein:

10 R^{12} and R^{13} are independently selected from hydrogen, alkyl, haloalkyl, alkenyl, haloalkenyl, alkynyl, haloalkynyl, $-C(O)R^{15}$ and $C(O)OR^{15}$; or R^{12} and R^{13} are joined together forming a divalent radical having 4 to 8 atoms in the chain, this divalent radical being alkylene, alkyleneoxyalkylene or alkyleneaminoalkylene;

R^{14} is alkoxy or haloalkoxy; or is phenyl optionally substituted by alkyl, haloalkyl, hydroxy, halogen, alkoxy, $-S(O)_pR^8$ or CN;

15 R^{15} is alkenyl, haloalkenyl, alkynyl or haloalkynyl; or is alkyl optionally substituted by halogen, alkoxy, $C(O)R^8$, $C(O)OR^{10}$, CN, $-S(O)_pR^8$, or $CONR^{10}R^{11}$.

3. A compound according to claim 1 or 2 in which R^1 is alkyl, haloalkyl, cycloalkyl or naphthyl; or phenyl optionally substituted by halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy or NO_2 ; or pyridyl optionally substituted by halogen or haloalkyl;

20 or $-CH_2R^7$ where R^7 is phenyl optionally substituted by halogen, alkyl or alkoxy; or $-CH_2CH_2R^7$ where R^7 is phenyl.

4. A compound according to claim 1, 2 or 3 in which Q is a group (A1) wherein:

25 W is N or CR^6 ; R^3 and R^8 are each independently hydrogen or halogen; R^4 is hydrogen; and R^5 is halogen, CF_3 , OCF_3 or SF_5 ; or wherein:

W is N or CR^6 ; R^3 and R^8 are each independently hydrogen or halogen; R^4 is GF_3 ; and R^5 is hydrogen.

5. A compound according to any one of the preceding claims in which R^2 is $-NR^{12}R^{13}$ or $-N=C(R^{10})(R^{14})$.

45-46

6. A compound according to any one of the preceding claims in which R^2 is $-NR^{12}R^{13}$ or $-N=C(R^{10})(R^{14})$, wherein R^{12} is hydrogen, alkyl or $-C(O)R^{15}$; R^{13} is hydrogen or alkyl; R^{10} is hydrogen; R^{14} is alkoxy; and R^{15} is alkyl.

7. A compound according to any one of the preceding claims in which n is 1 or

2.

8. A compound according to any one of the preceding claims in which:

R^1 is alkyl, haloalkyl, cycloalkyl or naphthyl; or phenyl optionally substituted by halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy or NO_2 ; or pyridyl optionally

substituted by halogen or haloalkyl; or $-CH_2R^7$ where R^7 is phenyl optionally

substituted by halogen, alkyl or alkoxy; or $-CH_2CH_2R^7$ where R^7 is phenyl;

Q is a group (A1) wherein:

W is N or CR^6 ; R^3 and R^6 are each independently hydrogen or halogen; R^4 is hydrogen; and R^5 is halogen, CF_3 , OCF_3 or SF_5 ; or wherein:

W is N or CR^6 ; R^3 and R^6 are each independently hydrogen or halogen; R^4 is CF_3 ;

and R^5 is hydrogen; and

R^2 is $-NR^{12}R^{13}$ or $-N=C(R^{10})(R^{14})$; wherein R^{12} is hydrogen, alkyl or $-C(O)R^{15}$;

R^{13} is hydrogen or alkyl; R^{10} is hydrogen; R^{14} is alkoxy; and R^{15} is alkyl.

9. A compound according to any one of the preceding claims in which:

R^1 is alkyl, haloalkyl, cycloalkyl or naphthyl; or phenyl optionally substituted by

halogen, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy or NO_2 ; or pyridyl optionally

substituted by halogen or haloalkyl; or $-CH_2R^7$ where R^7 is phenyl optionally

substituted by halogen, alkyl or alkoxy; or $-CH_2CH_2R^7$ where R^7 is phenyl;

Q is a group (A1) wherein:

W is N or CR^6 ; R^3 and R^6 are each independently hydrogen or halogen; R^4 is

hydrogen; and R^5 is halogen, CF_3 , OCF_3 or SF_5 ; or wherein:

W is N or CR^6 ; R^3 and R^6 are each independently hydrogen or halogen; R^4 is CF_3 ;

and R^5 is hydrogen;

R^2 is $-NR^{12}R^{13}$ or $-N=C(R^{10})(R^{14})$; wherein R^{12} is hydrogen, alkyl or $-C(O)R^{15}$;

R^{13} is hydrogen or alkyl; R^{10} is hydrogen; R^{14} is alkoxy; and R^{15} is alkyl; and

60186343.030200

46 47

n is 1 or 2.

10. A pesticidal composition comprising an effective amount of a compound as defined in any one of claims 1 to 9, in association with an agriculturally acceptable diluent or carrier and/or surface active agent.

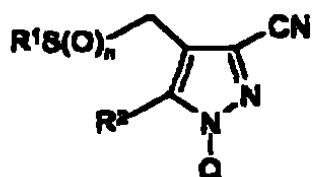
5 11. A method for the control of pests at a locus, which method comprises the application thereto of a pesticidally effective amount of a compound as defined in any one of claims 1 to 9 or a pesticidal composition as defined in claim 10.

12. A method according to claim 11 wherein the locus is an area used, or to be used, for the growing of plants and the said compound is applied thereto at an
10 application rate of from 2g to 6kg/ha.

002060*E1E98TQ9

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The invention relates to 4-thiomethylpyrazole compounds of formula (I):



(I)

wherein R^1 , R^2 , Q and n are as defined in the description, and to their use as pesticides.

60186313.030200

ESTADO UNIDOS DE AMERICA

48

A QUIEN PUEDA INTERESARLE

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

Estados Unidos Oficina de Patentes y Marcas

Enero 24, 2001

Esto es parara certificar que anexo a esto hay una copia verdadera de los registros de la oficina de patentes y marcas de los Estados Unidos y de aquellos documentos correspondientes a la solicitud de patente abajo identificada que reunen los requisitos para que se les otorgue una fecha de presentación bajo el 35 USC111.

Número de Aplicación: 60/186,313
Fecha de Radicación: Marzo 2, 2000



Por Autoridad del

COMISIONADO DE PATENTES Y MARCAS

L. EDELEN
Oficial de Certificación

Compuestos y composiciones plaguicidas

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

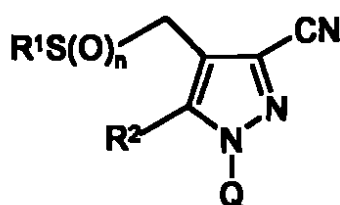
1. Campo de la Invención

La invención se refiere a nuevos compuestos de 4-
5 tiometilpirazol, composiciones que los contienen, proce-
sos para su preparación, y su utilización para la repre-
sión de plagas de artrópodos (especialmente insectos) y
nematodos.

2. Descripción de la Técnica Afín

10 SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un com-
puesto de fórmula (I):

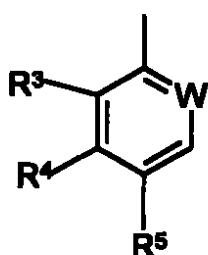


(I)

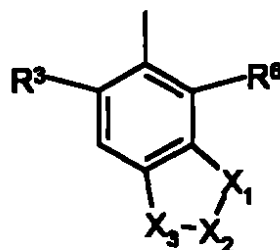
15

en la cual:

Q es un grupo (A1) o (A2):



(A1)



(A2)

20 W es N o Cr⁶;

-X₁-X₂-X₃- es -CF₂CF₂O-, -CF₂OCF₂- u -OCF₂O-;

R¹ es alquilo, haloalquilo, alquenilo, haloalquenilo, al-
quinilo, haloalquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo

- o $-(CH_2)_mR^7$; o es naftilo sustituido opcionalmente con alquilo, haloalquilo, halógeno, NO_2 , alcoxí, haloalcoxí o $R^8S(O)_p$;
- R^2 es hidrógeno, halógeno o amino opcionalmente sustituido;
- R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno;
- R^4 es hidrógeno o haloalquilo;
- R^5 es hidrógeno, halógeno, haloalquilo, haloalcoxí, $-S(O)_pCF_3$ o SF_5 ;
- R^7 es fenilo o un anillo heteroaromático de cinco a siete miembros que contiene de uno a cuatro heteroátomos que pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, estando dicho anillo sustituido opcionalmente con R^9 ;
- R^8 es alquilo o haloalquilo;
- R^9 es alquilo, haloalquilo, halógeno, CN , NO_2 , $R^{10}O$, $R^8S(O)_p$, $C(O)R^8$, $C(O)OR^{10}$ o $NR^{10}R^{11}$; o cuando R^7 es fenilo, dos grupos R^9 adyacentes forman juntos un grupo $-CF_2OCF_2-$ u $-OCF_2O-$;
- R^{10} y R^{11} son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo o haloalquilo; y
- m , n y p tienen cada uno independientemente los valores cero, uno o dos; o una de sus sales aceptables en agricultura.

Los 4-tiometilpirazoles y sus sales aceptables en agricultura como se definen anteriormente, poseen propiedades plaguicidas valiosas. Los compuestos de la invención exhiben actividad plaguicida mejorada en comparación con compuestos conocidos.

La invención abarca también cualquier estereoisómero, enantiómero o isómero geométrico, y sus mezclas.

Por la expresión "sales aceptables en agricultura" se entienden sales cuyos cationes o aniones son conocidos y están aceptados en la técnica para la formación de sales destinadas a uso en agricultura u horticultura. Sales
5 adecuadas con bases incluyen sales de metal alcalino (v.g. sodio y potasio), de metales alcalinotérreos (v.g. calcio y magnesio), de amonio y de aminas (v.g. dietanol-
amina, trietanolamina, octilamina, morfolina y dioctilme-
tilamina). Sales de adición de ácido adecuadas, v.g. for-
10 madas por compuestos de fórmula I que contienen un grupo amino, incluyen sales con ácidos inorgánicos, por ejemplo hidroccloruros, sulfatos, fosfatos y nitratos y sales con ácidos orgánicos, por ejemplo ácido acético.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

15 A no ser que se especifique otra cosa, los grupos alquilo, acilo y alcoxi (o porciones de los mismos) pueden ser de cadena lineal o ramificada y pueden tener de uno a diez (preferiblemente uno a seis) átomos de carbono.

20 Los grupos cicloalquilo tienen de tres a seis átomos de carbono en el anillo y pueden estar sustituidos con alquilo o halógeno.

Los grupos alquenilo y alquinilo o porciones de los mismos pueden ser de cadena lineal o ramificada y pueden
25 tener de dos a ocho (preferiblemente dos a cuatro) átomos de carbono.

El término "halo" antes del nombre de un radical significa que este radical está parcial o completamente halogenado, es decir, sustituido con F, Cl, Br, o I, en
30 cualquier combinación, preferiblemente con F o Cl. El término "halógeno" significa F, Cl, Br o I.

Una realización preferida de la invención comprende un compuesto de fórmula (I) en la cual Q, R¹ y n son como se ha definido anteriormente y R² es -NR¹²R¹³ o -N=C(R¹⁰)(R¹⁴), en cuyas fórmulas:

- 5 R¹² y R¹³ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo, haloalquilo, alquenilo, haloalquenilo, alquini-
lo, haloalquinilo, -C(O)R¹⁵ y C(O)OR¹⁵; o R¹² y R¹³ están
unidos entre sí formando un radical divalente que tiene
cuatro a seis átomos en la cadena, siendo este radical
10 divalente alquileno, alquileno-oxialquileno o alquileno-
aminoalquileno (preferiblemente para formar un anillo de
morfolina, pirrolidina, piperidina o piperazina);
R¹⁴ es alcoxi o haloalcoxi; o es fenilo sustituido opcio-
nalmente con alquilo, haloalquilo, hidroxilo, halógeno, al-
15 coxi, -S(O)_pR⁸ o CN;
R¹⁵ es alquenilo, haloalquenilo, alquinilo o haloalquini-
lo; o es alquilo sustituido opcionalmente con halógeno,
alcoxi, C(O)R⁹, C(O)OR¹⁰, CN, -S(O)_pR⁸, o CONR¹⁰R¹¹.

- Compuestos preferidos de fórmula (I) son aquéllos en
20 los cuales R¹ es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o
naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno,
alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO₂; o piridi-
lo sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o
-CH₂R⁷ donde R⁷ es fenilo sustituido opcionalmente con ha-
25 lógeno, alquilo o alcoxi; o -CH₂CH₂R⁷ donde R⁷ es fenilo.

- Compuestos preferidos de fórmula (I) son aquéllos en
los cuales Q es un grupo (A1) en el cual:
W es N o CR⁶; R³ y R⁶ son cada uno independientemente hi-
drógeno o halógeno; R⁴ es hidrógeno; y R⁵ es halógeno,
30 CF₃, OCF₃ o SF₅; o en el cual:
W es N o CR⁶; R³ y R⁶ son cada uno independientemente hi-
drógeno o halógeno; R⁴ es CF₃; y R⁵ es hidrógeno.

Compuestos más preferidos de fórmula (I) son aquéllos en los cuales Q es un grupo (A1) en el cual:

W es CR^6 ; R^3 es hidrógeno o halógeno; R^6 es halógeno; R^4 es hidrógeno; y R^5 es halógeno, CF_3 u OCF_3 ; o en el cual:
5 W es CR^6 ; R^3 es hidrógeno; R^6 es halógeno; R^4 es CF_3 ; y R^5 es hidrógeno.

Compuestos preferidos de fórmula (I) son aquéllos en los cuales R^2 es $-NR^{12}R^{13}$ o $-N=C(R^{10})(R^{14})$.

Compuestos más preferidos son aquéllos en los cuales
10 R^2 es $-NR^{12}R^{13}$ o $-N=C(R^{10})(R^{14})$, en cuyas fórmulas R^{12} es hidrógeno, alquilo o $-C(O)R^{15}$; R^{13} es hidrógeno o alquilo; R^{10} es hidrógeno; R^{14} es alcoxi; y R^{15} es alquilo.

Compuestos todavía más preferidos son aquéllos en los cuales R^2 es $-NHR^{13}$ o $-N=CH(R^{14})$; en cuyas fórmulas R^{13}
15 es hidrógeno o alquilo; y R^{14} es alcoxi.

Son muy preferidos los compuestos en los cuales R^2 es amino.

Se prefieren también los compuestos en los cuales n es 1 ó 2.

20 Una clase preferida de compuestos de fórmula (I) son aquéllos en los cuales:

R^1 es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO_2 ; o piridilo
25 sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o $-CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo o alcoxi; o $-CH_2CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo;

Q es un grupo (A1) en el cual:

W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es hidrógeno; y R^5 es halógeno, CF_3 , OCF_3 o SF_5 ; o en el cual:
30

W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es CF_3 ; y R^5 es hidrógeno; y R^2 es $-NR^{12}R^{13}$ o $-N=C(R^{10})(R^{14})$; en cuyas fórmulas R^{12} es hidrógeno, alquilo o $-C(O)R^{15}$;

- 5 R^{13} es hidrógeno o alquilo; R^{10} es hidrógeno; R^{14} es alcoxi; y R^{15} es alquilo.

Una clase preferida adicional de compuestos de fórmula (I) son aquéllos en los cuales:

- 10 R^1 es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO_2 ; o piridilo sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o $-CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo o alcoxi; o $-CH_2CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo;

- 15 Q es un grupo (A1) en el cual:

W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es hidrógeno; y R^5 es halógeno, CF_3 , OCF_3 o SF_5 ; o en el cual:

- 20 W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es CF_3 ; y R^5 es hidrógeno;

R^2 es $-NR^{12}R^{13}$ o $-N=C(R^{10})(R^{14})$; en cuyas fórmulas R^{12} es hidrógeno, alquilo o $-C(O)R^{15}$;

R^{13} es hidrógeno o alquilo; R^{10} es hidrógeno; R^{14} es alcoxi; y R^{15} es alquilo; y

- 25 n es 1 ó 2.

Una clase preferida adicional de compuestos de fórmula (I) son aquéllos en los cuales:

- 30 R^1 es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO_2 ; o piridilo sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o $-CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo sustituido opcionalmente con haló-

H_2R^7 donde R^7 es fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo o alcoxi; o $-CH_2CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo;

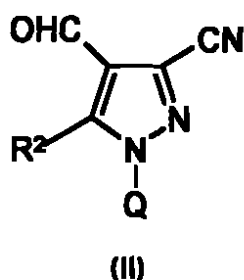
Q es un grupo (A1) en el cual:

- W es CR^6 ; R^3 es hidrógeno o halógeno; R^6 es halógeno; R^4 es hidrógeno; y R^5 es halógeno, CF_3 u OCF_3 ; o en el cual:
W es CR^6 ; R^3 es hidrógeno; R^6 es halógeno; R^4 es CF_3 ; y R^5 es hidrógeno; y R^2 es $-NHR^{13}$ o $-N=CH(R^{14})$; en cuyas fórmulas R^{13} es hidrógeno o alquilo; y R^{14} es alcoxi.

METODOS O PROCESOS DE SINTESIS

- 10 Los compuestos de fórmula general (I) se pueden preparar por la aplicación o adaptación de métodos conocidos (es decir métodos utilizados hasta ahora o descritos en la bibliografía química.

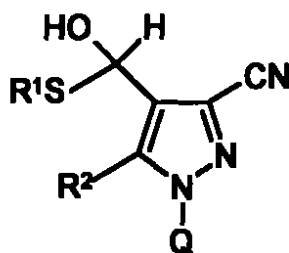
- 15 Los compuestos de fórmula general (I) en la cual R^1 , R^2 y Q son como se define anteriormente y n es cero se pueden preparar por la reacción de un compuesto de fórmula (II):



- 20 en la cual R^2 y Q se definen anteriormente, con un tiol de fórmula (III):



- en la cual R^1 es como se define anteriormente, en presencia de un ácido de Lewis, preferiblemente eterato de trifluoruro de boro, para dar un compuesto intermedio de hemitioacetal de fórmula (IV):



(IV)

que no se aísla generalmente, y se trata in situ con un agente reductor, generalmente un derivado de hidrosilano (es decir, un silano que contiene uno o más átomos de hidrógeno), preferiblemente un trialquilsilano tal como trietilsilano. La reacción se lleva a cabo generalmente en un disolvente clorado tal como 1,2-dicloroetano, a una temperatura de 0° a 60°C.

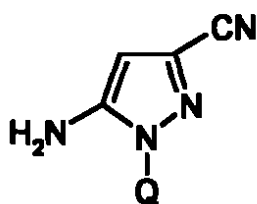
Los compuestos de fórmula general (I) en la cual R¹, R² y Q se definen anteriormente, y n es 1 ó 2, se pueden preparar por oxidación de un compuesto correspondiente en el cual n es 0 ó 1. La oxidación se lleva a cabo generalmente utilizando un perácido tal como ácido 3-cloroperbenzoico en un disolvente tal como diclorometano, o con peróxido de hidrógeno, generalmente en presencia de ácido trifluoroacético, a una temperatura de 0°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente.

Los compuestos de fórmula general (I) en la cual R¹, Q y n son como se define anteriormente, y R² es como se define anteriormente con la exclusión de amino, se pueden preparar a partir de los compuestos correspondientes en los cuales R² es amino por la aplicación de métodos conocidos, por ejemplo como se describe en los Números de Publicación de Patente Europea 0234119, 511845, 352944 y 295117.

Si se desea, un 4-tiometilpirazol de la fórmula producido por cualquiera de las realizaciones anteriores del

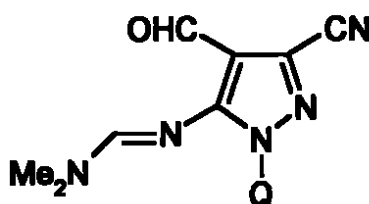
proceso puede convertirse en una de sus sales aceptables en agricultura.

Los compuestos intermedios de fórmula (II) en la cual R² es amino son conocidos o se pueden preparar por métodos conocidos por ejemplo por la formilación de Vilsmeier de compuestos de fórmula (V):



(V)

10 utilizando cloruro de fosforilo y N,N-dimetilformamida a una temperatura de 0° a 50°C para dar un compuesto de fórmula (VI):



(VI)

15 que se hidroliza, generalmente en condiciones ácidas, por ejemplo utilizando ácido clorhídrico, en un disolvente tal como tetrahidrofurano a una temperatura de 0° hasta 100°C.

Los compuestos intermedios de fórmula (III) y (V) son conocidos o se pueden preparar por métodos conocidos.

La invención se ilustra por los ejemplos no limitantes siguientes, y en las tablas se entenderá que 'Me' significa metilo, 'Et' significa etilo, 'i-Pr' significa isopropilo, 't-Bu' significa terc-butilo, y 'Ph' significa fenilo.

Ejempl 1

Se añadió 2-metilbutanotiol (0,327 milimoles) a una solución de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-formilpirazol (0,297 milimoles) en 1,2-dicloro-
 5 etano. Se añadió una solución de eterato de trifluoruro de boro (2,0 ml de una solución al 3,75% (volumen/volumen) en 1,2-dicloroetano), y luego una solución de trietilsilano (1,0 ml de una solución al 7,08% (volumen/volumen) en 1,2-dicloroetano) y la mezcla se agitó a
 10 20°C durante una noche. Se evaporó la mezcla, se redisolvió en N,N-dimetilformamida y se purificó por LC/MS utilizando un gradiente metanol/agua para dar 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-(2-metil-
 15 butiltiometil)pirazol (Compuesto 1, 0,15 milimoles), MS 437. Procediendo de manera similar, se prepararon también los compuestos siguientes de fórmula (I), que se muestran en la Tabla 1, en la cual R² es amino y n es cero.

