



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Organización y
Digitalización CSA Ltda
PCT

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



Nº. 10-117237-00000-0000

Fecha: 2010-09-22 14:41:40

Dep. 2020 DIR. NUEVAS CR.

Tra. 11 PATENTE IPI

Eve: 378 FASE NACIONAL

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 119

SOLICITA

PATENTE DE INVENCION

PCT- FASE NACIONAL

10-117237

21. EXPEDIENTE No.

22. TITULO

**COMPUESTOS
SUSTITUIDOS**

ENAMINOTIOCARBONÍLICOS

CLASIFICACION

INTERNACIONAL

SOLICITANTE

BAYER CROPSCIENCE AG

DOMICILIO

MONHEIN, ALEMANIA

APODERADO

JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

Bogotá, D.C.,

34-10-2010 (1.1)

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-117237- -00000-0000

Fecha: 2010-09-22 14:41:40 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
Tra. 11 PATENTLIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 119FORMULARIO ÚNICO DE SI
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1	☒ Patente de Invención	SOLICITUD DE:	☐ Patente de Modelo de Utilidad
	☒ Capítulo I		☐ Capítulo II
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: BAYER CROPSCIENCE AG Dirección: Alfred-Nobel -Str. 50, 40789 MONHEIM, ALEMANIA Nacionalidad o domicilio: MONHEIN, ALEMANIA Lugar de Constitución: MONHEIN, ALEMANIA Teléfono: Fax: E-mail:	IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual: _____ Número:	
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS Dirección: Avda. Carrera 24 No. 37 - 31 Of. 202 BOGOTA D.C., COLOMBIA Teléfono: 2444096 Fax: 2442496 E-mail:	IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cuál Número: 19.270.955 T.P. 43.308 C.S.J. BOGOTA	
4 INVENTOR (ES) (72)	Nombre: Dirección: VER HOJA ANEXA Nacionalidad o Domicilio:		
5	PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/EP2009/002164 Fecha: 25 - 03 - 09 Publicacion Internacional No. WO 2009/121507 A2 Fecha: 08 - 10 - 09		
6	Titulo (54) <u>Cambio Titulo</u> <u>COMPUESTOS ENAMINOTIOCARBONÍLICOS SUSTITUIDOS</u> <u>COMPUESTOS ENAMINOTIOCARBONÍLICOS SUSTITUIDOS PARA COMBATIR</u> <u>PARÁSITOS ANIMALES Y PROCEDIMIENTOS PARA SU PREPARACIÓN</u>		
7	Clasificación internacional (51) <u>A-01N 43/46, A-01N 43/78 C-07D 405/12</u>		
8	Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen EP	(32) Fecha 31.03.2008
			(31) Número de Solicitud 08153687.2
9	Comprobante de pago No.		Fecha:
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.			

INVENTORES

- 1) **VELTEN, Robert**
Heerstr. 17,
40764 Langenfeld, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemana
- 2) **JESCHKE, Peter**
Kalmüntener Str. 44a,
51467 Bergisch Gladbach, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemana
- 3) **FRANKEN, Eva-Maria**
Stemstr. 21
42799 Leichlingen ALEMANIA,
Nacionalidad: Alemana

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ 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 cm.
- ☐ De ser el caso, información de otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas total o parcialmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional, Nuevas Reivindicaciones
- ☒ Otros: Informe de Búsqueda de Antecedentes Internacional junto con la traducción
- ☒ Publicación Internacional No. WO 2009/121507 A2

FIGURA CARACTERISTICA

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

FIRMA:

C.C. 19.270.955 Bogotá T.P. 43.308 C.S.J.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

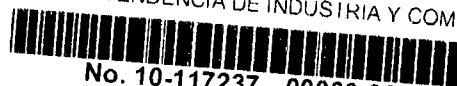
NIT : 800176089-2

PCT/IEP 2009/002184

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 68,700

FECHA : AGOSTO 20 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-117237-00000-0000

Fecha: 2010-09-22 14:41:40 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 119