Tabla 1

Comp No.	R1	Q	MS
2	metilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	381
3	ciclopentilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	435
4	ciclohexilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	449
5	1,1-Me ₂ -propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	437
6	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	409
7	1-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	423
8	Bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	457
9	3-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	437
10	4-Cl bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	491
11	4-OMe bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	487
12	2-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	423
13	etilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	395

Comp No.	R1	Q	MS
14	propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	409
15	3-Cl-propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	443
16	butilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	423
17	pentilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	437
18	4-Me bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	471
19	4-t-butil bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	513
20	CH ₂ CF ₃	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	449
21	CH ₂ CHCl ₂	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	464
22	2-naftilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	493
23	Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	443
24	2,5-Cl ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	512
25	2-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	473
26	2-i-Pr Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	485
27	2-Me Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	457
28	3,4-Cl ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	512
29	3-Me Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	457
30	4-Br Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	522
31	4-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	473
32	4-piridilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	444
33	4-NO ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	488
34	4-t-butil Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	499
35	3-CF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	511
36	4-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	527
37	2-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	527
38	3,4-(OMe) ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	503
39	2,4,6-Cl ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	546
40	3-Cl-5-CF ₃ -pirid-2-ilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	546

Comp No.	R1	Q	MS
41	Ciclopentilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	451
42	Ciclohexilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	465
43	1,1-Me ₂ -propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	453
44	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	425
45	1-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	439
46	3-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	453
47	4-Cl bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	507
48	4-OMe bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	503
49	2-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	439
50	2-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	453
51	etilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	411
52	propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	425
53	3-Cl-propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	459
54	butilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	439
55	4-t-butil bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	529
56	CH ₂ CF ₃	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	465
57	CH ₂ CHCl ₂	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	480
58	2-naftilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	509
59	Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	459
60	2,5-Cl ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	528
61	2-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	489
62	2-Me Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	473
63	3,4-Cl ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	528
64	3-Me Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	473
65	4-Br Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	538
66	4-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	489
67	4-piridilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	460

Comp No.	R1	Q	MS
68	4-NO ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	504
69	5-NO ₂ -pirid-2-ilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	505
70	3-CF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	527
71	4-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	543
72	2-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	543
73	3,4-(OMe) ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	519
74	2,4,6-Cl ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	562
75	ciclopentilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	400
76	isopropilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	374
77	2-Me-propilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	388
78	3-Me-butilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	402
79	4-Cl bencilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	457
80	2-Me-propilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	388
81	2-Me-butilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	402
82	decilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	473
83	etilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	360
84	CH ₂ CH ₂ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	436
85	propilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	374
86	3-Cl-propilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	409
87	butilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	388
88	4-t-butil bencilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	478
89	CH ₂ CF ₃	2-Cl-4-CF ₃ Ph	414
90	2-naftilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	458
91	Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	408
92	2,3,4,5,6-F ₅ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	498
93	2,5-Cl ₂ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	477
94	2-OMe Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	438

62

Comp No.	R1	Q	MS
95	2-i-Pr Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	450
96	2-Me Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	422
97	3,4-Cl ₂ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	477
98	3-Me Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	422
99	4-Br Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	487
100	4-OMe Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	438
101	4-piridilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	409
102	4-t-butyl Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	464
103	3-CF ₃ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	476
104	4-i-Pr Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	450
105	4-OCF ₃ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	492
106	2-OCF ₃ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	492
107	3,4-(OMe) ₂ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	468
108	2,4,6-Cl ₃ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	512
109	ciclohexilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	414
110	isopropilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	374
111	2-Me-propilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	388
112	4-Cl bencilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	457
113	propilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	374
114	pentilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	402
115	CH ₂ CF ₃	2-Cl-5-CF ₃ Ph	414
116	2,3,4,5,6-F ₅ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	498
117	2,5-Cl ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	477
118	2-OMe Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	438
119	2-i-Pr Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	450
120	3,4-Cl ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	477
121	3-Me Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	422

Comp No.	R1	Q	MB
122	4-Br Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	487
123	4-OMe Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	438
124	4-piridilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	409
125	4-NO ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	453
126	4-t-butil Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	464
127	3-CF ₃ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	476
128	4-OCF ₃ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	492
129	2-OCF ₃ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	492
130	3,4-(OMe) ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	468
131	ciclohexilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	415
132	isopropilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	375
133	bencilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	423
134	4-Cl bencilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	458
135	2-Me-butilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	403
136	etilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	361
137	propilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	375
138	pentilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	403
139	hexilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	417
140	CH ₂ CF ₃	2,4,6-Cl ₃ Ph	415
141	CH ₂ CHCl ₂	2,4,6-Cl ₃ Ph	430
142	2-naftilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	459
143	2-OMe Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	439
144	2-iPr Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	451
145	3,4-Cl ₂ Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	478
146	4-Br Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	488
147	4-OMe Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	439
148	4-OCF ₃ Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	493

Comp No.	R1	Q	MS
149	isopropilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	420
150	3-Me-butilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	448
151	4-Cl bencilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	502
152	2-Me-butilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	448
153	etilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	406
154	CH ₂ CH ₂ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	482
155	propilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	420
156	3-Cl-propilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	454
157	CH ₂ CF ₃	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	480
158	2-naftilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	504
159	Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	454
160	2,5-Cl ₂ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	523
161	2-iPr Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	496
162	2-Me Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	468
163	3,4-Cl ₂ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	523
164	3-Me Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	468
165	4-Br Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	533
166	4-OMe Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	484
167	4-t-butyl Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	510
168	4-OCF ₃ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	538
169	2,4,6-Cl ₃ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	557
170	ciclopentilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	446
171	ciclohexilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	460
172	1,1-Me ₂ -propilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	448
173	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	420
174	1-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	434
175	3-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	448

Comp No.	R1	Q	MS
176	4-Cl bencilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	502
177	4-OMe bencilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	498
178	2-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	448
179	etilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	406
180	propilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	420
181	butilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	434
182	hexilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	462
183	CH ₂ CF ₃	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	460
184	CH ₂ CHCl ₂	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	475

Ejemplo 2

Una solución de 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-metiltiometilpirazol (1,0 g) en metanol se enfrió a 0°C, y se trató luego con un catalizador de ácido sulfúrico/isopropanol (1 ml), seguido por peróxido de hidrógeno (0,31 g de 30% peso/peso). La mezcla se agitó durante una noche, se extinguió con agua, se recogió el sólido y se lavó con metil-t-butil-éter para dar 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-metilsulfinilmetilpirazol (Compuesto 185, 0,63 g), MS 396. De manera análoga se preparó 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-metilamino-4-metilsulfinilmetilpirazol (Compuesto 268). Los compuestos siguientes de fórmula (I), que se muestran en la Tabla 2, en la que R² es amino y n es 1 se prepararon de manera similar, pero reemplazando el metanol con ácido trifluoroacético y sin el catalizador de ácido sulfúrico/isopropanol, y se purificaron por cromatografía en gel de sílice utilizando un gradiente de heptano/acetato de etilo/metanol.

Tabla 2

Comp No.	R1	Q	MS
186	ciclopentilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	451
187	ciclohexilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	465
188	1,1-Me ₂ -propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	453
189	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	425
190	1-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	439
191	bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	473
192	3-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	453
193	4-OMe bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	503
194	2-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	439
195	2-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	453
196	etilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	411
197	propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	425
198	hexilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	467
199	4-t-Bu bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	529
200	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	441
201	1-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	455
202	bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	489
203	4-OMe bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	519
204	2-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	455
205	2-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	469
206	etilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	427
207	propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	441
208	ciclopentilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	416
209	4-Cl bencilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	473
210	propilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	390
211	4-Me bencilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	452

Comp No.	R1	Q	MS
212	4-t-Bu bencilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	494
213	bencilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	438
214	decilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	489
215	4-Me bencilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	452
216	2-OMe Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	454
217	3,4-Cl ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	(a)
218	4-OCF ₃ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	(a)
219	3-Me-butilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	419
220	etilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	377
221	butilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	405
222	4-t-Bu bencilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	495
223	isopropilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	436
224	propilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	436
225	ciclohexilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	476
226	1,1-dimetilpropilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	464
227	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	436
228	2-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	450
229	decilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	534
230	propilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	436
231	butilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	450

Nota: (a) = no observado.

Procediendo de manera similar, se prepararon también los compuestos siguientes de fórmula (I), que se muestran en la Tabla 2, en la cual R² es amino y n es 2.

Tabla 3

Comp No.	R1	Q	MS
232	metilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	413
233	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	441
234	bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	(a)
235	etilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	427
236	propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	441
237	3-Cl-propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	475
238	butilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	455
239	hexilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	483
240	Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	475
241	4-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	505
242	4-tBu Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	531
243	3-CF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	543
244	4-iPr Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	517
245	4-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	559
246	2-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	559
247	ciclopentilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	483
248	bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	505
249	4-Cl bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	539
250	2-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	471
251	2-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	485
252	decilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	555
253	hexilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	499
254	Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	491
255	2-iPr Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	533
256	3-Me-butilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	434
257	4-t-Bu Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	496

Comp No.	R1	Q	MS
258	isopropilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	406
259	4-Cl bencilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	489
260	isopropilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	407
261	4-iPr Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	528
262	2-OCF ₃ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	570
263	4-Cl bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	498
264	propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	416
265	propilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	452
266	CH ₂ CHCl ₂	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	(a)
267	4-Cl bencilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	534

Nota: (a) = no observado.

Ejemplo 3

Se añadió fraccionadamente borohidruro de sodio (420
5 mg) a una solución de 1-(2,6-dicloro-4-trifluoro-
metilfenil)-3-ciano-5-etoxicarbonilamino-4-metiltiometil-
pirazol (854 mg) en metanol. La mezcla se evaporó, se di-
luyó con diclorometano y agua, y la fase orgánica se secó
(sulfato de magnesio) y se evaporó para dar 1-(2,6-
10 dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-metilamino-4-
metiltio-metilpirazol.

Ejemplo 4

Una solución de 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluoro-
metilfenil)-3-ciano-4-metiltiometilpirazol (801 mg) en
15 ortoformiato de trietilo se calentó a 80°C, se añadió
ácido clorhídrico concentrado (2 gotas), y la mezcla se
calentó hasta que alcanzó un pH de 6. La evaporación dio
luego 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-

etoximetilenoamino-4-metiltiometilpirazol (Compuesto 269, 875 mg).

La expresión "compuesto de la invención", tal como se utiliza en lo sucesivo, abarca un 4-tiometilpirazol de fórmula (I) como se define anteriormente y una de sus sales aceptables como plaguicida.

Un aspecto de la presente invención como se define anteriormente es un método para la represión de plagas en un lugar. El lugar incluye, por ejemplo, la plaga propiamente dicha, el sitio (planta, campo, bosque, huerto, corriente de agua, suelo, producto vegetal, o análogos) en el que la plaga reside o se alimenta, o un sitio susceptible de infestación futura por la plaga. El compuesto de la invención puede aplicarse por consiguiente directamente a la plaga, al sitio en el que la plaga reside o se alimenta, o al sitio susceptible de infestación futura por la plaga.

Como es evidente por los usos plaguicidas que anteceden, la presente invención proporciona compuestos activos como plaguicidas y métodos de utilización de dichos compuestos para la represión de diversas especies de plagas, que incluyen: artrópodos, especialmente insectos o ácaros, o nematodos de las plantas. El compuesto de la invención puede emplearse así pues ventajosamente en usos prácticos, por ejemplo, en cosechas de agricultura u horticultura, en silvicultura, en medicina veterinaria o administración de ganado, o en la salud pública.

Los compuestos de la invención pueden utilizarse por ejemplo en las aplicaciones siguientes y sobre las plagas siguientes:

Para la represión de insectos del suelo, tales como la oruga de las raíces del maíz, termitas (especialmente

para la protección de estructuras), cresas de las raíces, elatéridos, gorgojos de las raíces, perforadores de los tallos, agrotis, pulgones de las raíces, o larvas en forma de oruga gruesa. Aquéllos pueden utilizarse también
5 para proporcionar actividad contra nematodos patógenos de las plantas, tales como nematodos de los nudos de las raíces, nematodos de los quistes, nematodos daga, nematodos de las lesiones, o nematodos de los tallos o los bulbos, o contra los ácaros. Para la represión de plagas del
10 suelo, por ejemplo la oruga de las raíces del maíz, los compuestos se aplican ventajosamente al suelo o se incorporan en una tasa eficaz al suelo en el cual están plantadas o van a plantarse las cosechas, o a las semillas o raíces de las plantas en crecimiento.

15 En el área de la salud pública, los compuestos son especialmente útiles en la represión de muchos insectos, especialmente moscas de la suciedad, u otras plagas de Dípteros, tales como moscas comunes, moscas de los establos, moscas soldado, moscas de los cuernos, moscas de
20 los venados, tábanos, jejenes comunes, jejenes picadores, moscas negras, o mosquitos.

En la protección de productos almacenados, por ejemplo cereales, con inclusión de grano o harina, cacahuetes, piensos para animales, madera de construcción o
25 enseres del hogar, v.g. alfombras y productos textiles, los compuestos de la invención son útiles contra el ataque por los artrópodos, más especialmente los escarabajos, con inclusión de gorgojos, polillas o ácaros, por ejemplo Ephestia spp. (polillas de la harina), Anthrenus
30 spp. (escarabajos de las alfombras), Tribolium spp. (escarabajos de la harina), Sitophilus spp. (gorgojos de los granos) o Acarus spp. (ácaros).

En la represión de cucharachas, hormigas o termitas o plagas de artrópodos similares en locales domésticos o industriales infestados, o en la represión de larvas de mosquito en corrientes de agua, pozos, depósitos u otras
5 aguas fluyentes o en reposo.

Para el tratamiento de cimentaciones, estructuras o suelo en la prevención del ataque de la construcción por las termitas, por ejemplo, Reticulitermes spp., Heterotermes spp., Coptotermes spp..

10 En agricultura contra adultos, larvas y huevos de Lepidópteros (mariposas y polillas), v.g. Heliothis spp. tales como Heliothis virescens (oruga de los brotes del tabaco), Heliothis armigera y Heliothis zea. Contra adultos y larvas de Coleópteros (escarabajos) v.g. Anthonomus
15 spp., v.g. grandis (gorgojo de las cápsulas del algodón), Leptinotarsa decemlineata (escarabajo de la patata de Colorado), Diabrotica spp. (orugas de las raíces del maíz). Contra Heterópteros (Hemípteros y Homópteros) v.g. Psylla spp., Bemisia spp., Trialeurodes spp. Aphis spp., Myzus
20 spp., Megoura viciae, Phylloxera spp., Nephotettix spp., (saltones de las hojas del arroz), Nilaparvata spp..

Contra Dípteros, v.g. Musca spp.. Contra Tisanópteros tales como Thrips tabaci.

Contra Ortópteros tales como Locusta y Schistocerca
25 spp., (langostas y grillos) v.g. Gryllus spp., y Acheta spp., por ejemplo Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blatella germanica, Locusta migratoria migratorioi-
des, y Schistocerca gregaria. Contra Colémbolos, v.g. Periplaneta spp. y Blatella spp. (cucarachas).

30 Contra artrópodos de importancia agrícola tales como Acari (ácaros), v.g. Tetranychus spp., y Panonychus spp..

Contra nematodos que atacan plantas o árboles de importancia en agricultura, silvicultura u horticultura, sea directamente o por propagación de enfermedades bacterianas, víricas, micoplásmicas o fúngicas de las plantas.

- 5 Por ejemplo, nematodos de los nudos de las raíces tales como Meloidogyne spp. (v.g. M. incognita).

- En el campo de la medicina veterinaria o la cría de ganado o en el mantenimiento de la salud pública contra artrópodos que son parásitos internos o externos de los
- 10 vertebrados, en particular de los vertebrados de sangre caliente, por ejemplo animales domésticos, v.g. ganado vacuno, ovejas, cabras, equinos, cerdos, aves de corral, perros o gatos, por ejemplo Acarina, con inclusión de garrapatas (v.g. Ixodes spp., Boophilus spp., v.g. Boophilus microplus, Rhipicephalus spp., v.g. Rhipicephalus appendiculatus, Ornithodoros spp. (v.g. Ornithodoros moubata) y ácaros (v.g. Damalinia spp.); Dípteros (v.g. Aedes spp., Anopheles spp., Musca spp., Hypoderma spp.); Hemípteros; Dictiópteros (v.g. Periplaneta spp., Blatella spp.); Himenópteros; por ejemplo contra infecciones del
- 15 tracto gastro-intestinal causadas por gusanos nematodos parásitos, por ejemplo miembros de la familia Trichstrongylidae.
- 20

- En el uso práctico para la represión de artrópodos, especialmente insectos o ácaros, o plagas de nematodos de las plantas, un método, por ejemplo, comprende aplicar a las plantas o al medio en el que crecen las mismas una cantidad eficaz de un compuesto de la invención. Para dicho método, el compuesto activo se aplica generalmente al
- 25 lugar en el que debe reprimirse la infestación de artrópodos o nematodos a una tasa eficaz comprendida en el intervalo de aproximadamente 2 g a aproximadamente 5 kg del
- 30

compuesto activo por hectárea de lugar tratado. En condiciones ideales, dependiendo de la plaga a reprimir, una tasa inferior puede ofrecer protección adecuada. Por el contrario, condiciones climáticas adversas, la resistencia de la plaga u otros factores pueden requerir que el ingrediente activo se utilice a tasas mayores. La tasa óptima depende usualmente de diversos factores, por ejemplo el tipo de plaga a reprimir, el tipo o la etapa de crecimiento de la planta infestada, la separación de los surcos o incluso el método de aplicación. Preferiblemente, un intervalo de tasa eficaz del compuesto activo es de aproximadamente 10 g/ha a aproximadamente 400 g/ha, de modo más preferible desde aproximadamente 50 g/ha a aproximadamente 200 g/ha.

15 Cuando una plaga es transportada por el suelo, el compuesto activo, generalmente en una composición formulada, se distribuye uniformemente en toda el área a tratar (es decir, por ejemplo, esparcido a voleo o mediante tratamiento en bandas) de cualquier manera conveniente y se aplica a tasas de aproximadamente 10 g/ha a aproximadamente 400 g ia/ha, de manera preferible desde aproximadamente 50 g/ha a aproximadamente 200 g ia/ha. Cuando se aplica como baño de las raíces a plantas jóvenes o irrigación por goteo a las plantas, la solución o suspensión líquida contiene desde aproximadamente 0,075 a aproximadamente 1000 mg ia/l, de manera preferible desde aproximadamente 25 a aproximadamente 200 mg ia/l. La aplicación puede hacerse, si se desea, al campo o área de crecimiento de la cosecha generalmente o en estrecha proximidad a la semilla o planta que debe protegerse contra el ataque. El componente activo puede pasar por lavado al suelo mediante pulverización con agua sobre el área o puede de-

jarse expuesto a la acción natural del agua de lluvia. Durante la aplicación o después de la misma, el compuesto formulado puede, en caso deseado, distribuirse mecánicamente en el suelo, por ejemplo mediante arado, escarificación, o uso de cadenas de arrastre. La aplicación puede
5 hacerse antes de la plantación, durante la plantación, después de la plantación pero antes que haya tenido lugar el brote, o después del brote.

El compuesto de la invención y los métodos de represión de plagas con el mismo son particularmente valiosos
10 en la protección de cosechas de campo, forraje, plantación, invernadero, huerto o viñedo, de plantas ornamentales, o de árboles de plantación o bosque, por ejemplo: cereales (tales como trigo o arroz), algodón, hortalizas
15 (tales como pimientos), cosechas de campo (tales como remolacha azucarera, soja o colza oleaginosa), pastizales o cosechas de forraje (tales como maíz o sorgo), huertos o arboledas (tales como de frutos de hueso o pepita o cítricos), plantas ornamentales, flores u hortalizas o arbustos bajo vidrio o en jardines o parques, o árboles de
20 bosque (tanto de hoja caduca como perenne) en bosques, plantaciones o viveros.

Los compuestos son valiosos también en la protección de la madera de construcción (en pie, cortada, transformada, almacenada o estructural) contra el ataque, por
25 ejemplo, por moscas-sierra o escarabajos o termitas. Aquéllos tienen aplicaciones en la protección de productos almacenados tales como granos, frutos, nueces, especias o tabaco, sea enteros, molidos o elaborados en
30 productos, contra el ataque de polillas, escarabajos, ácaros o gorgojos de los granos. Se protegen también productos animales almacenados tales como pieles, pelo, lana

o plumas en forma natural o transformada (v.g. como alfombras o productos textiles) contra el ataque de polillas o escarabajos así como carne, pescado o granos almacenados contra el ataque de escarabajos, ácaros o moscas.

Adicionalmente, el compuesto de la invención y los métodos de utilización del mismo son particularmente valiosos en la represión de artrópodos o gusanos parásitos que son dañinos para, o que propagan o actúan como vectores de enfermedades de los animales domésticos, por ejemplo las mencionadas anteriormente en esta memoria, y más especialmente en la represión de garrapatas, ácaros, piojos, pulgas, jejenes, o moscas picadoras, de la porquería o de la miasis. Los compuestos de la invención son particularmente útiles en la represión de artrópodos o gusanos parásitos que están presentes en el interior del cuerpo de los animales domésticos huésped o que se alimentan en el interior de la piel o sobre la misma o succionan la sangre del animal, para cuyo propósito aquéllos pueden administrarse por vías oral, parenteral, percutánea o tópica.

Las composiciones descritas más adelante en esta memoria para aplicación a cosechas en crecimiento o lugares de crecimiento de cosechas o como acondicionamiento de semillas pueden emplearse, por regla general, alternativamente en la protección de productos almacenados, enseres del hogar, bienes o áreas del ambiente general. Medios adecuados de aplicación de los compuestos de la invención incluyen: a cosechas en crecimiento como pulverizaciones foliares (por ejemplo como pulverización en el surco), polvos finos, gránulos, nebulizaciones o espumas, o también en forma de suspensiones de composiciones fina-

mente divididas o encapsuladas como tratamientos del suelo o de las raíces mediante inundaciones con líquido, polvos finos, gránulos, tratamientos de fumigación o espumas; a las semillas o cosechas por aplicación en forma

5 de acondicionamiento de semillas por medio de suspensiones líquidas o polvos finos;

a animales infestados por o expuestos a infestación por artrópodos o gusanos parásitos, por aplicación parenteral, oral o tópica de composiciones en las cuales el ingrediente activo exhibe una acción inmediata y/o

10 prolongada durante un periodo de tiempo contra los artrópodos o gusanos parásitos, por ejemplo por incorporación en la alimentación o formulaciones farmacéuticas adecuadas que pueden ingerirse por vía oral, cebos comestibles,

15 lamaderos de sal, suplementos de la dieta, formulaciones de lavado por vertido sobre la piel, pulverizaciones, baños, inmersiones, duchas, chorros, polvos finos, grasas, champúes, cremas, untos de cera o sistemas de autotratamiento del ganado;

20 al ambiente en general o a lugares específicos en los que las plagas pueden esconderse, con inclusión de productos almacenados, madera de construcción, enseres del hogar, o locales domésticos o industriales, en forma de pulverizaciones, nebulizaciones, polvos finos, fumigaciones, untos

25 de cera, barnices, gránulos o cebos, o en alimentaciones por goteo a corrientes de agua, pozos, depósitos y otras aguas fluyentes o en reposo.

De acuerdo con una característica adicional de la presente invención, se proporciona una composición plaguicida que comprende uno o más compuestos de la invención como se ha definido anteriormente, en asociación

30 con, y de manera preferible dispersados homogéneamente en

uno o más diluyentes o vehículos y/o agentes tensioactivos compatibles y aceptables en agricultura [es decir, diluyentes o vehículos y/o agentes tensioactivos del tipo aceptado generalmente en la técnica como adecuado para
5 uso en composiciones herbicidas y que son compatibles con los compuestos de la invención].

En la práctica, los compuestos de la invención forman en la mayoría de los casos parte de composiciones. Estas composiciones pueden emplearse para reprimir artrópodos, especialmente insectos, o nematodos o ácaros de
10 las plantas. Las composiciones pueden ser de cualquier tipo conocido en la técnica, adecuado para aplicación a la plaga deseada en cualesquiera locales o áreas interiores o exteriores. Estas composiciones contienen al menos
15 un compuesto de la invención como el ingrediente activo en combinación o asociación con uno o más componentes compatibles adicionales que son, por ejemplo, vehículos o diluyentes sólidos o líquidos, adyuvantes, agentes tensioactivos, o análogos apropiados para el uso propuesto y
20 que son aceptables en agricultura o medicina. Estas composiciones, que se pueden preparar de cualquier manera conocida en la técnica, forman asimismo parte de esta invención.

Estas composiciones pueden contener también otras
25 clases de ingredientes tales como coloides protectores, adhesivos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes penetrantes, aceites para pulverización (especialmente para uso acaricida), estabilizadores, agentes conservantes (especialmente conservantes contra el moho), agentes
30 secuestrantes, o análogos, así como otros ingredientes activos conocidos con propiedades plaguicidas (particularmente insecticidas, acaricidas, nematocidas, o fungi-

cidas) o con propiedades reguladoras del crecimiento de las plantas. De un modo más general, los compuestos empleados en la invención pueden combinarse con la totalidad de los aditivos sólidos o líquidos correspondientes a las técnicas de formulación usuales.

Ejemplos de otros compuestos activos como plaguicidas que pueden incluirse en, o utilizarse en asociación con las composiciones de la presente invención son: acefato, clorpirifós, demetón-S-metilo, disulfotón, etoprofós, fenitrotión, fenamifós, fonofós, isazofós, isofenfós, malatión, monocrotofós, paratión, forato, fosadona, pirimifós-metilo, terbufós, triazofós, ciflutrín, cipermetrín, deltametrín, fenpropatrín, fenvalerato, permetrín, teflutrín, aldicarb, carbosulfán, metomil, oxamil, pirimicarb, bendiocarb, teflubenzurón, dicofol, endosulfán, lindano, benzoximato, cartap, cihexatín, tetradifón, avermectinas, ivermectinas, milbemecinas, tiofanato, triclorfón, diclorvós, diaveridina o dimetriadazol.

Las composiciones, adecuadas para aplicaciones en agricultura, horticultura, o análogas incluyen formulaciones adecuadas para uso, por ejemplo, en forma de pulverizaciones, polvos finos, gránulos, nebulizaciones, espumas, emulsiones, o análogas.

Las dosis de utilización eficaces de los compuestos empleados en la invención pueden variar dentro de límites amplios, dependiendo particularmente de la naturaleza de la plaga a eliminar o el grado de infestación, por ejemplo, de las cosechas con estas plagas. Generalmente, las composiciones de acuerdo con la invención contienen de manera habitual aproximadamente 0,05 a aproximadamente 95% (en peso) de uno o más ingredientes activos de acuer-

do con la invención, aproximadamente 1 a aproximadamente 95% de uno o más vehículos sólidos o líquidos y, de manera opcional, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50% de uno o más componentes compatibles adicionales, tales como
5 agentes tensioactivos o análogos.

En la presente exposición, el término "vehículo" designa un ingrediente orgánico o inorgánico, natural o sintético, con el cual se combina el ingrediente activo para facilitar su aplicación, por ejemplo a la planta, a
10 las semillas o al suelo. Este vehículo es por consiguiente generalmente inerte y tiene que ser aceptable (por ejemplo, agronómicamente aceptable, en particular para la planta tratada).

El vehículo puede ser un sólido, por ejemplo arcillas, silicatos naturales o sintéticos, sílice, resinas, ceras, fertilizantes sólidos (por ejemplo sales amónicas), minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, bentonita o tierra de diatomeas, o minerales sintéticos molidos, tales como sílice, alúmina, o silicatos, especialmente silicatos de aluminio o magnesio. Como
15 vehículos sólidos para gránulos son adecuados los siguientes: rocas naturales trituradas o fragmentadas tales como calcita, mármol, pómez, sepiolita y dolomita; gránulos sintéticos de harinas inorgánicas u orgánicas; gránulos de material orgánico tal como serrín, cáscaras de coco, carozos de maíz, vainas de maíz o tallos de tabaco; diatomita, fosfato tricálcico, corcho pulverizado, o negro de carbono absorbente; polímeros solubles en agua,
20 resinas, ceras; o fertilizantes sólidos. Dichas composiciones sólidas pueden, en caso deseado, contener uno o más agentes humectantes, dispersantes, emulsificadores o
25
30

colorantes compatibles que, en caso de ser sólidos, pueden servir también como diluyente.

El vehículo puede ser también líquido, por ejemplo: agua; alcoholes, particularmente butanol o glicol, así como sus éteres o ésteres, particularmente acetato de metilglicol; cetonas, particularmente acetona, ciclohexanona, metiletil-cetona, metilisobutil-cetona, o isoforona; fracciones de petróleo tales como hidrocarburos parafínicos o aromáticos, particularmente xilenos, o alquilnaftalenos; aceites minerales o vegetales; hidrocarburos alifáticos clorados, particularmente tricloroetano o cloruro de metileno; hidrocarburos aromáticos clorados, particularmente clorobencenos; disolventes solubles en agua o fuertemente polares tales como dimetilformamida, dimetil-sulfóxido, o N-metilpirrolidona; gases licuados; o análogos, o una mezcla de los mismos.

El agente tensioactivo puede ser un agente emulsificante, agente dispersante o agente humectante del tipo iónico o no iónico o una mezcla de tales agentes tensioactivos. Entre éstos se encuentran, v.g., sales de ácidos poliacrílicos, sales de ácidos lignosulfónicos, sales de ácidos fenolsulfónicos o naftalenosulfónicos, policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o ácidos grasos o ésteres grasos o aminas grasas, fenoles sustituidos (particularmente alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres de ácidos sulfosuccínicos, derivados de la taurina (particularmente alquiltauratos), ésteres fosfóricos de alcoholes o de policondensados de óxido de etileno con fenoles, ésteres de ácidos grasos con polioles, o derivados funcionales de sulfato, sulfonato o fosfato de los compuestos anteriores. La presencia de al menos un agente tensioactivo es generalmente esen-

cial cuando el ingrediente activo y/o el vehículo inerte son sólo ligeramente solubles en agua o no son solubles en agua y el agente vehículo de la composición para aplicación es agua.

5 Las composiciones de la invención pueden contener adicionalmente otros aditivos tales como adhesivos o colorantes. Adhesivos tales como carboximetilcelulosa o polímeros naturales o sintéticos en forma de polvos, gránulos o látex, tales como goma arábiga, poli(alcohol
10 vinílico) o poli(acetato de vinilo), fosfolípidos naturales, tales como cefalinas o lecitinas, o fosfolípidos sintéticos pueden utilizarse en las formulaciones. Es posible utilizar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo: óxidos de hierro, óxidos de titanio o
15 Azul de Prusia; colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, colorantes azoicos o colorantes de ftalocianinas metálicas; o nutrientes traza tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno o cinc.

20 Para su aplicación en agricultura, los compuestos de la invención se encuentran por tanto generalmente en la forma de composiciones, que se encuentran en diversas formas sólidas o líquidas. Formas sólidas de composiciones que pueden utilizarse son polvos para espolvoreo (con
25 un contenido del compuesto de la invención que alcanza hasta 80%), polvos o gránulos humectables (con inclusión de gránulos dispersables en agua), particularmente los obtenidos por extrusión, compactación, impregnación de un vehículo granular, o granulación a partir de un polvo
30 (estando comprendido el contenido del compuesto de la invención, en estos polvos o gránulos humectables, entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 80%). Composiciones

homogéneas o heterogéneas sólidas que contienen uno o más compuestos de la invención, por ejemplo gránulos, pelets, briquetas o cápsulas, pueden utilizarse para tratar agua en reposo o fluyente durante cierto periodo de tiempo. Un efecto similar puede conseguirse utilizando alimentaciones por goteo o intermitentes de concentrados dispersables en agua como se describe en esta memoria. Las composiciones líquidas, por ejemplo, incluyen soluciones o suspensiones acuosas o no acuosas (tales como concentrados emulsionables, emulsiones, productos fluidificables, dispersiones, o soluciones) o aerosoles.

Las composiciones líquidas incluyen también, en particular, concentrados emulsionables, dispersiones, emulsiones, productos fluidificables, aerosoles, polvos humectables (o polvo para pulverización), productos fluidificables secos o pastas como formas de composiciones que son líquidas o están destinadas a formar composiciones líquidas cuando se aplican, por ejemplo como pulverizaciones acuosas (con inclusión de volumen bajo y ultrabajo) o como nebulizaciones o aerosoles. Las composiciones líquidas, por ejemplo, en forma de concentrados emulsificables o solubles comprenden en la mayoría de los casos aproximadamente 5 a aproximadamente 80% en peso del ingrediente activo, mientras que las emulsiones o soluciones que están listas para su aplicación contienen, en su caso, aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20% del ingrediente activo. Además del disolvente, los concentrados emulsificables o solubles pueden contener, en caso requerido, aproximadamente 2 a aproximadamente 50% de aditivos adecuados, tales como estabilizadores, agentes tensioactivos, agentes penetrantes, inhibidores de corrosión, colorantes o adhesivos. Emulsiones de cualquier

concentración requerida, que son particularmente adecuadas para aplicación, por ejemplo, a las plantas, pueden obtenerse a partir de estos concentrados por dilución con agua. Estas composiciones están incluidas dentro del alcance de las composiciones que pueden emplearse en la presente invención. Las emulsiones pueden ser del tipo de agua en aceite o de aceite en agua, y pueden tener una consistencia espesa.

Las composiciones líquidas de esta invención pueden utilizarse, además de las aplicaciones de uso normal en agricultura, por ejemplo para tratar sustratos o sitios infestados o susceptibles de infestación por artrópodos (u otras plagas reprimidas por los compuestos de esta invención) con inclusión de locales, áreas de almacenamiento o procesamiento exteriores o interiores, depósitos o equipo o agua en reposo o fluyente.

Todas estas dispersiones o emulsiones acuosas o mezclas de pulverización pueden aplicarse, por ejemplo, a las cosechas por cualquier medio adecuado, principalmente por pulverización, a tasas que son por lo general del orden de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.200 litros de mezcla de pulverización por hectárea, pero pueden ser mayores o menores (v.g. volumen bajo o ultra-bajo) dependiendo de la necesidad o la técnica de aplicación. El compuesto o las composiciones de acuerdo con la invención se aplican convenientemente a la vegetación, y en particular a las raíces u hojas que tienen plagas que deben eliminarse. Otro método de aplicación de los compuestos o composiciones de acuerdo con la invención es por irrigación con el producto químico, es decir, la adición de una formulación que contiene el ingrediente activo al agua de riego. Esta irrigación puede ser irrigación por aspersión

para plaguicidas foliares o puede ser irrigación de suelo o irrigación subterránea para el suelo o para plaguicidas sistémicos.

Las suspensiones concentradas, que pueden aplicarse por pulverización, se preparan de tal manera que se obtenga un producto fluido estable que no se sedimenta (molienda fina) y contienen de manera habitual desde aproximadamente 10 a aproximadamente 75% en peso de ingrediente activo, desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30% de agentes tensioactivos, desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% de agentes tixotrópicos, desde aproximadamente 0 a aproximadamente 30% de aditivos adecuados, tales como agentes anti-espumantes, inhibidores de corrosión, estabilizadores, agentes penetrantes, adhesivos y, como vehículo, agua o un líquido orgánico en el cual el ingrediente activo es escasamente soluble o insoluble. Pueden disolverse en el vehículo ciertos sólidos orgánicos o sales inorgánicas para ayudar a evitar la sedimentación, o como anticongelantes para el agua.

Los polvos humectables (o polvos para pulverización) se preparan usualmente de tal manera que contienen desde aproximadamente 10 a aproximadamente 80% en peso de ingrediente activo, desde aproximadamente 20 a aproximadamente 90% de un vehículo sólido, desde aproximadamente 0 a aproximadamente 5% de un agente humectante, desde aproximadamente 3 a aproximadamente 10% de un agente dispersante y, en caso necesario, desde aproximadamente 0 a aproximadamente 80% de uno o más estabilizadores y/u otros aditivos, tales como agentes penetrantes, adhesivos, agentes anti-apelmazantes, colorantes, o análogos. Para obtener estos polvos humectables, el ingrediente activo se mezcla concienzudamente en un mezclador adecuado

con sustancias adicionales que pueden estar impregnadas sobre la carga porosa y se muele utilizando un molino u otro triturador adecuado. Esto produce polvos humectables, cuyas humectabilidad y susceptibilidad de suspensión son ventajosas. Dichos polvos pueden suspenderse en agua para dar cualquier concentración deseada, y esta suspensión puede emplearse de modo muy ventajoso en particular para aplicación al follaje de las plantas. Los "gránulos dispersables en agua (WG)" (gránulos que son fácilmente dispersables en agua) tienen composiciones que están sustancialmente próximas a la de los polvos humectables. Aquéllos se pueden preparar por granulación de formulaciones descritas para los polvos humectables, sea por vía húmeda (puesta en contacto del ingrediente activo finamente dividido con la carga inerte y una pequeña cantidad de agua, v.g. 1 a 20% en peso, o con una solución acuosa de un agente dispersante o ligante, seguido por secado y tamizado), o por vía seca (compactación seguida por molienda y tamizado).

Las tasas y concentraciones de las composiciones formuladas pueden variar de acuerdo con el método de aplicación o la naturaleza de las composiciones o el uso de las mismas. Hablando en términos generales, las composiciones para aplicación a la represión de plagas de artrópodos o nematodos de las plantas contienen de manera habitual desde aproximadamente 0,00001% a aproximadamente 95%, de un modo más particular desde aproximadamente 0,0005% a aproximadamente 50% en peso de uno o más compuestos de la invención, o de ingredientes activos totales (es decir, los compuestos de la invención, junto con: otras sustancias tóxicas para los artrópodos o nematodos de las plantas, agentes sinérgicos, elementos traza o es-

tabilizadores). Las composiciones reales empleadas y su tasa de aplicación se seleccionarán de tal manera que se alcancen el o los efectos deseados por el agricultor, el productor de ganado, el especialista médico o veterinario, el operario que tiene a su cargo la represión de las plagas u otra persona experta en la técnica.

Las composiciones sólidas o líquidas para aplicación tópica a los animales, la madera de construcción, los productos almacenados o los enseres del hogar contienen por lo general desde aproximadamente 0,00005% a aproximadamente 90%, de modo más particular desde aproximadamente 0,001% a aproximadamente 10%, en peso de uno o más compuestos de la invención. Para administración a animales por vías oral o parenteral, con inclusión de la vía percutánea, de composiciones sólidas o líquidas, éstas contienen de manera habitual desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 90% en peso de uno o más compuestos de la invención. Los piensos medicados contienen por lo general desde aproximadamente 0,001% a aproximadamente 3% en peso de uno o más compuestos de la invención. Los concentrados o suplementos para mezcla con piensos contienen por lo general desde aproximadamente 5% a aproximadamente 90%, de manera preferible desde aproximadamente 5% a aproximadamente 50%, en peso de uno o más compuestos de la invención. Los lamederos de sales minerales contienen por lo general desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de uno o más compuestos de fórmula (I) o sus sales farmacéuticamente aceptables como plaguicidas.

Los polvos finos o las composiciones líquidas para aplicación al ganado, las mercancías, locales o áreas exteriores pueden contener desde aproximadamente 0,0001% a

aproximadamente 15%, de modo más especial desde aproximadamente 0,005% a aproximadamente 2,0%, en peso, de uno o más compuestos de la invención. Concentraciones adecuadas en las aguas tratadas están comprendidas entre aproximadamente 0,0001 ppm y aproximadamente 20 ppm, de un modo más particular aproximadamente 0,001 ppm a aproximadamente 5,0 ppm, de uno o más compuestos de la invención, y pueden utilizarse terapéuticamente en piscicultura con tiempos de exposición apropiados. Los cebos comestibles pueden contener desde aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5%, de modo preferible desde aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1,0%, en peso, de uno o más compuestos de la invención.

Cuando se administran a vertebrados por vía parenteral, oral o por medios percutáneos o de otro tipo, la dosificación de los compuestos de la invención dependerá de la especie, edad, o estado de salud del vertebrado y de la naturaleza y el grado de su infestación real o potencial por plagas de artrópodos o gusanos parásitos. Una dosis simple de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 mg, de manera preferible aproximadamente 2,0 a aproximadamente 20,0 mg por kg de peso corporal del animal, o dosis de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20,0 mg, de manera preferible aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0 mg, por kg de peso corporal del animal y por día, para medicación prolongada, son adecuadas generalmente en caso de administración oral o parenteral. Mediante el uso de formulaciones o dispositivos de liberación prolongada, las dosis diarias requeridas a lo largo de un periodo de meses pueden combinarse y administrarse a los animales en una sola ocasión.

Los EJEMPLOS 2A-2M de composición siguientes ilustran composiciones para uso contra artrópodos, especialmente ácaros o insectos, o nematodos de las plantas, que comprenden, como ingrediente activo, compuestos de la invención, tales como los descritos en los ejemplos pre-
parativos. Las composiciones descritas en los EJEMPLOS 2A-2M pueden diluirse cada una para dar una composición susceptible de pulverización a concentraciones adecuadas para uso en el campo. Las descripciones químicas genéricas de los ingredientes (para las cuales la totalidad de los porcentajes siguientes se expresan en tanto por ciento en peso), utilizadas en los EJEMPLOS 2A-2M de composición ilustrados a continuación, son como sigue:

<u>Nombre comercial</u>	<u>Descripción química</u>
Ethylan BCP	Condensado nonilfenol-óxido de etileno
Soprophor BSU	Condensado triestirilfenol-óxido de etileno
Arylan CA	Solución al 70% peso/volumen de dodecilbencenosulfonato de calcio
Solvesso 150	Disolvente aromático ligero C ₁₀
Arylan S	Dodecilbencenosulfonato de sodio
Darvan NO ₂	Lignosulfonato de sodio
Celite PF	Vehículo de silicato de magnesio sintético
Sopropon T36	Sales de sodio de ácidos policarboxílicos
Rhodigel 23	Polisacárido de goma de xantano
Bentone 38	Derivado orgánico de montmorillonita magnésica
Aerosil	Dióxido de silicio microfino

EJEMPLO 2A

Se prepara un concentrado soluble en agua con la composición siguiente:

Ingrediente activo	7%
Ethylan BCP	10%
N-metilpirrolidona	83%

A una solución de Ethylan BCP disuelto en una porción de N-metilpirrolidona se añade el ingrediente activo con calentamiento y agitación hasta que se disuelve. La solución resultante se lleva a volumen con el resto del disolvente.