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
MARIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	150560841	20/08/2010	10,938,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
TOTAL :			\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

12233

Marcas - Patentes
Modelos - Diseños
Nombres Comerciales - Enseñas
Propiedad Intelectual
Registros en el Exterior
Registros Sanitarios INVIMA - ICA
Acciones Judiciales - Administrativas
Derecho Comercial - Industrial
Asesoría - Contratos - Otros
Corresponsalia a Nivel Mundial



Bogotá D.C. - Colombia
Avda. 22 Park Way No. 37 - 31 Of. 202
Tels. (571) 2444096 - 3690824
Fax (571) 2442496 A.A. No. 6207
E-mail: mde@mdelaw.com

Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.

Miembros ACPI - ASIPI - AIPPI

Abogados Consultores - Marcas y Patentes

The Undersigned José Antonio Hernández Rodríguez, citizen, adult and living in Spain, in my position of legal Representative of the company Bayer CropScience AG with headquarters in Alfred-Nobel-Strasse 50 (building 6100), 40789 Monheim, Germany, which was initially incorporated at Monheim, Germany, grant ample and sufficient power of attorney to: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS and/or CLEMENCIA DELGADO VILLEGAS, attorneys, adults, residing in Bogotá (Colombia), so that on our behalf and representation, carry out in Colombia and in any other Countries all types of errands an especial procedures for the registration and renewal of all kinds of Product and Service trademarks, deposits of name and commercial logotype, industrial models and drawings, invention patents, utility models, Integrated circuits, name of domain, Copyright, plant varieties, agricultural, veterinary and sanitary registries, capacity certificates, renewal, modification, transfer, assignment and expansions and to be responsible as general attorneys, for the supervision of all matters related to industrial and Intellectual property, being empowered to present and withdraw objections, to present appeals, to request testimonies, to receive documents, to pay legal fees, to approve exploitations, to agree on transactions on trademark agreements with third parties of legal entities, to abandon action, to substitute and to carry out all the necessary actions before any administrative authority of the aforementioned purposes in the event that such procedures shall be transferred unto a judicial field, the legal representatives are authorized to act as plaintiff or defendant before the competent authorities, having an ample power to settle, to submit to arbitration, to waive, to present appeals and all other necessary special faculties.

For that purpose, I kindly request to grant ample powers to our attorneys, who shall be able to exercise the functions independently or collectively.

The present power of attorney revokes and cancels any other previous power of attorney given by the Company in the territory of the Colombian Republic.

Sincerely,

Atentamente se dirige a Usted José Antonio Hernández Rodríguez, ciudadano español, mayor y vecino de Madrid, para manifestarle que en mi condición de Representante legal de la firma Bayer CropScience AG domiciliada en Alfred-Nobel-Strasse 50 (building 6100), 40789 Monheim, Alemania, y constituida inicialmente en Monheim, Alemania, confiero poder general, amplio y suficiente a los Dres. JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS, y/o CLEMENCIA DELGADO VILLEGAS, Abogados, mayores y vecinos de Bogotá, D.C. (Colombia), para que en nuestro nombre y representación adelanten en Colombia y en otros países toda clase de diligencias y procedimientos especiales para el Registro y Renovación en su Despacho, de toda clase de Marcas de Producto y Servicio, Depósitos de Nombre y Enseña Comercial, Diseños Industriales y Patentes de Invención, Patentes modelo de Utilidad, Esquemas de Circuitos integrados, Nombres de dominio, Derechos de Autor, Variedades vegetales, registros agrícolas, veterinarios y sanitarios, certificados de capacidad, renovación, modificación, traspaso y ampliación de los mismos y atiendan como Apoderados generales todo asunto referente a la Propiedad Industrial e intelectual, quedando facultados para presentar y retirar Oposiciones, interponer recursos, solicitar testimonios, recibir documentos, cancelar costos legales, probar explotaciones, aceptar transacciones, llegar a acuerdos marcarios con terceras personas o entidades jurídicas, desistir, sustituir y hacer cuanto fuere necesario ante cualquier autoridad administrativa para los fines arriba indicados; y en caso de que el procedimiento debiera pasar a conocimiento judicial, quedan facultados para actuar como demandantes o demandados ante los Jueces que sean competentes, con poder amplio, pudiendo transar, someter a árbitros, desistir, interponer recursos y con todas las demás facultades especiales que fueran necesarias.