EJEMPLO 2B

Se prepara un concentrado emulsionable (EC) con la composición siguiente:

Ingrediente activo	25% (máx)
Soprophor BSU	10%
Arylan CA	5%
N-Metilpirrolidona	50%
Solvesso 150	10%

Los tres primeros componentes se disuelven en N-metilpirrolidona y se añade luego ello el Solvesso 150 para dar el volumen final.

EJEMPLO 2C

Se prepara un polvo humectable (WP) con la composición siguiente:

Ingrediente activo	40%
Arylan S	2%
Darvan NO ₂	5%
Celite PF	53%

Los ingredientes se mezclan y se muelen en un molino de martillos para dar un polvo con un tamaño de partícula menor que 50 micrómetros.

EJEMPLO 2D

Se prepara una formulación acuosa fluidificable con la composición siguiente:

Ingrediente activo	40,00%
Ethylan BCP	1,00%
Sopropon T360	0,20%
Etilenglicol	5,00%
Rhodigel 230	0,15%
Agua	53,65%

Los ingredientes se mezclan íntimamente y se muelen en un molino de bolitas hasta que se obtiene un tamaño medio de partícula menor que 3 micrómetros.

5 EJEMPLO 2E

Se prepara un concentrado en suspensión emulsionable con la composición siguiente:

Ingrediente activo	30,0%
Ethylan BCP	10,0%
Bentone 38	0,5%
Solvesso 150	59,5%

10 Los ingredientes se mezclan íntimamente y se muelen en un molino de bolitas hasta que se obtiene un tamaño medio de partícula menor que 3 micrómetros.

EJEMPLO 2F

Se prepara un gránulo dispersable en agua con la composición siguiente:

Ingrediente activo	30%
Darvan No 2	15%
Arylan S	8%
Celite PF	47%

15

Los ingredientes se mezclan, se micronizan en un molino de energía fluida y se granulan luego en un peletizador rotativo por pulverización con agua (hasta 10%).

Los gránulos resultantes se secan en un secador de lecho fluidizado para eliminar el exceso de agua.

EJEMPLO 2G

Se prepara un polvo para espolvoreo con la composición siguiente:

Ingrediente activo	1 a 10%
Polvo de talco superfino	99 a 90%

Los ingredientes se mezclan íntimamente y se muelen después en caso necesario para lograr un polvo fino. Este polvo puede aplicarse a un lugar de infestación por artrópodos, por ejemplo basureros, productos almacenados o enseres del hogar o animales infestados por, o que se encuentran en riesgo de infestación por artrópodos, para reprimir los artrópodos por ingestión oral. Medios adecuados para distribución del polvo para espolvoreo al lugar de infestación por artrópodos incluyen soplantes mecánicas, agitadores de sacudidas manuales o dispositivos de auto-tratamiento del ganado.

EJEMPLO 2H

Se prepara un cebo comestible con la composición siguiente:

Ingrediente activo	0,1 a 1,0%
Harina de trigo	80%
Melazas	19,9 a 19%

Los ingredientes se mezclan íntimamente y se conforman en caso requerido para dar una forma de cebo. Este cebo comestible puede distribuirse en un lugar, por ejemplo locales domésticos o industriales, v.g. cocinas, hospitales o almacenes, o áreas exteriores, infestados por

artrópodos, por ejemplo hormigas, langostas, cucarachas o moscas, para reprimir los artrópodos por ingestión oral.

EJEMPLO 2I

Se prepara una formulación de solución con la composición siguiente:

Ingrediente activo	15%
Dimetil-sulfóxido	85%

El ingrediente activo se disuelve en dimetil-sulfóxido con mezcladura y/o calentamiento en caso requerido. Esta solución puede aplicarse por vía percutánea como una aplicación de lavado por vertido sobre la piel a animales domésticos infestados por artrópodos o, después de esterilización por filtración a través de una membrana de politetrafluoroetileno (0,22 micrómetros de tamaño de poro), por inyección parenteral, a una tasa de aplicación comprendida entre 1,2 y 12 ml de solución por 100 kg de peso corporal del animal.

EJEMPLO 2J

Se prepara un polvo humectable con la composición siguiente:

Ingrediente activo	50%
Ethylan BCP	5%
Aerosil	5%
Celite PF	40%

El Ethylan BCP se absorbe en el Aerosil, que se mezcla luego con los otros ingredientes y se muele en un molino de martillos para dar un polvo humectable, que puede diluirse con agua hasta una concentración de 0,001% a 2% en peso del compuesto activo y se aplica a un lugar de infestación por artrópodos, por ejemplo, larvas de dípte-

ros o nematodos de las plantas, por pulverización, o a animales domésticos infestados por, o que se encuentran en riesgo de infección por artrópodos, por pulverización o inmersión, o por administración oral en el agua de bebida, para reprimir los artrópodos.

EJEMPLO 2K

Se forma una composición de bolo de liberación lenta a partir de gránulos que contienen los componentes siguientes en diversos porcentajes (similares a los descritos para las composiciones anteriores) dependiendo de la necesidad:

Ingrediente activo
Agente de densidad
Agente de liberación lenta
Ligante

Los ingredientes mezclados íntimamente se conforman en gránulos que se comprimen en un bolo con una densidad relativa de 2 o más. Este puede administrarse por vía oral a animales rumiantes domésticos para retención dentro del retículo-rumen con objeto de proporcionar una liberación lenta continua del compuesto activo a lo largo de un periodo de tiempo prolongado para reprimir la infestación de los animales rumiantes domésticos por los artrópodos.

EJEMPLO 2L

Puede prepararse una composición de liberación lenta en forma de gránulos, pelets, briquetas o análogos con las composiciones siguientes:

Ingrediente activo 0,5 a 25%
Poli(cloruro de vinilo) 75 a 99,5%
Ftalato de dioctilo (plastificante)

92
95

Los componentes se mezclan y se conforman luego en formas adecuadas por fusión-extrusión o moldeo. Estas composiciones son útiles, por ejemplo, para adición al agua en reposo o para fabricación de collares o identificadores de oreja para fijación a animales domésticos a fin de reprimir las plagas por liberación lenta.

EJEMPLO 2M

Se prepara un gránulo dispersable en agua con la composición siguiente:

Ingrediente activo	85% (máx)
Polivinilpirrolidona	5%
Arcilla de attapulgita	6%
Laurilsulfato de sodio	2%
Glicerina	2%

10

Los ingredientes se mezclan como una suspensión al 45% con agua y se muelen en fase húmeda hasta un tamaño de partícula de 4 micrómetros, después de lo cual se secan por pulverización para eliminar el agua.

15 Se utilizó el método de ensayo representativo siguiente, aplicando los compuestos de la invención preparados anteriormente en esta memoria.

METODOS DE USO DE LOS PLAGUICIDAS

20 Los procedimientos de ensayo representativos siguientes, utilizando los compuestos de la invención, se llevaron a cabo para determinar el uso y la actividad plaguicida de los compuestos de la invención contra ciertos insectos, con inclusión de pulgones y nematodos. Las especies específicas ensayadas fueron las siguientes:

25 **METODO A: EVACUACION SISTEMICA EN PULGONES**

Se plantaron semillas de algodón sin tratar en un suelo de limo arenoso y se dejaron crecer hasta que los

cotiledones se abrieron por completo. Aproximadamente 25 pulgones del algodón (Aphis gossypii) se transfirieron a cada planta y 24 horas más tarde se inundó el suelo con la solución de ensayo en acetona acuosa (99:1 volumen/volumen) a diversas concentraciones en el suelo, y se mantuvieron las plantas en una cámara de crecimiento. Seis días después del tratamiento, se evaluó el número de pulgones vivos con relación a un control sin tratar y se obtuvo una clasificación (1 = 70-99% del control sin tratar, 3: 31-69%, 4 = 1-30%, 5 = 0 pulgones en la planta), y se calcularon los valores CL50.

Los compuestos siguientes dieron un registro de 3 o más a una concentración de 100 ppm o menor, o tenían un valor CL50 de 100 ppm o menos:

1, 2, 4-6, 8-10, 13, 15, 17-19, 21, 22, 24, 25, 28, 29, 31-33, 35-37, 41, 43, 50, 65, 67, 70, 80, 81, 84, 87, 88, 93-110, 113-119, 123, 126, 131, 133-135, 138, 139, 141, 144, 145, 147, 149, 150, 159, 161, 162, 164, 168, 171, 175, 182, 185, 186, 188, 240-243, 251, 252, 255 y 261-263.

METODO B: ENSAYO DE NEMATODOS

Raíces infectadas de plantas de tomate, que contenían masas de huevos del nematodo de los nudos de las raíces del Sur (Meloidogyne incognita), se retiraron de un cultivo madre y se liberaron de suciedad, y los huevos de nematodo se separaron del tejido de la raíz y se enjuagaron con agua. Se pusieron muestras de la suspensión de huevos en un tamiz fino sobre una cubeta de recepción, en la cual se ajustó el nivel de agua de modo que estuviera en contacto con el tamiz. Las formas juveniles procedentes de la cubeta se recogieron en un tamiz fino.

Se puso en una copa suelo que tenía un contenido de humedad de 0-1%. Se preparó una solución madre de los compuestos de ensayo en dimetilsulfóxido y se diluyó con agua, y las soluciones así obtenidas se aplicaron al suelo a las tasas de 250, 500 y 1000 g/ha. Al cabo de 12-24 horas, se añadieron semillas de pepino y se mezclaron el suelo y las semillas. Se añadió al suelo una suspensión acuosa de Meloidogyne incognita de aproximadamente 300 individuos juveniles de la segunda etapa (J2) o aproximadamente 2500 huevos. La copa se cubrió con una tapa ventilada y se mantuvo a 27°C y 80% de humedad relativa con un fotoperiodo de 14 horas. Catorce días después, se retiraron las raíces y se evaluaron en cuanto a formación de agallas en una escala de 1, 3, 4 ó 5 (1 = formación de agallas severa, igual a la del control sin tratar; 3 = formación de agallas leve; 4 = formación de agallas muy leve; 5 = ausencia total de formación de agallas, represión completa). Los compuestos que dieron un registro de 3 o más se ensayaron nuevamente a dosis múltiples para dar un valor DE3 (dosis eficaz para proporcionar una clasificación de formación de agallas de 3).

Los compuestos siguientes dieron un registro de 3 o más a una concentración de 1000 g/ha o menos, o tenían un valor DE3 de 1000 g/ha o menos:

1, 2, 13, 14, 20, 36, 38, 42, 46, 50, 52, 56, 58, 63, 69, 78, 83-85, 92, 98, 103, 121, 137, 140, 143, 152, 154, 156, 158, 167, 172, 178, 181, 185, 196, 206, 220, 222, 250, 254, 257 y 258.

METODO C: ENSAYO DE AEDES AEGYPTII

Se añadió una solución acuosa de larvas de Aedes aegyptii a soluciones que contenían cantidades conocidas de los compuestos de ensayo en agua que contenía < 10% de

dimetilsulfóxido y se mantuvieron a 20°C durante 24 horas. Los envases se golpearon suavemente para estimular la respuesta natatoria de las larvas, y en los casos en que se observó poca respuesta a los estímulos, se registró el tiempo transcurrido desde el tratamiento. Las clasificaciones fueron 1 = inactivo, 3 = moderadamente activo, natación reducida con 30-70% de mortalidad y 5 = muy activo, poca o ninguna respuesta a los estímulos. Los compuestos siguientes dieron un registro de 3 o más para una concentración de 100 ppm o menos:

2-16, 20-25, 27, 28, 30-34, 36, 37, 39-41, 43-45, 47, 48, 51-54, 56, 57, 59, 62, 66, 69, 71, 73, 75-77, 83, 85, 86, 89, 91, 110-112, 118, 120, 122, 127-129, 132, 136, 137, 140, 141, 146, 149, 153, 155, 157, 166, 170, 173, 174, 176, 177, 179, 180, 183-185, 188-194, 196, 200, 206, 216, 233-235, 237, 238, 245 y 249.

METODO D: ENSAYO DE MUSCA DOMESTICA

Se añadieron soluciones acuosas de azúcar (40%) a muestras de cantidades conocidas de los compuestos de ensayo disueltos en dimetilsulfóxido. Se añadieron luego cuatro pupas de Musca domestica a cada muestra y se mantuvieron hasta que salieron las moscas. Cada muestra de ensayo se clasificó como sigue: 1 = 0-1 moscas muertas, 3 = 2-3 moscas muertas, 5 = las 4 moscas muertas. Los compuestos siguientes dieron un registro de 3 o más:

2-4, 6, 12, 13, 20, 34, 37, 51, 76, 83, 106, 110, 112, 118, 125, 140, 141, 146, 149, 153, 185, 189, 194-197, 199, 200, 204, 206-215, 233 y 258.

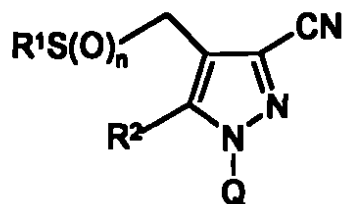
METODO E: ENSAYO DE CAENORHABDITS ELEGANS

Se añadieron soluciones acuosas de etapas de vida mixtas de Caenorhabdits elegans (nematodo de vida libre) a soluciones que contenían cantidades conocidas de los

compuestos de ensayo en agua que contenía < 1% de dime-
tilsulfóxido y se mantuvieron a 20°C durante 6 ó 7 días.
Se realizó luego una evaluación visual, clasificando el
tamaño y comportamiento de la población. Las clasifica-
5 ciones eran 1 = inactivo, gran aumento de la población y
comportamiento similar al control; 3: moderadamente acti-
vo, población igual o ligeramente mayor y movimiento len-
to; 4: activo, población sin aumento o con pequeño
aumento y poco movimiento; y 5: muy activo, población sin
10 aumento y con movimiento pequeño o nulo. Los compuestos
siguientes dieron un registro de 3 o más a una concentra-
ción de 100 ppm o menos:
5, 11, 15, 21-24, 28, 30, 33, 36, 39, 40, 43-45, 47, 48,
52-54, 56-66, 68-72, 74, 77, 79, 84-86, 89, 91, 97, 99,
15 103, 105, 106, 108, 112, 117, 120, 122, 125, 127-129,
142, 145, 146, 148, 151, 160, 163, 165, 168, 169, 176,
193-195, 198, 199, 201-203, 209, 217, 218, 236, 237, 245,
249, 259, 266 y 267.

REIVINDICACIONES

1.- Un compuesto de fórmula (I):

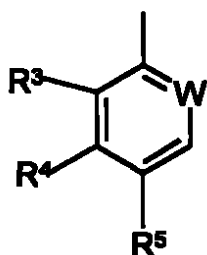


(I)

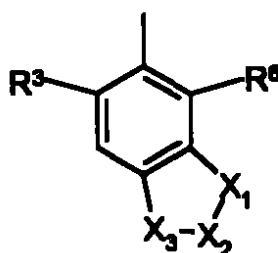
5

en la cual:

Q es un grupo (A1) o (A2):



(A1)



(A2)

10 W es N o Cr⁶;

-X₁-X₂-X₃- es -CF₂CF₂O-, -CF₂OCF₂- u -OCF₂O-;

R¹ es alquilo, haloalquilo, alquenilo, haloalquenilo, alquinilo, haloalquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo o -(CH₂)_mR⁷; o es naftilo sustituido opcionalmente con al-

15 quilo, haloalquilo, halógeno, NO₂, alcoxi, haloalcoxi o R⁸S(O)_p;

R² es hidrógeno, halógeno o amino opcionalmente sustituido;

R³ y R⁶ son cada uno independientemente hidrógeno o haló-

20 geno;

R⁴ es hidrógeno o haloalquilo;

R⁵ es hidrógeno, halógeno, haloalquilo, haloalcoxi,

-S(O)_pCF₃ o SF₅;

- R^7 es fenilo o un anillo heteroaromático de cinco a siete miembros que contiene de uno a cuatro heteroátomos que pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, estando dicho anillo sustituido
- 5 opcionalmente con R^8 ;
- R^8 es alquilo o haloalquilo;
- R^9 es alquilo, haloalquilo, halógeno, CN, NO_2 , $R^{10}O$, $R^8S(O)_p$, $C(O)R^8$, $C(O)OR^{10}$ o $NR^{10}R^{11}$; o cuando R^7 es fenilo, dos grupos R^9 adyacentes forman juntos un grupo $-CF_2OCF_2-$
- 10 u $-OCF_2O-$;
- R^{10} y R^{11} son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo o haloalquilo; y
- m, n y p tienen cada uno independientemente los valores cero, uno o dos; o una de sus sales aceptables en agri-
- 15 cultura.
- 2.- Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual R^2 es $-NR^{12}R^{13}$ o $-N=C(R^{10})(R^{14})$, en cuyas fórmulas:
- R^{12} y R^{13} se seleccionan independientemente de hidrógeno,
- 20 alquilo, haloalquilo, alquenilo, haloalquenilo, alquini-
lo, haloalquinilo, $-C(O)R^{15}$ y $C(O)OR^{15}$; o R^{12} y R^{13} están
unidos entre sí formando un radical divalente que tiene 4
a 6 átomos en la cadena, siendo este radical divalente
alquilenilo, alquilenilo-oxialquilenilo o alquilenilo-amino-
- 25 alquilenilo;
- R^{14} es alcoxi o haloalcoxi; o es fenilo sustituido opcio-
nalmente con alquilo, haloalquilo, hidroxilo, halógeno, al-
coxi, $-S(O)_pR^8$ o CN;
- R^{15} es alquenilo, haloalquenilo, alquinilo o haloalquini-
- 30 lo; o es alquilo sustituido opcionalmente con halógeno,
alcoxi, $C(O)R^8$, $C(O)OR^{10}$, CN, $-S(O)_pR^8$, o $CONR^{10}R^{11}$.

3.- Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el cual R^1 es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO_2 ; o piridilo sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o $-CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo o alcoxi; o $-CH_2CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo.

4.- Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, en el cual Q es un grupo (A1) en el que:
W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es hidrógeno; y R^5 es halógeno, CF_3 , OCF_3 o SF_5 ; o en el que:
W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es CF_3 ; y R^5 es hidrógeno.

5.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual R^2 es $-NR^{12}R^{13}$ o $-N=C(R^{10})(R^{14})$.

6.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual R^2 es $-NR^{12}R^{13}$ o $-N=C(R^{10})(R^{14})$, en cuyas fórmulas R^{12} es hidrógeno, alquilo o $-C(O)R^{15}$; R^{13} es hidrógeno o alquilo; R^{10} es hidrógeno; R^{14} es alcoxi; y R^{15} es alquilo.

7.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual n es 1 ó 2.

8.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual:
 R^1 es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO_2 ; o piridilo sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o

-CH₂R⁷ donde R⁷ es fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo o alcoxi; o -CH₂CH₂R⁷ donde R⁷ es fenilo;

Q es un grupo (Al) en el cual:

W es N o CR⁶; R³ y R⁶ son cada uno independientemente hi-

5 drógeno o halógeno; R⁴ es hidrógeno; y R⁵ es halógeno, CF₃, OCF₃ o SF₅; o en el cual:

W es N o CR⁶; R³ y R⁶ son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R⁴ es CF₃; y R⁵ es hidrógeno; y

10 R² es -NR¹²R¹³ o -N=C(R¹⁰)(R¹⁴); en cuyas fórmulas R¹² es hidrógeno, alquilo o -C(O)R¹⁵; R¹³ es hidrógeno o alquilo; R¹⁰ es hidrógeno; R¹⁴ es alcoxi; y R¹⁵ es alquilo.

9.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual:

15 R¹ es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO₂; o piridilo sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o

-CH₂R⁷ donde R⁷ es fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo o alcoxi; o -CH₂CH₂R⁷ donde R⁷ es fenilo;

20 Q es un grupo (Al) en el cual:

W es N o CR⁶; R³ y R⁶ son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R⁴ es hidrógeno; y R⁵ es halógeno, CF₃, OCF₃ o SF₅; o en el cual:

25 W es N o CR⁶; R³ y R⁶ son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R⁴ es CF₃; y R⁵ es hidrógeno;

R² es -NR¹²R¹³ o -N=C(R¹⁰)(R¹⁴); en cuyas fórmulas R¹² es hidrógeno, alquilo o -C(O)R¹⁵; R¹³ es hidrógeno o alquilo; R¹⁰ es hidrógeno; R¹⁴ es alcoxi; y R¹⁵ es alquilo; y

n es 1 ó 2.

30 10.- Una composición plaguicida que comprende una cantidad eficaz de un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en asociación

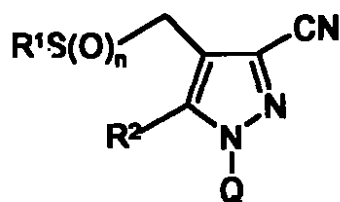
con un diluyente o vehículo y/o un agente tensioactivo aceptable en agricultura.

11.- Un método para la represión de plagas en un lugar, método que comprende la aplicación al mismo de una cantidad eficaz como plaguicida de un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o una composición plaguicida como se define en la reivindicación 10.

12.- Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en el cual el lugar es un área utilizada, o que va a ser utilizada, para el crecimiento de plantas y dicho compuesto se aplica al mismo a una tasa de aplicación de 2 g a 5 kg/ha.

RESUMEN

La invención se refiere a compuestos de 4-
5 tiometilpirazol de fórmula (I):



(II)

en la cual R¹, R², Q y n son como se define en la descripción, y a su uso como plaguicidas.

Descripción

Compuestos y composiciones plaguicidas

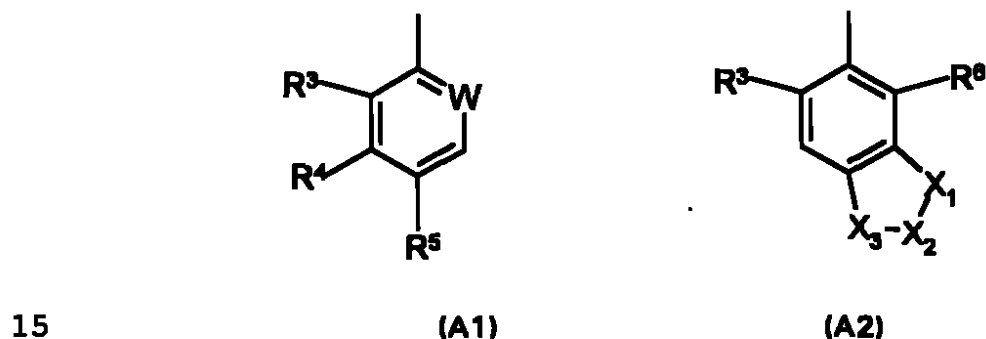
La invención se refiere a compuestos de 4-tiometilpirazol, composiciones que los contienen, procesos para su preparación, y su utilización para la represión de plagas de artrópodos (especialmente insectos) y nematodos.

La presente invención proporciona un compuesto de fórmula (I):



en la cual:

Q es un grupo (A1) o (A2):



W es N o Cr⁶;

-X₁-X₂-X₃- es -CF₂CF₂O-, -CF₂OCF₂- u -OCF₂O-;

20 R¹ es alquilo, haloalquilo, alquenilo, haloalquenilo, alquinilo, haloalquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo o -(CH₂)_mR⁷; o es naftilo sustituido opcionalmente con alquilo, haloalquilo, halógeno, NO₂, alcoxi, haloalcoxi o R⁸S(O)_p;

R² es hidrógeno, halógeno o amino opcionalmente sustituido;

R³ y R⁶ son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno;

5 R⁴ es hidrógeno o haloalquilo;

R⁵ es hidrógeno, halógeno, haloalquilo, haloalcoxi, -S(O)_pCF₃ o SF₅;

10 R⁷ es fenilo o un anillo heteroaromático de cinco a siete miembros que contiene de uno a cuatro heteroátomos que pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, estando dicho anillo sustituido opcionalmente con R⁹;

R⁸ es alquilo o haloalquilo;

15 R⁹ es alquilo, haloalquilo, halógeno, CN, NO₂, R¹⁰O, R⁸S(O)_p, C(O)R⁸, C(O)OR¹⁰ o NR¹⁰R¹¹; o cuando R⁷ es fenilo, dos grupos R⁹ adyacentes forman juntos un grupo -CF₂OCF₂- u -OCF₂O-;

R¹⁰ y R¹¹ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo o haloalquilo; y

20 m, n y p tienen cada uno independientemente los valores cero, uno o dos; o una de sus sales aceptables en agricultura.

25 Los 4-tiometilpirazoles y sus sales aceptables en agricultura como se definen anteriormente, poseen propiedades plaguicidas valiosas. Los compuestos de la invención exhiben actividad plaguicida mejorada en comparación con compuestos conocidos.

La invención abarca también cualquier estereoisómero, enantiómero o isómero geométrico, y sus mezclas.

30 Por la expresión "sales aceptables en agricultura" se entienden sales cuyos cationes o aniones son conocidos y están aceptados en la técnica para la formación de sa-

les destinadas a uso en agricultura u horticultura. Sales adecuadas con bases incluyen sales de metal alcalino (v.g. sodio y potasio), de metales alcalinotérreos (v.g. calcio y magnesio), de amonio y de aminos (v.g. dietanol-
5 amina, trietanolamina, octilamina, morfolina y dioctilmetilamina). Sales de adición de ácido adecuadas, v.g. formadas por compuestos de fórmula (I) que contienen un grupo amino, incluyen sales con ácidos inorgánicos, por ejemplo hidrocloruros, sulfatos, fosfatos y nitratos y
10 sales con ácidos orgánicos, por ejemplo ácido acético.

A no ser que se especifique otra cosa, los grupos alquilo, acilo y alcoxi (o porciones de los mismos) pueden ser de cadena lineal o ramificada y pueden tener de uno a diez (preferiblemente uno a seis) átomos de carbono.
15 no.

Los grupos cicloalquilo tienen de tres a seis átomos de carbono en el anillo y pueden estar sustituidos con alquilo o halógeno.

Los grupos alquenilo y alquinilo o porciones de los mismos pueden ser de cadena lineal o ramificada y pueden tener de dos a ocho (preferiblemente dos a cuatro) átomos de carbono.
20

El término "halo" antes del nombre de un radical significa que este radical está parcial o completamente halogenado, es decir, sustituido con F, Cl, Br, o I, en cualquier combinación, preferiblemente con F o Cl. El término "halógeno" significa F, Cl, Br o I.
25

Una realización preferida de la invención comprende un compuesto de fórmula (I) en la cual Q, R¹ y n son como se ha definido anteriormente y R² es -NR¹²R¹³ o
30 -N=C(R¹⁰)(R¹⁴), en cuyas fórmulas:

- R^{12} y R^{13} se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo, haloalquilo, alqueno, haloalqueno, alquini-
lo, haloalquini, $-C(O)R^{15}$ y $C(O)OR^{15}$; o R^{12} y R^{13} están
unidos entre sí formando un radical divalente que tiene
5 cuatro a seis átomos en la cadena, siendo este radical
divalente alquilen, alquilen-oxialquilen o alquilen-
aminoalquilen (preferiblemente para formar un anillo de
morfolina, pirrolidina, piperidina o piperazina);
 R^{14} es alcoxi o haloalcoxi; o es fenilo sustituido opcio-
10 nalmente con alquilo, haloalquilo, hidrox, halógeno, al-
coxi, $-S(O)_pR^8$ o CN;
 R^{15} es alqueno, haloalqueno, alquini o haloalquini-
lo; o es alquilo sustituido opcionalmente con halógeno,
alcoxi, $C(O)R^9$, $C(O)OR^{10}$, CN, $-S(O)_pR^8$, o $CONR^{10}R^{11}$.
- 15 Compuestos preferidos de fórmula (I) son aquéllos en
los cuales R^1 es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o
naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno,
alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO_2 ; o piridi-
lo sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o
20 $-CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo sustituido opcionalmente con ha-
lógeno, alquilo o alcoxi; o $-CH_2CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo.
- Compuestos preferidos de fórmula (I) son aquéllos en
los cuales Q es un grupo (A1) en el cual:
W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hi-
25 drógeno o halógeno; R^4 es hidrógeno; y R^5 es halógeno,
 CF_3 , OCF_3 o SF_5 ; o en el cual:
W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hi-
drógeno o halógeno; R^4 es CF_3 ; y R^5 es hidrógeno.
- Compuestos más preferidos de fórmula (I) son aqué-
30 llos en los cuales Q es un grupo (A1) en el cual:
W es CR^6 ; R^3 es hidrógeno o halógeno; R^6 es halógeno; R^4
es hidrógeno; y R^5 es halógeno, CF_3 u OCF_3 ; o en el cual:

W es CR^6 ; R^3 es hidrógeno; R^6 es halógeno; R^4 es CF_3 ; y R^5 es hidrógeno.

Compuestos preferidos de fórmula (I) son aquéllos en los cuales R^2 es $-NR^{12}R^{13}$ o $-N=C(R^{10})(R^{14})$.

5 Compuestos más preferidos son aquéllos en los cuales R^2 es $-NR^{12}R^{13}$ o $-N=C(R^{10})(R^{14})$, en cuyas fórmulas R^{12} es hidrógeno, alquilo o $-C(O)R^{15}$; R^{13} es hidrógeno o alquilo; R^{10} es hidrógeno; R^{14} es alcoxi; y R^{15} es alquilo.

10 Compuestos todavía más preferidos son aquéllos en los cuales R^2 es $-NHR^{13}$ o $-N=CH(R^{14})$; en cuyas fórmulas R^{13} es hidrógeno o alquilo; y R^{14} es alcoxi.

Son muy preferidos los compuestos en los cuales R^2 es amino.

15 Se prefieren también los compuestos en los cuales n es 1 ó 2.

Una clase preferida de compuestos de fórmula (I) son aquéllos en los cuales:

20 R^1 es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO_2 ; o piridilo sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o $-CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo o alcoxi; o $-CH_2CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo; Q es un grupo (Al) en el cual:

25 W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es hidrógeno; y R^5 es halógeno, CF_3 , OCF_3 o SF_5 ; o en el cual:

30 W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es CF_3 ; y R^5 es hidrógeno; y R^2 es $-NR^{12}R^{13}$ o $-N=C(R^{10})(R^{14})$; en cuyas fórmulas R^{12} es hidrógeno, alquilo o $-C(O)R^{15}$;

R^{13} es hidrógeno o alquilo; R^{10} es hidrógeno; R^{14} es alcoxi; y R^{15} es alquilo.

Una clase preferida adicional de compuestos de fórmula (I) son aquéllos en los cuales:

- 5 R^1 es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO_2 ; o piridilo sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o $-\text{CH}_2\text{R}^7$ donde R^7 es fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo o alcoxi; o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^7$ donde R^7 es fenilo;
- 10 Q es un grupo (A1) en el cual:
W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es hidrógeno; y R^5 es halógeno, CF_3 , OCF_3 o SF_5 ; o en el cual:
- 15 W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es CF_3 ; y R^5 es hidrógeno;
 R^2 es $-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ o $-\text{N}=\text{C}(\text{R}^{10})(\text{R}^{14})$; en cuyas fórmulas R^{12} es hidrógeno, alquilo o $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{15}$;
 R^{13} es hidrógeno o alquilo; R^{10} es hidrógeno; R^{14} es alcoxi; y R^{15} es alquilo; y
- 20 n es 1 ó 2.

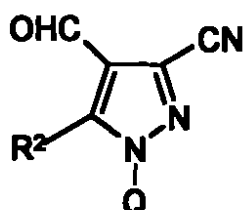
Una clase preferida adicional de compuestos de fórmula (I) son aquéllos en los cuales:

- 25 R^1 es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO_2 ; o piridilo sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o $-\text{CH}_2\text{R}^7$ donde R^7 es fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo o alcoxi; o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^7$ donde R^7 es fenilo;
- 30 Q es un grupo (A1) en el cual:
W es CR^6 ; R^3 es hidrógeno o halógeno; R^6 es halógeno; R^4 es hidrógeno; y R^5 es halógeno, CF_3 u OCF_3 ; o en el cual:

W es CR^6 ; R^3 es hidrógeno; R^6 es halógeno; R^4 es CF_3 ; y R^5 es hidrógeno; y R^2 es $-NHR^{13}$ o $-N=CH(R^{14})$; en cuyas fórmulas R^{13} es hidrógeno o alquilo; y R^{14} es alcoxi.

Los compuestos de fórmula general (I) se pueden preparar por la aplicación o adaptación de métodos conocidos (es decir métodos utilizados hasta ahora o descritos en la bibliografía química).

Los compuestos de fórmula general (I) en la cual R^1 , R^2 y Q son como se define anteriormente y n es cero se pueden preparar por la reacción de un compuesto de fórmula (II):

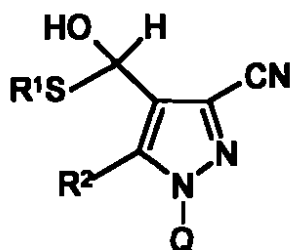


(II)

en la cual R^2 y Q se definen anteriormente, con un tiol de fórmula (III):



en la cual R^1 es como se define anteriormente, en presencia de un ácido de Lewis, preferiblemente eterato de trifluoruro de boro, para dar un compuesto intermedio de hemitioacetal de fórmula (IV):



(IV)

que no se aísla generalmente, y se trata in situ con un agente reductor, generalmente un derivado de hidrosilano (es decir, un silano que contiene uno o más átomos de hi-

drógeno), preferiblemente un trialquilsilano tal como trietilsilano. La reacción se lleva a cabo generalmente en un disolvente clorado tal como 1,2-dicloroetano, a una temperatura de 0° a 60°C.

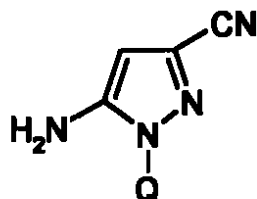
5 Los compuestos de fórmula general (I) en la cual R¹, R² y Q se definen anteriormente, y n es 1 ó 2, se pueden preparar por oxidación de un compuesto correspondiente en el cual n es 0 ó 1. La oxidación se lleva a cabo generalmente utilizando un perácido tal como ácido 3-
10 cloroperbenzoico en un disolvente tal como diclorometano, o con peróxido de hidrógeno, generalmente en presencia de ácido trifluoroacético, a una temperatura de 0°C hasta la temperatura de reflujo del disolvente.

Estos procesos son también objeto de la invención.

15 Los compuestos de fórmula general (I) en la cual R¹, Q y n son como se define anteriormente, y R² es como se define anteriormente con la exclusión de amino, se pueden preparar a partir de los compuestos correspondientes en los cuales R² es amino por la aplicación de métodos cono-
20 cidos, por ejemplo como se describe en los Números de Publicación de Patente Europea 0234119, 511845, 352944 y 295117.

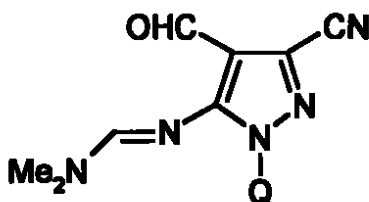
Si se desea, un 4-tiometilpirazol de la fórmula producido por cualquiera de las realizaciones anteriores del
25 proceso puede convertirse en una de sus sales aceptables en agricultura.

Los compuestos intermedios de fórmula (II) en la cual R² es amino, son conocidos o se pueden preparar por métodos conocidos por ejemplo por la formilación de
30 Vilsmeier de compuestos de fórmula (V):



(V)

utilizando cloruro de fosforilo y N,N-dimetilformamida a una temperatura de 0° a 50°C para dar un compuesto de fórmula (VI):



(VI)

que se hidroliza, generalmente en condiciones ácidas, por ejemplo utilizando ácido clorhídrico, en un disolvente tal como tetrahidrofurano a una temperatura de 0° hasta 100°C.

Los compuestos intermedios de fórmula (III) y (V) son conocidos o se pueden preparar por métodos conocidos.

La invención se ilustra por los ejemplos no limitantes siguientes, y en las tablas se entenderá que 'Me' significa metilo, 'Et' significa etilo, 'i-Pr' significa isopropilo, 't-Bu' significa terc-butilo, y 'Ph' significa fenilo.

Ejemplo 1

Se añadió 2-metilbutanotiol (0,327 milimoles) a una solución de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-formilpirazol (0,297 milimoles) en 1,2-dicloroetano. Se añadió una solución de éterato de trifluoruro de boro (2,0 ml de una solución al 3,75% (volumen/volumen) en 1,2-dicloroetano), y luego una solución de trietilsilano (1,0 ml de una solución al 7,08% (volu-

men/volumen) en 1,2-dicloroetano) y la mezcla se agitó a 20°C durante una noche. Se evaporó la mezcla, se redisolvió en N,N-dimetilformamida y se purificó por LC/MS utilizando un gradiente metanol/agua para dar 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-(2-metilbutiltiometil)pirazol (Compuesto 1, 0,15 milimoles), MS 437. Procediendo de manera similar, se prepararon también los compuestos siguientes de fórmula (I), que se muestran en la Tabla 1, en la cual R² es amino y n es cero.

10

Tabla 1

Comp No.	R1	Q	MS
2	metilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	381
3	ciclopentilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	435
4	ciclohexilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	449
5	1,1-Me ₂ -propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	437
6	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	409
7	1-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	423
8	Bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	457
9	3-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	437
10	4-Cl bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	491
11	4-OMe bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	487
12	2-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	423
13	etilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	395
14	propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	409
15	3-Cl-propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	443
16	butilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	423
17	pentilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	437
18	4-Me bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	471
19	4-t-butil bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	513
20	CH ₂ CF ₃	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	449

116

Comp No.	R1	Q	MS
21	CH ₂ CHCl ₂	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	464
22	2-naftilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	493
23	Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	443
24	2,5-Cl ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	512
25	2-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	473
26	2-i-Pr Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	485
27	2-Me Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	457
28	3,4-Cl ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	512
29	3-Me Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	457
30	4-Br Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	522
31	4-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	473
32	4-piridilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	444
33	4-NO ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	488
34	4-t-butil Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	499
35	3-CF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	511
36	4-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	527
37	2-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	527
38	3,4-(OMe) ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	503
39	2,4,6-Cl ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	546
40	3-Cl-5-CF ₃ -pirid-2-ilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	546
41	Ciclopentilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	451
42	Ciclohexilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	465
43	1,1-Me ₂ -propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	453
44	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	425
45	1-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	439
46	3-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	453
47	4-Cl bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	507

Comp No.	R1	Q	MB
48	4-OMe bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	503
49	2-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	439
50	2-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	453
51	etilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	411
52	propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	425
53	3-Cl-propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	459
54	butilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	439
55	4-t-butil bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	529
56	CH ₂ CF ₃	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	465
57	CH ₂ CHCl ₂	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	480
58	2-naftilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	509
59	Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	459
60	2,5-Cl ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	528
61	2-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	489
62	2-Me Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	473
63	3,4-Cl ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	528
64	3-Me Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	473
65	4-Br Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	538
66	4-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	489
67	4-piridilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	460
68	4-NO ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	504
69	5-NO ₂ -pirid-2-ilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	505
70	3-CF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	527
71	4-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	543
72	2-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	543
73	3,4-(OMe) ₂ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	519
74	2,4,6-Cl ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	562

Comp No.	R1	Q	MS
75	ciclopentilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	400
76	isopropilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	374
77	2-Me-propilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	388
78	3-Me-butilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	402
79	4-Cl bencilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	457
80	2-Me-propilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	388
81	2-Me-butilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	402
82	decilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	473
83	etilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	360
84	CH ₂ CH ₂ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	436
85	propilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	374
86	3-Cl-propilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	409
87	butilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	388
88	4-t-butil bencilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	478
89	CH ₂ CF ₃	2-Cl-4-CF ₃ Ph	414
90	2-naftilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	458
91	Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	408
92	2,3,4,5,6-F ₅ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	498
93	2,5-Cl ₂ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	477
94	2-OMe Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	438
95	2-i-Pr Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	450
96	2-Me Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	422
97	3,4-Cl ₂ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	477
98	3-Me Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	422
99	4-Br Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	487
100	4-OMe Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	438
101	4-piridilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	409

Comp No.	R1	Q	MS
102	4-t-butyl Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	464
103	3-CF ₃ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	476
104	4-i-Pr Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	450
105	4-OCF ₃ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	492
106	2-OCF ₃ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	492
107	3,4-(OMe) ₂ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	468
108	2,4,6-Cl ₃ Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	512
109	ciclohexilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	414
110	isopropilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	374
111	2-Me-propilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	388
112	4-Cl bencilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	457
113	propilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	374
114	pentilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	402
115	CH ₂ CF ₃	2-Cl-5-CF ₃ Ph	414
116	2,3,4,5,6-F ₅ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	498
117	2,5-Cl ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	477
118	2-OMe Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	438
119	2-i-Pr Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	450
120	3,4-Cl ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	477
121	3-Me Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	422
122	4-Br Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	487
123	4-OMe Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	438
124	4-piridilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	409
125	4-NO ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	453
126	4-t-butyl Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	464
127	3-CF ₃ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	476
128	4-OCF ₃ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	492

Comp No.	R1	Q	MB
129	2-OCF ₃ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	492
130	3,4-(OMe) ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	468
131	ciclohexilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	415
132	isopropilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	375
133	bencilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	423
134	4-Cl bencilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	458
135	2-Me-butilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	403
136	etilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	361
137	propilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	375
138	pentilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	403
139	hexilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	417
140	CH ₂ CF ₃	2,4,6-Cl ₃ Ph	415
141	CH ₂ CHCl ₂	2,4,6-Cl ₃ Ph	430
142	2-naftilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	459
143	2-OMe Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	439
144	2-iPr Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	451
145	3,4-Cl ₂ Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	478
146	4-Br Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	488
147	4-OMe Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	439
148	4-OCF ₃ Ph	2,4,6-Cl ₃ Ph	493
149	isopropilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	420
150	3-Me-butilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	448
151	4-Cl bencilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	502
152	2-Me-butilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	448
153	etilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	406
154	CH ₂ CH ₂ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	482
155	propilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	420

Comp No.	R1	Q	MS
156	3-Cl-propilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	454
157	CH ₂ CF ₃	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	460
158	2-naftilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	504
159	Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	454
160	2,5-Cl ₂ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	523
161	2-iPr Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	496
162	2-Me Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	468
163	3,4-Cl ₂ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	523
164	3-Me Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	468
165	4-Br Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	533
166	4-OMe Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	484
167	4-t-butil Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	510
168	4-OCF ₃ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	538
169	2,4,6-Cl ₃ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	557
170	ciclopentilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	446
171	ciclohexilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	460
172	1,1-Me ₂ -propilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	448
173	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	420
174	1-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	434
175	3-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	448
176	4-Cl bencilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	502
177	4-OMe bencilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	498
178	2-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	448
179	etilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	406
180	propilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	420
181	butilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	434
182	hexilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	462

Comp No.	R1	Q	MS
183	CH ₂ CF ₃	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	460
184	CH ₂ CHCl ₂	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	475

Ejemplo 2

Una solución de 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-metiltiometilpirazol (1,0 g) en metanol se enfrió a 0°C, y se trató luego con un catalizador de ácido sulfúrico/isopropanol (1 ml), seguido por peróxido de hidrógeno (0,31 g de 30% peso/peso). La mezcla se agitó durante una noche, se extinguió con agua, se recogió el sólido y se lavó con metil-t-butil-éter para dar 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-metilsulfinilmetilpirazol (Compuesto 185, 0,63 g), MS 396. De manera análoga se preparó 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-metilamino-4-metilsulfinilmetilpirazol (Compuesto 268). Los compuestos siguientes de fórmula (I), que se muestran en la Tabla 2, en la que R² es amino y n es 1 se prepararon de manera similar, pero reemplazando el metanol con ácido trifluoroacético y sin el catalizador de ácido sulfúrico/isopropanol, y se purificaron por cromatografía en gel de sílice utilizando un gradiente de heptano/acetato de etilo/metanol.