Con este objeto, ruego le confieran personería suficiente a nuestros Apoderados quienes podrán obrar en forma conjunta o independiente e incluso sustituir el presente poder.

Atentamente,

3371530Y Madrid
ID Card No. issued in

3371530Y Madrid
DNI Expedido en

Please, submit to a public deed by public notary

Notarial Certificate:

The undersigned Notary Public certifies that the preceding signature reading José Antonio Hernández Rodríguez is authentic: that signer is (Authorized signatory) of Bayer CropScience AG and that he is empowered to grant this power, and that said Company exists and is duly organized in accordance with the laws of Monheim, Germany.

All the foregoing facts are known to the Notary due to his having examined the respective documents to which he, the Notary, attests.

Granted and signed, at _____ on _____ 200__

Notary Public: _____

This Power of Attorney should be authenticated with the filed Notarial certificate and legalized by Apostille or by the Colombian Consulate.

Certificación Notarial:

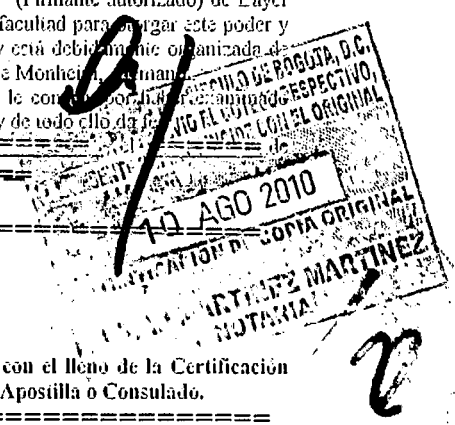
El infrascrito Notario Público certifica que la firma que antecede y dice José Antonio Hernández Rodríguez es auténtica: que el firmante es (Firmante autorizado) de Bayer CropScience AG, que tiene facultad para otorgar este poder y que dicha compañía existe y está debidamente organizada de conformidad con las Leyes de Monheim, Alemania.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe el Notario.

Dado y firmado en _____ de _____ de 200__

Notario Público: _____

Autenticarlo ante Notario con el lleno de la Certificación Notarial y refrendarlo por Apostilla o Consulado.

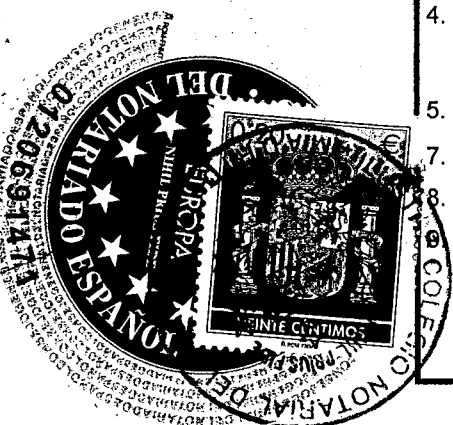
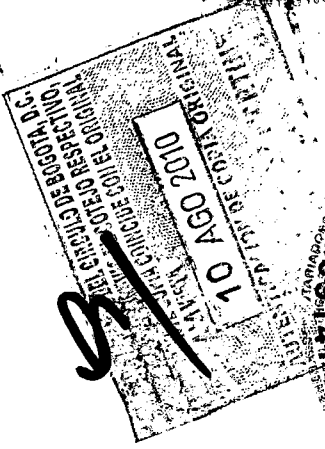


...//GITIMACIÓN: Yo, SANTIAGO RUBIO LINIERS, No-
tario del Ilustre colegio de Madrid con residencia
en esta Capital:-----

Conozco y considero legítima la firma que ante-
cede de don JOSÉ ANTONIO HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ Y que he
levantado acta del presente documento con el número
901 ,de mi protocolo, a los efectos del artículo 207
del reglamento Notarial. En Madrid a siete de abril
de dos mil ocho. DOY FE.=.