125
123

Tabla 2

Comp No.	R1	Q	MS
186	ciclopentilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	451
187	ciclohexilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	465
188	1,1-Me ₂ -propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	453
189	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	425
190	1-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	439
191	bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	473
192	3-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	453
193	4-OMe bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	503
194	2-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	439
195	2-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	453
196	etilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	411
197	propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	425
198	hexilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	467
199	4-t-Bu bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	529
200	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	441
201	1-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	455
202	bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	489
203	4-OMe bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	519
204	2-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	455
205	2-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	469
206	etilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	427
207	propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	441
208	ciclopentilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	416
209	4-Cl bencilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	473
210	propilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	390
211	4-Me bencilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	452

Comp No.	R1	Q	MS
212	4-t-Bu bencilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	494
213	bencilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	438
214	decilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	489
215	4-Me bencilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	452
216	2-OMe Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	454
217	3,4-Cl ₂ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	(a)
218	4-OCF ₃ Ph	2-Cl-5-CF ₃ Ph	(a)
219	3-Me-butilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	419
220	etilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	377
221	butilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	405
222	4-t-Bu bencilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	495
223	isopropilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	436
224	propilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	436
225	ciclohexilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	476
226	1,1-dimetilpropilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	464
227	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	436
228	2-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	450
229	decilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	534
230	propilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	436
231	butilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	450

Nota: (a) = no observado.

Procediendo de manera similar, se prepararon también los compuestos siguientes de fórmula (I), que se muestran en la Tabla 2, en la cual R² es amino y n es 2.

Tabla 3

Comp No.	R1	Q	MS
232	metilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	413
233	isopropilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	441
234	bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	(a)
235	etilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	427
236	propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	441
237	3-Cl-propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	475
238	butilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	455
239	hexilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	483
240	Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	475
241	4-OMe Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	505
242	4-tBu Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	531
243	3-CF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	543
244	4-iPr Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	517
245	4-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	559
246	2-OCF ₃ Ph	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	559
247	ciclopentilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	483
248	bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	505
249	4-Cl bencilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	539
250	2-Me-propilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	471
251	2-Me-butilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	485
252	decilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	555
253	hexilo	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	499
254	Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	491
255	2-iPr Ph	2,6-Cl ₂ -4-OCF ₃ Ph	533
256	3-Me-butilo	2-Cl-4-CF ₃ Ph	434
257	4-t-Bu Ph	2-Cl-4-CF ₃ Ph	496

Comp No.	R1	Q	MS
258	isopropilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	406
259	4-Cl bencilo	2-Cl-5-CF ₃ Ph	489
260	isopropilo	2,4,6-Cl ₃ Ph	407
261	4-iPr Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	528
262	2-OCF ₃ Ph	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	570
263	4-Cl bencilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	498
264	propilo	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	416
265	propilo	2-Br-4,6-Cl ₂ Ph	452
266	CH ₂ CHCl ₂	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ Ph	(a)
267	4-Cl bencilo	2,6-Cl ₂ -4-Br Ph	534

Nota: (a) = no observado.

Ejemplo 3

Se añadió fraccionadamente borohidruro de sodio (420 mg) a una solución de 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-etoxicarbonilamino-4-metiltiometilpirazol (854 mg) en metanol. La mezcla se evaporó, se diluyó con diclorometano y agua, y la fase orgánica se secó (sulfato de magnesio) y se evaporó para dar 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-metilamino-4-metiltio-metilpirazol.

Ejemplo 4

Una solución de 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-4-metiltiometilpirazol (801 mg) en ortoformiato de trietilo se calentó a 80°C, se añadió ácido clorhídrico concentrado (2 gotas), y la mezcla se calentó hasta que alcanzó un pH de 6. La evaporación dio luego 1-(2,6-dicloro-4-trifluorometilfenil)-3-ciano-5-

etoximetilenoamino-4-metiltiometilpirazol (Compuesto 269, 875 mg).

La expresión "compuesto de la invención", tal como se utiliza en lo sucesivo, abarca un 4-tiometilpirazol de
5 fórmula (I) como se define anteriormente y una de sus sales aceptables como plaguicida.

Un aspecto de la presente invención como se define anteriormente es un método para la represión de plagas en un lugar. El lugar incluye, por ejemplo, la plaga propiamente dicha, el sitio (planta, campo, bosque, huerto, corriente de agua, suelo, producto vegetal, o análogos) en
10 el que la plaga reside o se alimenta, o un sitio susceptible de infestación futura por la plaga. El compuesto de la invención puede aplicarse por consiguiente directamente a la plaga, al sitio en el que la plaga reside o se
15 alimenta, o al sitio susceptible de infestación futura por la plaga.

Como es evidente por los usos plaguicidas que anteceden, la presente invención proporciona compuestos activos como plaguicidas y métodos de utilización de dichos
20 compuestos para la represión de diversas especies de plagas, que incluyen: artrópodos, especialmente insectos o ácaros, o nematodos de las plantas. El compuesto de la invención puede emplearse así pues ventajosamente en usos
25 prácticos, por ejemplo, en cosechas de agricultura u horticultura, en silvicultura, en medicina veterinaria o administración de ganado, o en la salud pública.

Los compuestos de la invención pueden utilizarse por ejemplo en las aplicaciones siguientes y sobre las plagas
30 siguientes:

Para la represión de insectos del suelo, tales como la oruga de las raíces del maíz, termitas (especialmente

para la protección de estructuras), cresas de las raíces, elatéricos, gorgojos de las raíces, perforadores de los tallos, agrotis, pulgones de las raíces, o larvas en forma de oruga gruesa. Aquéllos pueden utilizarse también
5 para proporcionar actividad contra nematodos patógenos de las plantas, tales como nematodos de los nudos de las raíces, nematodos de los quistes, nematodos daga, nematodos de las lesiones, o nematodos de los tallos o los bulbos, o contra los ácaros. Para la represión de plagas del
10 suelo, por ejemplo la oruga de las raíces del maíz, los compuestos se aplican ventajosamente al suelo o se incorporan en una tasa eficaz al suelo en el cual están plantadas o van a plantarse las cosechas, o a las semillas o raíces de las plantas en crecimiento.

15 En el área de la salud pública, los compuestos son especialmente útiles en la represión de muchos insectos, especialmente moscas de la suciedad, u otras plagas de Dípteros, tales como moscas comunes, moscas de los establos, moscas soldado, moscas de los cuernos, moscas de
20 los venados, tábanos, jejenes comunes, jejenes picadores, moscas negras, o mosquitos.

En la protección de productos almacenados, por ejemplo cereales, con inclusión de grano o harina, cacahuetes, piensos para animales, madera de construcción o
25 enseres del hogar, v.g. alfombras y productos textiles, los compuestos de la invención son útiles contra el ataque por los artrópodos, más especialmente los escarabajos, con inclusión de gorgojos, polillas o ácaros, por ejemplo *Ephestia* spp. (polillas de la harina), *Anthrenus*
30 spp. (escarabajos de las alfombras), *Tribolium* spp. (escarabajos de la harina), *Sitophilus* spp. (gorgojos de los granos) o *Acarus* spp. (ácaros).

En la represión de cucharachas, hormigas o termitas o plagas de artrópodos similares en locales domésticos o industriales infestados, o en la represión de larvas de mosquito en corrientes de agua, pozos, depósitos u otras
5 aguas fluyentes o en reposo.

Para el tratamiento de cimentaciones, estructuras o suelo en la prevención del ataque de la construcción por las termitas, por ejemplo, *Reticulitermes* spp., *Heterotermes* spp., *Coptotermes* spp..

10 En agricultura contra adultos, larvas y huevos de Lepidópteros (mariposas y polillas), v.g. *Heliothis* spp. tales como *Heliothis virescens* (oruga de los brotes del tabaco), *Heliothis armigera* y *Heliothis zea*. Contra adul-
tos y larvas de Coleópteros (escarabajos) v.g. *Anthonomus*
15 spp., v.g. *grandis* (gorgojo de las cápsulas del algodón), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la patata de Co-
lorado), *Diabrotica* spp. (orugas de las raíces del maíz).
Contra Heterópteros (Hemípteros y Homópteros) v.g. *Psylla*
spp., *Bemisia* spp., *Trialeurodes* spp. *Aphis* spp., *Myzus*
20 spp., *Megoura viciae*, *Phylloxera* spp., *Nephotettix* spp.,
(saltones de las hojas del arroz), *Nilaparvata* spp..

Contra Dípteros, v.g. *Musca* spp.. Contra Tisanópte-
ros tales como *Thrips tabaci*.

Contra Ortópteros tales como *Locusta* y *Schistocerca*
25 spp., (langostas y grillos) v.g. *Gryllus* spp., y *Acheta*
spp., por ejemplo *Blatta orientalis*, *Periplaneta america-*
na, *Blatella germanica*, *Locusta migratoria migratorioi-*
des, y *Schistocerca gregaria*. Contra Colémbolos, v.g.
Periplaneta spp. y *Blatella* spp. (cucarachas).

30 Contra artrópodos de importancia agrícola tales como
Acari (ácaros), v.g. *Tetranychus* spp., y *Panonychus* spp..

Contra nematodos que atacan plantas o árboles de importancia en agricultura, silvicultura u horticultura, sea directamente o por propagación de enfermedades bacterianas, víricas, micoplásmicas o fúngicas de las plantas.

- 5 Por ejemplo, nematodos de los nudos de las raíces tales como *Meloidogyne* spp. (v.g. *M. incognita*).

- En el campo de la medicina veterinaria o la cría de ganado o en el mantenimiento de la salud pública contra artrópodos que son parásitos internos o externos de los vertebrados, en particular de los vertebrados de sangre caliente, por ejemplo animales domésticos, v.g. ganado vacuno, ovejas, cabras, equinos, cerdos, aves de corral, perros o gatos, por ejemplo Acarina, con inclusión de garrapatas (v.g. *Ixodes* spp., *Boophilus* spp., v.g. *Boophilus microplus*, *Rhipicephalus* spp., v.g. *Rhipicephalus appendiculatus*, *Ornithodoros* spp. (v.g. *Ornithodoros moubata*) y ácaros (v.g. *Damalinia* spp.); Dípteros (v.g. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Musca* spp., *Hypoderma* spp.); Hemípteros; Dictiópteros (v.g. *Periplaneta* spp., *Blatella* spp.); Himenópteros; por ejemplo contra infecciones del tracto gastro-intestinal causadas por gusanos nematodos parásitos, por ejemplo miembros de la familia *Trichostongylidae*.

- En el uso práctico de los compuestos de fórmula (I) o composiciones descritas más adelante en esta memoria para la represión de plagas, como artrópodos, especialmente insectos o ácaros, o plagas de nematodos de las plantas, un método, por ejemplo, comprende aplicar a las plantas o al medio en el que crecen las mismas una cantidad eficaz de un compuesto de la invención. Para dicho método, el compuesto activo se aplica generalmente al lugar en el que debe reprimirse la infestación de artrópo-

dos o nematodos a una tasa eficaz comprendida en el intervalo de aproximadamente 2 g a aproximadamente 5 kg del compuesto activo por hectárea de lugar tratado. En condiciones ideales, dependiendo de la plaga a reprimir, una
5 tasa inferior puede ofrecer protección adecuada. Por el contrario, condiciones climáticas adversas, la resistencia de la plaga u otros factores pueden requerir que el ingrediente activo se utilice a tasas mayores. La tasa óptima depende usualmente de diversos factores, por ejemplo el tipo de plaga a reprimir, el tipo o la etapa de
10 crecimiento de la planta infestada, la separación de los surcos o incluso el método de aplicación. Preferiblemente, un intervalo de tasa eficaz del compuesto activo es de aproximadamente 10 g/ha a aproximadamente 400 g/ha, de modo más preferible desde aproximadamente 50 g/ha a aproximadamente 200 g/ha.
15

Cuando una plaga es transportada por el suelo, el compuesto activo, generalmente en una composición formulada, se distribuye uniformemente en toda el área a tratar (es decir, por ejemplo, esparcido a voleo o mediante
20 tratamiento en bandas) de cualquier manera conveniente y se aplica a tasas de aproximadamente 10 g/ha a aproximadamente 400 g ia/ha, de manera preferible desde aproximadamente 50 g/ha a aproximadamente 200 g ia/ha. Cuando se aplica como baño de las raíces a plantas jóvenes o irrigación por goteo a las plantas, la solución o suspensión líquida contiene desde aproximadamente 0,075 a aproximadamente 1000 mg ia/l, de manera preferible desde aproximadamente 25 a aproximadamente 200 mg ia/l. La aplicación
25 puede hacerse, si se desea, al campo o área de crecimiento de la cosecha generalmente o en estrecha proximidad a la semilla o planta que debe protegerse contra el ataque.
30

El componente activo puede pasar por lavado al suelo mediante pulverización con agua sobre el área o puede dejarse expuesto a la acción natural del agua de lluvia. Durante la aplicación o después de la misma, el compuesto
5 formulado puede, en caso deseado, distribuirse mecánicamente en el suelo, por ejemplo mediante arado, escarificación, o uso de cadenas de arrastre. La aplicación puede hacerse antes de la plantación, durante la plantación, después de la plantación pero antes que haya tenido lugar
10 el brote, o después del brote.

De acuerdo con ello, en un aspecto adicional de la invención se proporciona una semilla, tratada o recubierta con un compuesto de la fórmula (I) o una composición como se describe más adelante en esta memoria.

15 El compuesto de la invención y los métodos de represión de plagas con el mismo son particularmente valiosos en la protección de cosechas de campo, forraje, plantación, invernadero, huerto o viñedo, de plantas ornamentales, o de árboles de plantación o bosque, por ejemplo:
20 cereales (tales como trigo o arroz), algodón, hortalizas (tales como pimientos), cosechas de campo (tales como remolacha azucarera, soja o colza oleaginosa), pastizales o cosechas de forraje (tales como maíz o sorgo), huertos o arboledas (tales como de frutos de hueso o pepita o cí-
25 tricos), plantas ornamentales, flores u hortalizas o arbustos bajo vidrio o en jardines o parques, o árboles de bosque (tanto de hoja caduca como perenne) en bosques, plantaciones o viveros.

Los compuestos son valiosos también en la protección
30 de la madera de construcción (en pie, cortada, transformada, almacenada o estructural) contra el ataque, por ejemplo, por moscas-sierra o escarabajos o termitas.

Aquéllos tienen aplicaciones en la protección de productos almacenados tales como granos, frutos, nueces, especias o tabaco, sea enteros, molidos o elaborados en productos, contra el ataque de polillas, escarabajos, ácaros o gorgojos de los granos. Se protegen también productos animales almacenados tales como pieles, pelo, lana o plumas en forma natural o transformada (v.g. como alfombras o productos textiles) contra el ataque de polillas o escarabajos así como carne, pescado o granos almacenados contra el ataque de escarabajos, ácaros o moscas.

Adicionalmente, el compuesto de la invención y los métodos de utilización del mismo son particularmente valiosos en la represión de artrópodos o gusanos parásitos que son dañinos para, o que propagan o actúan como vectores de enfermedades de los animales domésticos, por ejemplo las mencionadas anteriormente en esta memoria, y más especialmente en la represión de garrapatas, ácaros, piojos, pulgas, jejenes, o moscas picadoras, de la porquería o de la miasis. Los compuestos de la invención son particularmente útiles en la represión de artrópodos o gusanos parásitos que están presentes en el interior del cuerpo de los animales domésticos huésped o que se alimentan en el interior de la piel o sobre la misma o succionan la sangre del animal, para cuyo propósito aquéllos pueden administrarse por vías oral, parenteral, percutánea o tópica.

De acuerdo con ello, en un aspecto adicional de la invención se proporciona el uso de un compuesto de la fórmula (I) o una composición descrita más adelante en esta memoria para preparar una medicina veterinaria.

Las composiciones descritas más adelante en esta memoria para aplicación a cosechas en crecimiento o lugares de crecimiento de cosechas o como acondicionamiento de semillas pueden emplearse por regla general alternativa-

5 mente en la protección de productos almacenados, enseres del hogar, bienes o áreas del ambiente general. Medios adecuados de aplicación de los compuestos de la invención incluyen: a cosechas en crecimiento como pulverizaciones foliares (por ejemplo como pulverización en el surco),

10 polvos finos, gránulos, nebulizaciones o espumas, o también en forma de suspensiones de composiciones finamente divididas o encapsuladas como tratamientos del suelo o de las raíces mediante inundaciones con líquido, polvos finos, gránulos, tratamientos de fumigación o espumas; a

15 las semillas o cosechas por aplicación en forma de acondicionamiento de semillas por medio de suspensiones líquidas o polvos finos;

a animales infestados por o expuestos a infestación por artrópodos o gusanos parásitos, por aplicación parente-

20 ral, oral o tópica de composiciones en las cuales el ingrediente activo exhibe una acción inmediata y/o prolongada durante un periodo de tiempo contra los artrópodos o gusanos parásitos, por ejemplo por incorporación en la alimentación o formulaciones farmacéuticas adecuadas que pueden ingerirse por vía oral, cebos comestibles,

25 lamaderos de sal, suplementos de la dieta, formulaciones de lavado por vertido sobre la piel, pulverizaciones, baños, inmersiones, duchas, chorros, polvos finos, grasas, champúes, cremas, untos de cera o sistemas de auto-

30 tratamiento del ganado;

al ambiente en general o a lugares específicos en los que las plagas pueden esconderse, con inclusión de productos

almacenados, madera de construcción, enseres del hogar, o locales domésticos o industriales, en forma de pulverizaciones, nebulizaciones, polvos finos, fumigaciones, untos de cera, barnices, gránulos o cebos, o en alimentaciones
5 por goteo a corrientes de agua, pozos, depósitos y otras aguas fluyentes o en reposo.

De acuerdo con una característica adicional de la presente invención, se proporciona una composición plaguicida que comprende uno o más compuestos de la invención como se ha definido anteriormente, en asociación
10 con, y de manera preferible dispersados homogéneamente en uno o más diluyentes o vehículos y/o agentes tensioactivos compatibles y aceptables en agricultura [es decir, diluyentes o vehículos y/o agentes tensioactivos del tipo
15 aceptado generalmente en la técnica como adecuado para uso en composiciones herbicidas y que son compatibles con los compuestos de la invención], y el uso de los mismos para la represión de plagas.

En la práctica, los compuestos de la invención forman en la mayoría de los casos parte de composiciones.
20 Estas composiciones pueden emplearse para reprimir artrópodos, especialmente insectos, o nematodos o ácaros de las plantas. Las composiciones pueden ser de cualquier tipo conocido en la técnica, adecuado para aplicación a
25 la plaga deseada en cualesquiera locales o áreas interiores o exteriores. Estas composiciones contienen al menos un compuesto de la invención como el ingrediente activo en combinación o asociación con uno o más componentes compatibles adicionales que son, por ejemplo, vehículos o
30 diluyentes sólidos o líquidos, adyuvantes, agentes tensioactivos, o análogos apropiados para el uso propuesto y que son aceptables en agricultura o medicina. Estas com-

posiciones, que se pueden preparar de cualquier manera conocida en la técnica, forman asimismo parte de esta invención.

Estas composiciones pueden contener también otras
5 clases de ingredientes tales como coloides protectores, adhesivos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes penetrantes, aceites para pulverización (especialmente para uso acaricida), estabilizadores, agentes conservantes (especialmente conservantes contra el moho), agentes se-
10 cuestrantes, o análogos, así como otros ingredientes activos conocidos con propiedades plaguicidas (particularmente insecticidas, acaricidas, nematocidas, o fungicidas) o con propiedades reguladoras del crecimiento de las plantas. De un modo más general, los compuestos
15 empleados en la invención pueden combinarse con la totalidad de los aditivos sólidos o líquidos correspondientes a las técnicas de formulación usuales.

Ejemplos de otros compuestos activos como plaguicidas que pueden incluirse en, o utilizarse en
20 asociación con las composiciones de la presente invención son: acefato, clorpirifós, demeton-S-metilo, disulfotón, etoprofós, fenitrotión, fenamifós, fonofós, isazofós, isofenfós, malatión, monocrotofós, paratión, forato, fosadona, pirimifós-metilo, terbufós, triazofós,
25 ciflutrín, cipermetrín, deltametrín, fenpropatrín, fenvalerato, permetrín, teflutrín, aldícarb, carbosulfán, metomil, oxamil, pirimicarb, bendiocarb, teflubenzurón, dicofol, endosulfán, lindano, benzoximato, cartap, cihexatín, tetradifón, avermectinas, ivermectinas, mil-
30 bemicinas, tiofanato, triclorfón, diclorvós, diaveridina o dimetriadazol.

Las composiciones, adecuadas para aplicaciones en agricultura, horticultura, o análogas incluyen formulaciones adecuadas para uso, por ejemplo, en forma de pulverizaciones, polvos finos, gránulos, nebulizaciones, espumas, emulsiones, o análogas.

Las dosis de utilización eficaces de los compuestos empleados en la invención pueden variar dentro de límites amplios, dependiendo particularmente de la naturaleza de la plaga a eliminar o el grado de infestación, por ejemplo, de las cosechas con estas plagas. Generalmente, las composiciones de acuerdo con la invención contienen de manera habitual aproximadamente 0,05 a aproximadamente 95% (en peso) de uno o más ingredientes activos de acuerdo con la invención, aproximadamente 1 a aproximadamente 95% de uno o más vehículos sólidos o líquidos y, de manera opcional, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50% de uno o más componentes compatibles adicionales, tales como agentes tensioactivos o análogos.

En la presente exposición, el término "vehículo" designa un ingrediente orgánico o inorgánico, natural o sintético, con el cual se combina el ingrediente activo para facilitar su aplicación, por ejemplo a la planta, a las semillas o al suelo. Este vehículo es por consiguiente generalmente inerte y tiene que ser aceptable (por ejemplo, agronómicamente aceptable, en particular para la planta tratada).

El vehículo puede ser un sólido, por ejemplo arcillas, silicatos naturales o sintéticos, sílice, resinas, ceras, fertilizantes sólidos (por ejemplo sales amónicas), minerales naturales molidos, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, attapulgita, montmorillonita, bentonita o tierra de diatomeas, o minerales sinté-

5 ticos molidos, tales como sílice, alúmina, o silicatos, especialmente silicatos de aluminio o magnesio. Como vehículos sólidos para gránulos son adecuados los siguientes: rocas naturales trituradas o fragmentadas tales como calcita, mármol, pómez, sepiolita y dolomita; gránulos sintéticos de harinas inorgánicas u orgánicas; gránulos de material orgánico tal como serrín, cáscaras de coco, carozos de maíz, vainas de maíz o tallos de tabaco; diatomita, fosfato tricálcico, corcho pulverizado, o negro de carbono absorbente; polímeros solubles en agua, resinas, ceras; o fertilizantes sólidos. Dichas composiciones sólidas pueden, en caso deseado, contener uno o más agentes humectantes, dispersantes, emulsificadores o colorantes compatibles que, en caso de ser sólidos, pueden servir también como diluyente.

20 El vehículo puede ser también líquido, por ejemplo: agua; alcoholes, particularmente butanol o glicol, así como sus éteres o ésteres, particularmente acetato de metilglicol; cetonas, particularmente acetona, ciclohexanona, metiletil-cetona, metilisobutil-cetona, o isoforona; fracciones de petróleo tales como hidrocarburos parafínicos o aromáticos, particularmente xilenos, o alquilnaftalenos; aceites minerales o vegetales; hidrocarburos alifáticos clorados, particularmente tricloroetano o cloruro de metileno; hidrocarburos aromáticos clorados, particularmente clorobencenos; disolventes solubles en agua o fuertemente polares tales como dimetilformamida, dimetil-sulfóxido, o N-metilpirrolidona; gases licuados; o análogos, o una mezcla de los mismos.

30 El agente tensioactivo puede ser un agente emulsificante, agente dispersante o agente humectante del tipo iónico o no iónico o una mezcla de tales agentes ten-

sioactivos. Entre éstos se encuentran, v.g., sales de ácidos poliacrílicos, sales de ácidos lignosulfónicos, sales de ácidos fenolsulfónicos o naftalenosulfónicos, policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos
5 o ácidos grasos o ésteres grasos o aminas grasas, fenoles sustituidos (particularmente alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres de ácidos sulfosuccínicos, derivados de la taurina (particularmente alquiltauratos), ésteres fosfóricos de alcoholes o de policondensados de
10 óxido de etileno con fenoles, ésteres de ácidos grasos con polioles, o derivados funcionales de sulfato, sulfonato o fosfato de los compuestos anteriores. La presencia de al menos un agente tensioactivo es generalmente esencial cuando el ingrediente activo y/o el vehículo inerte
15 son sólo ligeramente solubles en agua o no son solubles en agua y el agente vehículo de la composición para aplicación es agua.

Las composiciones de la invención pueden contener adicionalmente otros aditivos tales como adhesivos o colorantes. Adhesivos tales como carboximetilcelulosa o polímeros naturales o sintéticos en forma de polvos,
20 gránulos o látex, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico) o poli(acetato de vinilo), fosfolípidos naturales, tales como cefalinas o lecitinas, o fosfolípidos sintéticos pueden utilizarse en las formulaciones. Es posible utilizar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo: óxidos de hierro, óxidos de titanio o Azul de Prusia; colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, colorantes azoicos o colorantes de ftalocianinas metálicas; o nutrientes traza tales como sales
25 de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno o cinc.

Para su aplicación en agricultura, los compuestos de la invención se encuentran por tanto generalmente en la forma de composiciones, que se encuentran en diversas formas sólidas o líquidas. Formas sólidas de composiciones que pueden utilizarse son polvos para espolvoreo (con un contenido del compuesto de la invención que alcanza hasta 80%), polvos o gránulos humectables (con inclusión de gránulos dispersables en agua), particularmente los obtenidos por extrusión, compactación, impregnación de un vehículo granular, o granulación a partir de un polvo (estando comprendido el contenido del compuesto de la invención, en estos polvos o gránulos humectables, entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 80%). Composiciones homogéneas o heterogéneas sólidas que contienen uno o más compuestos de la invención, por ejemplo gránulos, pelets, briquetas o cápsulas, pueden utilizarse para tratar agua en reposo o fluyente durante cierto periodo de tiempo. Un efecto similar puede conseguirse utilizando alimentaciones por goteo o intermitentes de concentrados dispersables en agua como se describe en esta memoria. Las composiciones líquidas, por ejemplo, incluyen soluciones o suspensiones acuosas o no acuosas (tales como concentrados emulsionables, emulsiones, productos fluidificables, dispersiones, o soluciones) o aerosoles. Las composiciones líquidas incluyen también, en particular, concentrados emulsionables, dispersiones, emulsiones, productos fluidificables, aerosoles, polvos humectables (o polvo para pulverización), productos fluidificables secos o pastas como formas de composiciones que son líquidas o están destinadas a formar composiciones líquidas cuando se aplican, por ejemplo como pulverizaciones acuosas (con inclusión de volumen bajo y ultra-bajo) o como

nebulizaciones o aerosoles. Las composiciones líquidas, por ejemplo, en forma de concentrados emulsificables o solubles comprenden en la mayoría de los casos aproximadamente 5 a aproximadamente 80% en peso del ingrediente activo, mientras que las emulsiones o soluciones que están listas para su aplicación contienen, en su caso, aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20% del ingrediente activo. Además del disolvente, los concentrados emulsificables o solubles pueden contener, en caso requerido, aproximadamente 2 a aproximadamente 50% de aditivos adecuados, tales como estabilizadores, agentes tensioactivos, agentes penetrantes, inhibidores de corrosión, colorantes o adhesivos. Emulsiones de cualquier concentración requerida, que son particularmente adecuadas para aplicación, por ejemplo, a las plantas, pueden obtenerse a partir de estos concentrados por dilución con agua. Estas composiciones están incluidas dentro del alcance de las composiciones que pueden emplearse en la presente invención. Las emulsiones pueden ser del tipo de agua en aceite o de aceite en agua, y pueden tener una consistencia espesa.

Las composiciones líquidas de esta invención pueden utilizarse, además de las aplicaciones de uso normal en agricultura, por ejemplo para tratar sustratos o sitios infestados o susceptibles de infestación por artrópodos (u otras plagas reprimidas por los compuestos de esta invención) con inclusión de locales, áreas de almacenamiento o procesamiento exteriores o interiores, depósitos o equipo o agua en reposo o fluyente.

Todas estas dispersiones o emulsiones acuosas o mezclas de pulverización pueden aplicarse, por ejemplo, a las cosechas por cualquier medio adecuado, principalmente

por pulverización, a tasas que son por lo general del orden de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.200 litros de mezcla de pulverización por hectárea, pero pueden ser mayores o menores (v.g. volumen bajo o ultra-bajo) dependiendo de la necesidad o la técnica de aplicación. El compuesto o las composiciones de acuerdo con la invención se aplican convenientemente a la vegetación, y en particular a las raíces u hojas que tienen plagas que deben eliminarse. Otro método de aplicación de los compuestos o composiciones de acuerdo con la invención es por irrigación con el producto químico, es decir, la adición de una formulación que contiene el ingrediente activo al agua de riego. Esta irrigación puede ser irrigación por aspersión para plaguicidas foliares o puede ser irrigación de suelo o irrigación subterránea para el suelo o para plaguicidas sistémicos.

Las suspensiones concentradas, que pueden aplicarse por pulverización, se preparan de tal manera que se obtenga un producto fluido estable que no se sedimenta (molienda fina) y contienen de manera habitual desde aproximadamente 10 a aproximadamente 75% en peso de ingrediente activo, desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30% de agentes tensioactivos, desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% de agentes tixotrópicos, desde aproximadamente 0 a aproximadamente 30% de aditivos adecuados, tales como agentes anti-espumantes, inhibidores de corrosión, estabilizadores, agentes penetrantes, adhesivos y, como vehículo, agua o un líquido orgánico en el cual el ingrediente activo es escasamente soluble o insoluble. Pueden disolverse en el vehículo ciertos sólidos orgánicos o sales inorgánicas para ayudar a evitar la sedimentación, o como anticongelantes para el agua.

Los polvos humectables (o polvos para pulverización) se preparan usualmente de tal manera que contienen desde aproximadamente 10 a aproximadamente 80% en peso de ingrediente activo, desde aproximadamente 20 a aproximadamente 90% de un vehículo sólido, desde aproximadamente 0 a aproximadamente 5% de un agente humectante, desde aproximadamente 3 a aproximadamente 10% de un agente dispersante y, en caso necesario, desde aproximadamente 0 a aproximadamente 80% de uno o más estabilizadores y/u otros aditivos, tales como agentes penetrantes, adhesivos, agentes anti-apelmazantes, colorantes, o análogos. Para obtener estos polvos humectables, el ingrediente activo se mezcla concienzudamente en un mezclador adecuado con sustancias adicionales que pueden estar impregnadas sobre la carga porosa y se muele utilizando un molino u otro triturador adecuado. Esto produce polvos humectables, cuyas humectabilidad y susceptibilidad de suspensión son ventajosas. Dichos polvos pueden suspenderse en agua para dar cualquier concentración deseada, y esta suspensión puede emplearse de modo muy ventajoso en particular para aplicación al follaje de las plantas. Los "gránulos dispersables en agua (WG)" (gránulos que son fácilmente dispersables en agua) tienen composiciones que están sustancialmente próximas a la de los polvos humectables. Aquéllos se pueden preparar por granulación de formulaciones descritas para los polvos humectables, sea por vía húmeda (puesta en contacto del ingrediente activo finamente dividido con la carga inerte y una pequeña cantidad de agua, v.g. 1 a 20% en peso, o con una solución acuosa de un agente dispersante o ligante, seguido por secado y tamizado), o por vía seca (compactación seguida por molienda y tamizado).

Las tasas y concentraciones de las composiciones formuladas pueden variar de acuerdo con el método de aplicación o la naturaleza de las composiciones o el uso de las mismas. Hablando en términos generales, las composiciones para aplicación a la represión de plagas de artrópodos o nematodos de las plantas contienen de manera habitual desde aproximadamente 0,00001% a aproximadamente 95%, de un modo más particular desde aproximadamente 0,0005% a aproximadamente 50% en peso de uno o más compuestos de la invención, o de ingredientes activos totales (es decir, los compuestos de la invención, junto con: otras sustancias tóxicas para los artrópodos o nematodos de las plantas, agentes sinérgicos, elementos traza o estabilizadores). Las composiciones reales empleadas y su tasa de aplicación se seleccionarán de tal manera que se alcancen el o los efectos deseados por el agricultor, el productor de ganado, el especialista médico o veterinario, el operario que tiene a su cargo la represión de las plagas u otra persona experta en la técnica.

Las composiciones sólidas o líquidas para aplicación tópica a los animales, la madera de construcción, los productos almacenados o los enseres del hogar contienen por lo general desde aproximadamente 0,00005% a aproximadamente 90%, de modo más particular desde aproximadamente 0,001% a aproximadamente 10%, en peso de uno o más compuestos de la invención. Para administración a animales por vías oral o parenteral, con inclusión de la vía percutánea, de composiciones sólidas o líquidas, éstas contienen de manera habitual desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 90% en peso de uno o más compuestos de la invención. Los piensos medicados contienen por lo general desde aproximadamente 0,001% a aproximadamente 3% en

peso de uno o más compuestos de la invención. Los concentrados o suplementos para mezcla con piensos contienen por lo general desde aproximadamente 5% a aproximadamente 90%, de manera preferible desde aproximadamente 5% a aproximadamente 50%, en peso de uno o más compuestos de la invención. Los lamederos de sales minerales contienen por lo general desde aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de uno o más compuestos de fórmula (I) o sus sales farmacéuticamente aceptables como plaguicidas.

Los polvos finos o las composiciones líquidas para aplicación al ganado, las mercancías, locales o áreas exteriores pueden contener desde aproximadamente 0,0001% a aproximadamente 15%, de modo más especial desde aproximadamente 0,005% a aproximadamente 2,0%, en peso, de uno o más compuestos de la invención. Concentraciones adecuadas en las aguas tratadas están comprendidas entre aproximadamente 0,0001 ppm y aproximadamente 20 ppm, de un modo más particular aproximadamente 0,001 ppm a aproximadamente 5,0 ppm, de uno o más compuestos de la invención, y pueden utilizarse terapéuticamente en piscicultura con tiempos de exposición apropiados. Los cebos comestibles pueden contener desde aproximadamente 0,01% a aproximadamente 5%, de modo preferible desde aproximadamente 0,01% a aproximadamente 1,0%, en peso, de uno o más compuestos de la invención.

Cuando se administran a vertebrados por vía parenteral, oral o por medios percutáneos o de otro tipo, la dosificación de los compuestos de la invención dependerá de la especie, edad, o estado de salud del vertebrado y de la naturaleza y el grado de su infestación real o potencial por plagas de artrópodos o gusanos parásitos. Una

dosis simple de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 mg, de manera preferible aproximadamente 2,0 a aproximadamente 20,0 mg por kg de peso corporal del animal, o dosis de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20,0 mg, de manera preferible aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0 mg, por kg de peso corporal del animal y por día, para medicación prolongada, son adecuadas generalmente en caso de administración oral o parenteral. Mediante el uso de formulaciones o dispositivos de liberación prolongada, las dosis diarias requeridas a lo largo de un periodo de meses pueden combinarse y administrarse a los animales en una sola ocasión.

Los EJEMPLOS 2A-2M de composición siguientes ilustran composiciones para uso contra artrópodos, especialmente ácaros o insectos, o nematodos de las plantas, que comprenden, como ingrediente activo, compuestos de la invención, tales como los descritos en los ejemplos preparativos. Las composiciones descritas en los EJEMPLOS 2A-2M pueden diluirse cada una para dar una composición susceptible de pulverización a concentraciones adecuadas para uso en el campo. Las descripciones químicas genéricas de los ingredientes (para las cuales la totalidad de los porcentajes siguientes se expresan en tanto por ciento en peso), utilizadas en los EJEMPLOS 2A-2M de composición ilustrados a continuación, son como sigue:

Nombre comercial	Descripción química
Ethylan BCP	Condensado nonilfenol-óxido de etileno
Soprophor BSU	Condensado triestirilfenol-óxido de etileno
Arylan CA	Solución al 70% peso/volumen de dodecylbencenosulfonato de calcio
Solvesso 150	Disolvente aromático ligero C ₁₀

Arylan S	Dodecilbencenosulfonato de sodio
Darvan NO ₂	Lignosulfonato de sodio
Celite PF	Vehículo de silicato de magnesio sintético
Sopropon T36	Sales de sodio de ácidos policarboxílicos
Rhodigel 23	Polisacárido de goma de xantano
Bentone 38	Derivado orgánico de montmorillonita magnésica
Aerosil	Dióxido de silicio microfino

EJEMPLO 2A

Se prepara un concentrado soluble en agua con la composición siguiente:

Ingrediente activo	7%
Ethylan BCP	10%
N-metilpirrolidona	83%

5

A una solución de Ethylan BCP disuelto en una porción de N-metilpirrolidona se añade el ingrediente activo con calentamiento y agitación hasta que se disuelve. La solución resultante se lleva a volumen con el resto del disolvente.

10

EJEMPLO 2B

Se prepara un concentrado emulsionable (EC) con la composición siguiente:

Ingrediente activo	25% (máx)
Soprophor BSU	10%
Arylan CA	5%
N-Metilpirrolidona	50%
Solvesso 150	10%

15

Los tres primeros componentes se disuelven en N-metilpirrolidona y se añade luego ello el Solvesso 150 para dar el volumen final.

EJEMPLO 2C

Se prepara un polvo humectable (WP) con la composición siguiente:

Ingrediente activo	40%
Arylan S	2%
Darvan NO ₂	5%
Celite PF	53%

- 5 Los ingredientes se mezclan y se muelen en un molino de martillos para dar un polvo con un tamaño de partícula menor que 50 micrómetros.

EJEMPLO 2D

- 10 Se prepara una formulación acuosa fluidificable con la composición siguiente:

Ingrediente activo	40,00%
Ethylan BCP	1,00%
Sopropon T360	0,20%
Etilenglicol	5,00%
Rhodigel 230	0,15%
Agua	53,65%

Los ingredientes se mezclan íntimamente y se muelen en un molino de bolitas hasta que se obtiene un tamaño medio de partícula menor que 3 micrómetros.

15 EJEMPLO 2E

Se prepara un concentrado en suspensión emulsionable con la composición siguiente:

Ingrediente activo	30,0%
Ethylan BCP	10,0%
Bentone 38	0,5%
Solvesso 150	59,5%

Los ingredientes se mezclan íntimamente y se muelen en un molino de bolitas hasta que se obtiene un tamaño medio de partícula menor que 3 micrómetros.

EJEMPLO 2F

5 Se prepara un gránulo dispersable en agua con la composición siguiente:

Ingrediente activo	30%
Darvan No 2	15%
Arylan S	8%
Celite PF	47%

Los ingredientes se mezclan, se micronizan en un molino de energía fluida y se granulan luego en un peletizador rotativo por pulverización con agua (hasta 10%).
10 Los gránulos resultantes se secan en un secador de lecho fluidizado para eliminar el exceso de agua.

EJEMPLO 2G

15 Se prepara un polvo para espolvoreo con la composición siguiente:

Ingrediente activo	1 a 10%
Polvo de talco superfino	99 a 90%

Los ingredientes se mezclan íntimamente y se muelen después en caso necesario para lograr un polvo fino. Este polvo puede aplicarse a un lugar de infestación por artrópodos, por ejemplo basureros, productos almacenados o
20 enseres del hogar o animales infestados por, o que se encuentran en riesgo de infestación por artrópodos, para reprimir los artrópodos por ingestión oral. Medios adecuados para distribución del polvo para espolvoreo al
25 lugar de infestación por artrópodos incluyen soplantes

mecánicas, agitadores de sacudidas manuales o dispositivos de auto-tratamiento del ganado.

EJEMPLO 2H

Se prepara un cebo comestible con la composición siguiente:

Ingrediente activo	0,1 a 1,0%
Harina de trigo	80%
Melazas	19,9 a 19%

Los ingredientes se mezclan íntimamente y se conforman en caso requerido para dar una forma de cebo. Este cebo comestible puede distribuirse en un lugar, por ejemplo locales domésticos o industriales, v.g. cocinas, hospitales o almacenes, o áreas exteriores, infestados por artrópodos, por ejemplo hormigas, langostas, cucarachas o moscas, para reprimir los artrópodos por ingestión oral.