Santiago Rubio Liniers

0.15
SELLO DE
LEGITIMACIONES Y
LEGALIZACIONES



Apostille (o legalización única)
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)
(Real Decreto 2433/1978, de 2 de octubre)

1. País: *España*
El presente documento público
2. Ha sido firmado por D. **Santiago Rubio Liniers**
3. Actuando en calidad de **NOTARIO**
4. Se halla sellado / timbrado con *el de su Notaría*

CERTIFICADO

5. En Madrid
 6. El **10 . Abril . 2008**
 7. Por el Decano del Colegio Notarial de Madrid.
 8. Con el número **25048**
- Sello / timbre:

[Signature]
Dña M^a Nieves González de Echavarrí Díaz
Firma delegada del Decano

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OF TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

BAYER CROPSCIENCE AG
Business Planning and Administration
Law and Patents, Patents and Licensing
Alfred-Nobel-Str. 50
40789 Monheim
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 27 April 2009 (27.04.2009)	
Applicant's or agent's file reference BCS083019-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2009/002164	International filing date (day/month/year) 25 March 2009 (25.03.2009)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 31 March 2008 (31.03.2008)
Applicant BAYER CROPSCIENCE AG et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
31 March 2008 (31.03.2008)	08153637.2	EP	23 April 2009 (23.04.2009)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Agnes Wittmann-Regis e-mail PT06.PCT@WIPO.INT Telephone No. +41 22 338 74 06
---	--

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (October 2005)

I/D13RP2190

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Oktober 2009 (08.10.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/121507 A3

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 405/12 (2006.01) A01N 43/40 (2006.01)
C07D 417/12 (2006.01) A01N 43/78 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/002164

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. März 2009 (25.03.2009)

(25) Erfindungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08153687.2 31. März 2008 (31.03.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER CROPSCIENCE AG [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 42789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VELTEN, Robert [DE/DE]; Heerstr. 17, 40764 Langenfeld (DE). JESCHKE, Peter [DE/DE]; Kalmüntener Str. 44 a, 51467 Bergisch Gladbach (DE). FRANKEN, Eva-Maria [DE/FR]; 16 rue Jean-Marie Leclair, 69009 Lyon (FR).

(74) Anwalt: BAYER CROPSCIENCE AG; Business Planning and Administration, Law and Patents, Patents and Licensing, Alfred-Nobel-Str. 50, 40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AF, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CI, CO, CT, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, GU, HT, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LI, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IL, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:
18. März 2010



WO 2009/121507 A3

(54) Title: SUBSTITUTED ENAMINOTHIOCARBONYL COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE ENAMINOTHIOCARBONYLVERBINDUNGEN

(57) Abstract: The present invention relates to novel substituted enaminothiocarbonyl compounds, to a method for the production thereof, and to the use thereof for combating animal pests, particularly arthropods and insects.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft neue substituierte Enaminothiocarbonylverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vor allem von Arthropoden und insbesondere von Insekten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/002164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07D405/12 C07D417/12 A01N43/40 A01N43/78		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/037475 A (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; GOERGENS ULRICH [DE]; JESCHKE PETER [DE]; L) 13 April 2006 (2006-04-13) claims 1-6 * Seite 52, Verbindung 182 *	1-4
X	DE 10 2006 015467 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]) 4 October 2007 (2007-10-04) cited in the application claims 1-4	1-4
X	DE 10 2006 015468 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]) 4 October 2007 (2007-10-04) cited in the application claims 1-4	1-4
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
18 Januar 2010		26/01/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer Beyss-Kahana, Ellen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/002164

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/085870 A (BAYER AG [DE]; JESCHKE PETER [DE]; BECK MICHAEL [DE]; KRAEMER WOLFGANG) 31 October 2002 (2002-10-31) cited in the application * Seite 61, Verbindungen V-3, V-4 * -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/002164

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006037475 A	13-04-2006	AU 2005291535 A1	13-04-2006
		BR PI0516820 A	23-09-2008
		CA 2582076 A1	13-04-2006
		CN 101065015 A	31-10-2007
		DE 102004047922 A1	06-04-2006
		EP 1796462 A1	20-06-2007
		JP 2008514660 T	08-05-2008
		KR 20070060137 A	12-06-2007
		US 2008280953 A1	13-11-2008
		ZA 200702678 A	29-04-2009
DE 102006015467 A1	04-10-2007	AR 060185 A1	28-05-2008
		AU 2007236295 A1	18-10-2007
		CN 101466705 A	24-06-2009
		EP 2004635 A1	24-12-2008
		WO 2007115644 A1	18-10-2007
		JP 2009531348 T	03-09-2009
		KR 20030109310 A	12-12-2008
		US 2009253749 A1	08-10-2009
DE 102006015468 A1	04-10-2007	AR 060154 A1	28-05-2008
		AU 2007236297 A1	18-10-2007
		CN 101454316 A	10-06-2009
		EP 2004636 A1	24-12-2008
		WO 2007115646 A1	18-10-2007
		JP 2009531350 T	03-09-2009
		KR 20080110969 A	19-12-2008
WO 02025970 A	31-10-2002	AU 2002308133 B2	31-07-2008
		BR 0209430 A	03-08-2004
		CA 2444592 A1	31-10-2002
		CN 1503788 A	09-06-2004
		CN 1690051 A	02-11-2005
		DE 10119423 A1	24-10-2002
		EP 1383751 A1	28-01-2004
		ES 2280565 T3	16-09-2007
		JP 2004532226 T	21-10-2004
		JP 2005272472 A	06-10-2005
		JP 2009227688 A	08-10-2009
		KR 20080032263 A	14-04-2008
		MX PA03009481 A	12-02-2004
		NO 20034664 A	10-12-2003
		NZ 528960 A	24-03-2005
		US 2005009839 A1	13-01-2005
		ZA 200308086 A	18-10-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/002164

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C07D405/12	C07D417/12	A01N43/40 A01N43/78
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C07D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/037475 A (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; GOERGENSE ULRICH [DE]; JESCHKE PETER [DE]; L) 13. April 2006 (2006-04-13) Ansprüche 1-6 * Seite 52, Verbindung 182 *	1-4
X	DE 10 2006 015467 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]) 4. Oktober 2007 (2007-10-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4	1-4
X	DE 10 2006 015468 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]) 4. Oktober 2007 (2007-10-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4	1-4
----- -/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* Offenes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung bestritten wird oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *a* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18. Januar 2010		26/01/2010
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. 5010 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040 Fax: (+31-70) 340-3016		Befullmäktigter Bittensetzer Beyss-Kahana, Ellen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/002164

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	WO 02/085870 A (BAYER AG [DE]; JESCHKE PETER [DE]; BECK MICHAEL [DE]; KRAEMER WOLFGANG) 31. Oktober 2002 (2002-10-31) in der Anmeldung erwähnt * Seite 61, Verbindungen V-3, V-4 * -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP2009/002164

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006037475 A	13-04-2006	AU 2005291535 A1	13-04-2006
		BR P10516820 A	23-09-2008
		CA 2582076 A1	13-04-2006
		CN 101065015 A	31-10-2007
		DE 102004047922 A1	06-04-2006
		EP 1796462 A1	20-06-2007
		JP 2008514660 T	08-05-2008
		KR 20070060137 A	12-06-2007
		US 2008280953 A1	13-11-2008
		ZA 200702678 A	29-04-2009
DE 102006015467 A1	04-10-2007	AR 060195 A1	28-05-2008
		AU 2007236295 A1	18-10-2007
		CN 101466705 A	24-06-2009
		EP 2004635 A1	24-12-2008
		WO 2007115644 A1	18-10-2007
		JP 2009531349 T	03-09-2009
		FR 20080108310 A	12-12-2008
		US 2009253749 A1	08-10-2009
DE 102006015468 A1	04-10-2007	AR 060154 A1	28-05-2008
		AU 2007236297 A1	18-10-2007
		CN 101454316 A	10-06-2009
		EP 2004636 A1	24-12-2008
		WO 2007115646 A1	18-10-2007
		JP 2009531350 T	03-09-2009
		FR 20080110869 A	19-12-2008
WO 02085870 A	31-10-2002	AU 2002308133 B2	31-07-2008
		BR 0209430 A	03-08-2004
		CA 2444592 A1	31-10-2002
		CN 1503788 A	09-06-2004
		CN 1690051 A	02-11-2005
		DE 10119423 A1	24-10-2002
		EP 1383751 A1	28-01-2004
		ES 2280565 T3	16-09-2007
		JP 2004532226 T	21-10-2004
		JP 2005272472 A	06-10-2005
		JP 2009227688 A	08-10-2009
		KR 20080032263 A	14-04-2008
		MX PA03009481 A	12-02-2004
		NO 20034664 A	10-12-2003
		NZ 528960 A	24-03-2005
		US 2005009339 A1	13-01-2005
		ZA 200308086 A	18-10-2004

COMPUESTOS ENAMINOTIOCARBONÍLICOS SUSTITUIDOS

La presente solicitud se refiere a nuevos compuestos enaminotiocarbonílicos sustituidos, a procedimientos para su preparación y a su uso para combatir parásitos animales, sobre todo artrópodos y, en particular, insectos.

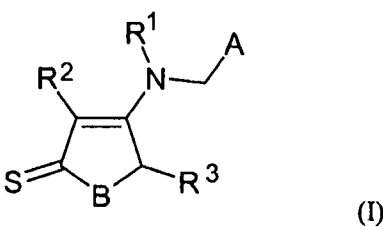
Se conocen ya determinados compuestos enaminotiocarbonílicos sustituidos como compuestos con actividad insecticida (véase el documento EP 0539588 A1) o se han descrito como productos intermedios para la preparación de compuestos con actividad insecticida (véase el documento WO 2002/035870 A1).

Los agentes fitoprotectores modernos deben cumplir muchos requisitos, por ejemplo en cuanto a la intensidad, la duración y la extensión de su efecto y al uso posible. Influyen cuestiones tales como la toxicidad, la aptitud para la combinación con otros principios activos o coadyuvantes de formulación, así como la cuestión del esfuerzo que se ha de invertir en la síntesis de un principio activo. Además pueden aparecer resistencias. Por estos motivos nunca se podrá considerar concluida la búsqueda de nuevos agentes fitoprotectores, y siempre existirá demanda de compuestos nuevos con propiedades mejoradas en, al menos, algunos aspectos respecto a los compuestos conocidos.

El objetivo de la presente invención era proporcionar compuestos por medio de los cuales se ampliara el espectro de los plaguicidas en diferentes aspectos.

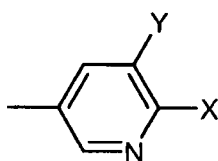
El objetivo, así como otros objetivos no mencionados explícitamente

que se puedan deducir o descubrir a partir de los contextos comentados en la presente memoria, se alcanza mediante nuevos compuestos de fórmula (I)



- 5
- en la que
- A
- representa pirid-2-ilo o pirid-4-ilo, o pirid-3-ilo que, dado el caso, está sustituido en posición 6 con flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo o trifluorometoxi, o piridazin-3-ilo que, dado el caso, está sustituido en posición 6 con cloro o metilo, o pirazin-3-ilo o 2-cloro-pirazin-5-ilo o 1,3-tiazol-5-ilo que, dado el caso, está sustituido en posición 2 con cloro o metilo, o
- 10
- A
- representa un resto pirimidinilo, pirazolilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo o 1,2,5-tiadiazolilo que, dado el caso, está sustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄ (el cual, dado el caso, está sustituido con flúor y/o cloro), alquil-C₁-C₃-tio (el cual, dado el caso, está sustituido con flúor y/o cloro) o alquil-C₁-C₃-sulfonilo (el cual, dado el caso, está sustituido con flúor y/o cloro),
- 15
- o
- 20
- A
- representa un resto

3



en el que

X representa halógeno, alquilo o haloalquilo,

Y representa halógeno, alquilo, haloalquilo, haloalcoxi, azido o ciano,

5 B representa oxígeno, azufre o metileno,

R¹ representa hidrógeno, alquilo, haloalquilo, alquenilo, haloalquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, halocicloalquilo, alcoxi o halocicloalquilalquilo,

R² representa hidrógeno o halógeno y

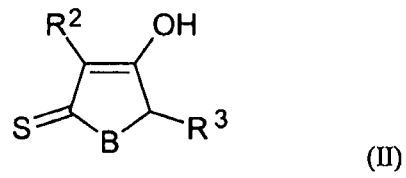
10 R³ representa hidrógeno o alquilo,

con la condición de que queden excluidas la 4-[[[6-cloropirid-3-il)metil](metil)-amino]furano-2(5H)-tiona, la 4-[[[6-cloropirid-3-il)metil]amino]-furano-2(5H)-tiona, la 4-[[[6-cloropirid-3-il)metil](metil)amino]tiofeno-2(5H)-tiona y la 4-[[[6-cloropirid-3-il)metil](etil)amino]tiofeno-2(5H)-tiona.

15 Asimismo se ha descubierto que los nuevos compuestos sustituidos de fórmula (I) se obtienen

a) haciendo reaccionar compuestos de fórmula (II)

4



en la que

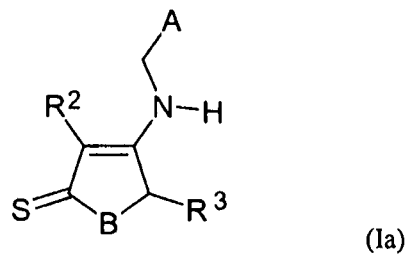
B, R² y R³ poseen los significados indicados anteriormente,
con compuestos de fórmula (III)



en la que

A y R¹ poseen los significados indicados anteriormente,
dado el caso en presencia de un diluyente adecuado y, dado el caso, en
presencia de un coadyuvante ácido (procedimiento 1), o

10 b) haciendo reaccionar compuestos de fórmula (Ia)



en la que A, B, R² y R³ poseen los significados indicados anteriormente,
con compuestos de fórmula (IV)



15 en la que

R¹ posee los significados indicados anteriormente y

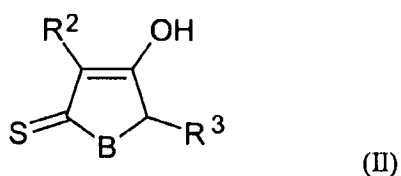
E representa un grupo saliente adecuado, como, por ejemplo, halógeno

5

(en particular bromo, cloro, yodo) u O-sulfonilalquilo y O-sulfonilarilo (en particular O-mesilo, O-tosilo),

dado el caso en presencia de un diluyente adecuado y, dado el caso, en presencia de un aceptor de ácido (procedimiento 2), o

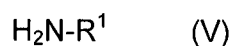
- 5 c) haciendo reaccionar, en un primer paso de reacción, compuestos de fórmula (II)



en la que

B, R² y R³ poseen los significados indicados anteriormente,

- 10 con compuestos de fórmula (V)

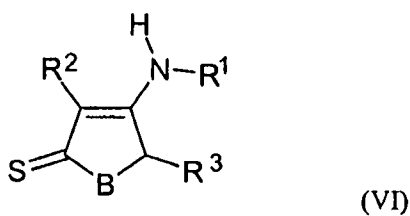


en la que

R¹ posee el significado indicado anteriormente,

dado el caso en presencia de un diluyente adecuado y, dado el caso, en

- 15 presencia de un coadyuvante ácido, y haciendo reaccionar a continuación, en un segundo paso de reacción, los compuestos de fórmula (VI) formados



en la que

B, R¹, R² y R³ poseen los significados indicados anteriormente,
con compuestos de fórmula (VII)



en la que

- 5 E y A poseen los significados indicados anteriormente,
dado el caso en presencia de un diluyente adecuado y, dado el caso, en
presencia de un aceptor de ácido (procedimiento 3).

Finalmente se ha descubierto que los nuevos compuestos de fórmula (I)
poseen propiedades biológicas muy marcadas y son especialmente adecuados
10 para combatir parásitos animales, en particular insectos, arácnidos y
nematodos, que aparecen en la agricultura, en bosques, en la protección de
productos almacenados y de materiales, así como en el sector de la higiene.

Dependiendo del tipo de sustituyentes, los compuestos de fórmula (I)
pueden estar presentes, dado el caso, en forma de isómeros geométricos y/u
15 ópticos o en forma de mezclas de isómeros correspondientes con diferentes
composiciones. La invención se refiere tanto a los isómeros puros como a las
mezclas de isómeros.

Los compuestos de acuerdo con la invención vienen definidos de forma
general por la fórmula (I).

20 A continuación se detallarán los sustituyentes y/o intervalos preferidos,
especialmente preferidos y muy especialmente preferidos de los restos
expuestos en la fórmula (I) antes citada.

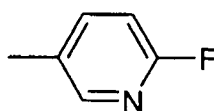
A representa preferentemente 6-fluoro-pirid-3-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 6-
bromo-pirid-3-ilo, 6-metil-pirid-3-ilo, 6-trifluorometil-pirid-3-ilo, 6-
25 trifluorometoxi-pirid-3-ilo, 6-cloro-1,4-piridazin-3-ilo, 6-metil-1,4-piridazin-

- 3-ilo, 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo o 2-metil-1,3-tiazol-5-ilo, 2-cloro-pirimidin-5-ilo, 2-trifluorometil-pirimidin-5-ilo, 5,6-difluoro-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-bromo-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-yodo-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-fluoro-6-cloro-pirid-3-ilo, 5,6-dicloro-pirid-3-ilo, 5-bromo-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-yodo-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-fluoro-6-bromo-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-bromo-pirid-3-ilo, 5,6-dibromo-pirid-3-ilo, 5-fluoro-6-yodo-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-yodo-pirid-3-ilo, 5-bromo-6-yodo-pirid-3-ilo, 5-metil-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-metil-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-metil-6-bromo-pirid-3-ilo, 5-metil-6-yodo-pirid-3-ilo, 5-difluorometil-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-difluorometil-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-difluorometil-6-bromo-pirid-3-ilo o 5-difluorometil-6-yodo-pirid-3-ilo.
- 5
- B representa preferentemente oxígeno.
- R¹ representa preferentemente alquilo C₁-C₅, alquenilo C₂-C₅, cicloalquilo C₃-C₅ o cicloalquilalquilo C₃-C₅ sustituido, dado el caso, con flúor.
- 10
- R² representa preferentemente hidrógeno o halógeno.
- R³ representa preferentemente hidrógeno o metilo respectivamente.
- A representa con especial preferencia el resto 6-fluoro-pirid-3-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 6-bromo-pirid-3-ilo, 6-cloro-1,4-piridazin-3-ilo, 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo, 2-cloro-pirimidin-5-ilo, 5-fluoro-6-cloro-pirid-3-ilo, 5,6-dicloro-pirid-3-ilo, 5-bromo-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-fluoro-6-bromo-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-bromo-pirid-3-ilo, 5,6-dibromo-pirid-3-ilo, 5-metil-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-yodo-pirid-3-ilo o 5-difluorometil-6-cloro-pirid-3-ilo.
- 20
- B representa con especial preferencia oxígeno.
- R¹ representa con especial preferencia metilo, etilo, propilo, vinilo, alilo, propargilo, ciclopropilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo o 2-fluoro-
- 25

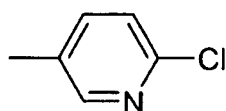
ciclopropilo.

- R^2