EJEMPLO 2I

Se prepara una formulación de solución con la composición siguiente:

Ingrediente activo	15%
Dimetil-sulfóxido	85%

El ingrediente activo se disuelve en dimetil-sulfóxido con mezcladura y/o calentamiento en caso requerido. Esta solución puede aplicarse por vía percutánea como una aplicación de lavado por vertido sobre la piel a animales domésticos infestados por artrópodos o, después de esterilización por filtración a través de una membrana de politetrafluoroetileno (0,22 micrómetros de tamaño de poro), por inyección parenteral, a una tasa de aplicación comprendida entre 1,2 y 12 ml de solución por 100 kg de peso corporal del animal.

EJEMPLO 2J

Se prepara un polvo humectable con la composición siguiente:

Ingrediente activo	50%
Ethylan BCP	5%
Aerosil	5%
Celite PF	40%

- 5 El Ethylan BCP se absorbe en el Aerosil, que se mezcla luego con los otros ingredientes y se muele en un molino de martillos para dar un polvo humectable, que puede diluirse con agua hasta una concentración de 0,001% a 2% en peso del compuesto activo y se aplica a un lugar de
- 10 infestación por artrópodos, por ejemplo, larvas de dípteros o nematodos de las plantas, por pulverización, o a animales domésticos infestados por, o que se encuentran en riesgo de infección por artrópodos, por pulverización o inmersión, o por administración oral en el agua de be-
- 15 bida, para reprimir los artrópodos.

EJEMPLO 2K

- Se forma una composición de bolo de liberación lenta a partir de gránulos que contienen los componentes siguientes en diversos porcentajes (similares a los descritos para las composiciones anteriores) dependiendo de la
- 20 necesidad:

- Ingrediente activo
- Agente de densidad
- Agente de liberación lenta
- 25 Ligante

Los ingredientes mezclados íntimamente se conforman en gránulos que se comprimen en un bolo con una densidad relativa de 2 o más. Este puede administrarse por vía

oral a animales rumiantes domésticos para retención dentro del retículo-rumen con objeto de proporcionar una liberación lenta continua del compuesto activo a lo largo de un periodo de tiempo prolongado para reprimir la infestación de los animales rumiantes domésticos por los artrópodos.

EJEMPLO 2L

Puede prepararse una composición de liberación lenta en forma de gránulos, pelets, briquetas o análogos con las composiciones siguientes:

Ingrediente activo	0,5 a 25%
Poli(cloruro de vinilo)	75 a 99,5%
Ftalato de dioctilo (plastificante)	

Los componentes se mezclan y se conforman luego en formas adecuadas por fusión-extrusión o moldeo. Estas composiciones son útiles, por ejemplo, para adición al agua en reposo o para fabricación de collares o identificadores de oreja para fijación a animales domésticos a fin de reprimir las plagas por liberación lenta.

20 EJEMPLO 2M

Se prepara un gránulo dispersable en agua con la composición siguiente:

Ingrediente activo	85% (máx)
Polivinilpirrolidona	5%
Arcilla de attapulgita	6%
Laurilsulfato de sodio	2%
Glicerina	2%

Los ingredientes se mezclan como una suspensión al 45% con agua y se muelen en fase húmeda hasta un tamaño de partícula de 4 micrómetros, después de lo cual se secan por pulverización para eliminar el agua.

Se utilizó el método de ensayo representativo siguiente, aplicando los compuestos de la invención preparados anteriormente en esta memoria.

Los procedimientos de ensayo representativos siguientes, utilizando los compuestos de la invención, se llevaron a cabo para determinar el uso y la actividad plaguicida de los compuestos de la invención contra ciertos insectos, con inclusión de pulgones y nematodos. Las especies específicas ensayadas fueron las siguientes:

10 METODO A: EVACUACION SISTEMICA EN PULGONES

Se plantaron semillas de algodón sin tratar en un suelo de limo arenoso y se dejaron crecer hasta que los cotiledones se abrieron por completo. Aproximadamente 25 pulgones del algodón (*Aphis gossypii*) se transfirieron a cada planta y 24 horas más tarde se inundó el suelo con la solución de ensayo en acetona acuosa (99:1 volumen/volumen) a diversas concentraciones en el suelo, y se mantuvieron las plantas en una cámara de crecimiento. Seis días después del tratamiento, se evaluó el número de pulgones vivos con relación a un control sin tratar y se obtuvo una clasificación (1 = 70-99% del control sin tratar, 3: 31-69%, 4 = 1-30%, 5 = 0 pulgones en la planta), y se calcularon los valores CL50.

Los compuestos siguientes dieron un registro de 3 o más a una concentración de 100 ppm o menor, o tenían un valor CL50 de 100 ppm o menos:

1, 2, 4-6, 8-10, 13, 15, 17-19, 21, 22, 24, 25, 28, 29, 31-33, 35-37, 41, 43, 50, 65, 67, 70, 80, 81, 84, 87, 88, 93-110, 113-119, 123, 126, 131, 133-135, 138, 139, 141, 144, 145, 147, 149, 150, 159, 161, 162, 164, 168, 171, 175, 182, 185, 186, 188, 240-243, 251, 252, 255 y 261-263.

METODO B: ENSAYO DE NEMATODOS

Raíces infectadas de plantas de tomate, que contenían masas de huevos del nematodo de los nudos de las raíces del Sur (*Meloidogyne incognita*), se retiraron de un cultivo madre y se liberaron de suciedad, y los huevos de nematodo se separaron del tejido de la raíz y se enjuagaron con agua. Se pusieron muestras de la suspensión de huevos en un tamiz fino sobre una cubeta de recepción, en la cual se ajustó el nivel de agua de modo que estuviera en contacto con el tamiz. Las formas juveniles procedentes de la cubeta se recogieron en un tamiz fino.

Se puso en una copa suelo que tenía un contenido de humedad de 0-1%. Se preparó una solución madre de los compuestos de ensayo en dimetilsulfóxido y se diluyó con agua, y las soluciones así obtenidas se aplicaron al suelo a las tasas de 250, 500 y 1000 g/ha. Al cabo de 12-24 horas, se añadieron semillas de pepino y se mezclaron el suelo y las semillas. Se añadió al suelo una suspensión acuosa de *Meloidogyne incognita* de aproximadamente 300 individuos juveniles de la segunda etapa (J2) o aproximadamente 2500 huevos. La copa se cubrió con una tapa ventilada y se mantuvo a 27°C y 80% de humedad relativa con un fotoperiodo de 14 horas. Catorce días después, se retiraron las raíces y se evaluaron en cuanto a formación de agallas en una escala de 1, 3, 4 ó 5 (1 = formación de agallas severa, igual a la del control sin tratar; 3 = formación de agallas leve; 4 = formación de agallas muy leve; 5 = ausencia total de formación de agallas, represión completa). Los compuestos que dieron un registro de 3 o más se ensayaron nuevamente a dosis múltiples para dar un valor DE3 (dosis eficaz para proporcionar una clasificación de formación de agallas de 3).

Los compuestos siguientes dieron un registro de 3 o más a una concentración de 1000 g/ha o menos, o tenían un valor DE3 de 1000 g/ha o menos:

1, 2, 13, 14, 20, 36, 38, 42, 46, 50, 52, 56, 58, 63, 69,
5 78, 83-85, 92, 98, 103, 121, 137, 140, 143, 152, 154,
156, 158, 167, 172, 178, 181, 185, 196, 206, 220, 222,
250, 254, 257 y 258.

METODO C: ENSAYO DE AEDES AEGYPTII

Se añadió una solución acuosa de larvas de Aedes aegyptii a soluciones que contenían cantidades conocidas de los compuestos de ensayo en agua que contenía $\leq 10\%$ de dimetilsulfóxido y se mantuvieron a 20°C durante 24 horas. Los envases se golpearon suavemente para estimular la respuesta natatoria de las larvas, y en los casos en que se observó poca respuesta a los estímulos, se registró el tiempo transcurrido desde el tratamiento. Las clasificaciones fueron 1 = inactivo, 3 = moderadamente activo, natación reducida con 30-70% de mortalidad y 5 = muy activo, poca o ninguna respuesta a los estímulos. Los compuestos siguientes dieron un registro de 3 o más para una concentración de 100 ppm o menos:

2-16, 20-25, 27, 28, 30-34, 36, 37, 39-41, 43-45, 47, 48,
51-54, 56, 57, 59, 62, 66, 69, 71, 73, 75-77, 83, 85, 86,
89, 91, 110-112, 118, 120, 122, 127-129, 132, 136, 137,
25 140, 141, 146, 149, 153, 155, 157, 166, 170, 173, 174,
176, 177, 179, 180, 183-185, 188-194, 196, 200, 206, 216,
233-235, 237, 238, 245 y 249.

METODO D: ENSAYO DE MUSCA DOMESTICA

Se añadieron soluciones acuosas de azúcar (40%) a muestras de cantidades conocidas de los compuestos de ensayo disueltos en dimetilsulfóxido. Se añadieron luego cuatro pupas de Musca domestica a cada muestra y se man-

tuvieron hasta que salieron las moscas. Cada muestra de ensayo se clasificó como sigue: 1 = 0-1 moscas muertas, 3 = 2-3 moscas muertas, 5 = las 4 moscas muertas. Los compuestos siguientes dieron un registro de 3 o más:

5 2-4, 6, 12, 13, 20, 34, 37, 51, 76, 83, 106, 110, 112, 118, 125, 140, 141, 146, 149, 153, 185, 189, 194-197, 199, 200, 204, 206-215, 233 y 258.

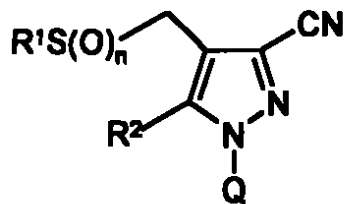
METODO E: ENSAYO DE CAENORHABDITS ELEGANS

Se añadieron soluciones acuosas de etapas de vida
10 mixtas de Caenorhabdits elegans (nematodo de vida libre) a soluciones que contenían cantidades conocidas de los compuestos de ensayo en agua que contenía < 1% de dime-tilsulfóxido y se mantuvieron a 20°C durante 6 ó 7 días. Se realizó luego una evaluación visual, clasificando el
15 tamaño y comportamiento de la población. Las clasificaciones eran 1 = inactivo, gran aumento de la población y comportamiento similar al control; 3: moderadamente activo, población igual o ligeramente mayor y movimiento lento; 4: activo, población sin aumento o con pequeño
20 aumento y poco movimiento; y 5: muy activo, población sin aumento y con movimiento pequeño o nulo. Los compuestos siguientes dieron un registro de 3 o más a una concentración de 100 ppm o menos:

5, 11, 15, 21-24, 28, 30, 33, 36, 39, 40, 43-45, 47, 48,
25 52-54, 56-66, 68-72, 74, 77, 79, 84-86, 89, 91, 97, 99, 103, 105, 106, 108, 112, 117, 120, 122, 125, 127-129, 142, 145, 146, 148, 151, 160, 163, 165, 168, 169, 176, 193-195, 198, 199, 201-203, 209, 217, 218, 236, 237, 245, 249, 259, 266 y 267.

REIVINDICACIONES

1.- Un compuesto de fórmula (I):

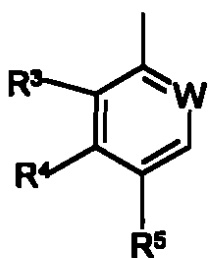


(I)

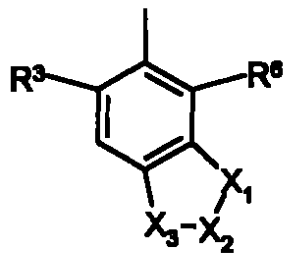
5

en la cual:

Q es un grupo (A1) o (A2):



(A1)



(A2)

10 W es N o Cr⁶;

-X₁-X₂-X₃- es -CF₂CF₂O-, -CF₂OCF₂- u -OCF₂O-;

R¹ es alquilo, haloalquilo, alquenilo, haloalquenilo, alquinilo, haloalquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo o -(CH₂)ₘR⁷; o es naftilo sustituido opcionalmente con al-

15 quilo, haloalquilo, halógeno, NO₂, alcoxi, haloalcoxi o R⁸S(O)ₚ;

R² es hidrógeno, halógeno o amino opcionalmente sustituido;

R³ y R⁶ son cada uno independientemente hidrógeno o haló-

20 geno;

R⁴ es hidrógeno o haloalquilo;

R⁵ es hidrógeno, halógeno, haloalquilo, haloalcoxi, -S(O)ₚCF₃ o SF₅;

R^7 es fenilo o un anillo heteroaromático de cinco a siete miembros que contiene de uno a cuatro heteroátomos que pueden ser iguales o diferentes, seleccionados de nitrógeno, oxígeno y azufre, estando dicho anillo sustituido
5 opcionalmente con R^8 ;
 R^8 es alquilo o haloalquilo;
 R^9 es alquilo, haloalquilo, halógeno, CN, NO_2 , $R^{10}O$, $R^8S(O)_p$, $C(O)R^8$, $C(O)OR^{10}$ o $NR^{10}R^{11}$; o cuando R^7 es fenilo, dos grupos R^9 adyacentes forman juntos un grupo $-CF_2OCF_2-$
10 u $-OCF_2O-$;
 R^{10} y R^{11} son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo o haloalquilo; y
 m , n y p tienen cada uno independientemente los valores cero, uno o dos; o una de sus sales aceptables en agricultura.
15 cultura.

2.- Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual R^2 es $-NR^{12}R^{13}$ o $-N=C(R^{10})(R^{14})$, en cuyas fórmulas:
 R^{12} y R^{13} se seleccionan independientemente de hidrógeno,
20 alquilo, haloalquilo, alquénilo, haloalquénilo, alquínilo, haloalquínilo, $-C(O)R^{15}$ y $C(O)OR^{15}$; o R^{12} y R^{13} están unidos entre sí formando un radical divalente que tiene 4 a 6 átomos en la cadena, siendo este radical divalente alquileno, alquileno-oxialquileno o alquileno-amino-
25 alquileno;
 R^{14} es alcoxi o haloalcoxi; o es fenilo sustituido opcionalmente con alquilo, haloalquilo, hidroxilo, halógeno, alcoxi, $-S(O)_pR^8$ o CN;
 R^{15} es alquénilo, haloalquénilo, alquínilo o haloalquínilo;
30 lo; o es alquilo sustituido opcionalmente con halógeno, alcoxi, $C(O)R^8$, $C(O)OR^{10}$, CN, $-S(O)_pR^8$, o $CONR^{10}R^{11}$.

3.- Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el cual R^1 es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO_2 ; o piridilo sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o $-CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo o alcoxi; o $-CH_2CH_2R^7$ donde R^7 es fenilo.

4.- Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, en el cual Q es un grupo (Al) en el que:
W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es hidrógeno; y R^5 es halógeno, CF_3 , OCF_3 o SF_5 ; o en el que:
W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es CF_3 ; y R^5 es hidrógeno.

5.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual R^2 es $-NR^{12}R^{13}$ o $-N=C(R^{10})(R^{14})$.

6.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual R^2 es $-NR^{12}R^{13}$ o $-N=C(R^{10})(R^{14})$, en cuyas fórmulas R^{12} es hidrógeno, alquilo o $-C(O)R^{15}$; R^{13} es hidrógeno o alquilo; R^{10} es hidrógeno; R^{14} es alcoxi; y R^{15} es alquilo.

7.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual n es 1 ó 2.

8.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual:
 R^1 es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO_2 ; o piridilo sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o

$-\text{CH}_2\text{R}^7$ donde R^7 es fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo o alcoxi; o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^7$ donde R^7 es fenilo;

Q es un grupo (A1) en el cual:

W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es hidrógeno; y R^5 es halógeno, CF_3 , OCF_3 o SF_5 ; o en el cual:

W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es CF_3 ; y R^5 es hidrógeno; y R^2 es $-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ o $-\text{N}=\text{C}(\text{R}^{10})(\text{R}^{14})$; en cuyas fórmulas R^{12} es hidrógeno, alquilo o $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{15}$; R^{13} es hidrógeno o alquilo; R^{10} es hidrógeno; R^{14} es alcoxi; y R^{15} es alquilo.

9.- Un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el cual:

R^1 es alquilo, haloalquilo, cicloalquilo o naftilo; o fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi o NO_2 ; o piridilo sustituido opcionalmente con halógeno o haloalquilo; o $-\text{CH}_2\text{R}^7$ donde R^7 es fenilo sustituido opcionalmente con halógeno, alquilo o alcoxi; o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}^7$ donde R^7 es fenilo;

Q es un grupo (A1) en el cual:

W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es hidrógeno; y R^5 es halógeno, CF_3 , OCF_3 o SF_5 ; o en el cual:

W es N o CR^6 ; R^3 y R^6 son cada uno independientemente hidrógeno o halógeno; R^4 es CF_3 ; y R^5 es hidrógeno;

R^2 es $-\text{NR}^{12}\text{R}^{13}$ o $-\text{N}=\text{C}(\text{R}^{10})(\text{R}^{14})$; en cuyas fórmulas R^{12} es hidrógeno, alquilo o $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{15}$; R^{13} es hidrógeno o alquilo; R^{10} es hidrógeno; R^{14} es alcoxi; y R^{15} es alquilo; y

n es 1 ó 2.

10.- Una composición plaguicida que comprende una cantidad eficaz de un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en asociación

con un diluyente o vehículo y/o un agente tensioactivo aceptable en agricultura.

11.- Un método para la represión de plagas en un lugar, método que comprende la aplicación al mismo de una
5 cantidad eficaz como plaguicida de un compuesto como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o una composición plaguicida como se define en la reivindicación 10.

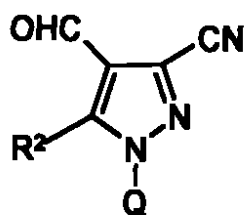
12.- Un método de acuerdo con la reivindicación 11,
10 en el cual el lugar es un área utilizada, o que va a ser utilizada, para el crecimiento de plantas y dicho compuesto se aplica al mismo a una tasa de aplicación de 2 g a 5 kg/ha.

13.- Semillas, tratadas o recubiertas con una canti-
15 dad eficaz de un compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o una composición plaguicida de acuerdo con la reivindicación 10.

14.- Uso de un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o una composición de acuer-
20 do con la reivindicación 10 para la represión de plagas.

15.- Uso del compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para preparar una medicina veterinaria.

16.- Un proceso para la preparación de un compuesto
25 de la fórmula (I) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende hacer reaccionar un compuesto de la fórmula (II),

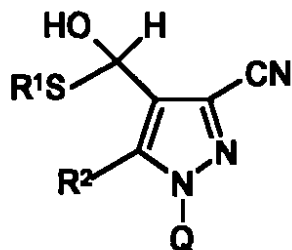


(II)

en la cual R^2 y Q se definen como en las reivindicaciones
5 1 a 9, con un tiol de fórmula (III):



en la cual R^1 es como se define en las reivindicaciones 1
a 9, en presencia de un ácido de Lewis, para dar un com-
puesto intermedio de hemitioacetal de fórmula (IV):



(IV)

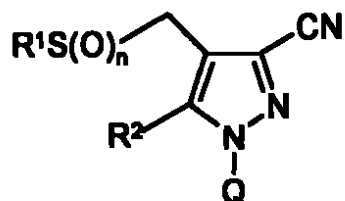
que se aísla opcionalmente, y se trata con un agente re-
ductor y, opcionalmente oxidar el compuesto resultante.

RESUMEN

COMPUESTOS Y COMPOSICIONES PLAGUICIDAS

5

La invención se refiere a compuestos de 4-tiometilpirazol de fórmula (I):



(I)

10 en la cual R¹, R², Q y n son como se define en la descripción, y a su uso como plaguicidas.

Retirados folios 116 y 118 ~~119~~; arte final y extracto. 2002-08-21
202043

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION [x]

MODELO DE UTILIDAD []

- Nombre e identificación del Solicitante [x]
- Nombre e identificación del Inventor [x]
- Título o nombre de la Invención [x]
- Descripción [x]
- Reivindicaciones [x]
- Resumen [x]
- Comprobante de Pago [x]
- Poder, cuando proceda []
- Copia de la primera solicitud de patente, si reivindica prioridad, señalándola expresamente [x]
- Firma del solicitante o apoderado [x]

COMPLETA [x]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- Nombre e identificación del peticionario []
- Nombre e identificación del inventor o diseñador []
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse []
- Representación gráfica []
- Comprobante de pago []
- Poder, cuando proceda []
- Firma del solicitante o apoderado []

COMPLETA []

INCOMPLETA []


Firma Responsable

Fecha: _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

2020
Bogotá, D.C.

Doctor
GUSTAVO HOLLMANN RESTREPO

REFERENCIA:	Radicación No.	01-15783
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio No.	1313
	Folios	001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

- Debe allegar el poder otorgado al abogado que aparece en la solicitud como apoderado, con el lleno de los requisitos exigidos en el Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante.
- Debe indicarse el lugar de constitución de la sociedad solicitante (Art. 27-c, D 486/00).
- Debe allegar copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente otorgado por el inventor al solicitante o a su causante (art. 26-k, Dec 486/2000).

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el artículo 8 de la Resolución Reglamentaria No 210 del 15 de enero del 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 26 ABR. 2001

202027/202022

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5, 7 y 10
Conmutador: 382 0840
Fax: 382 2695
E-mail: Info@slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia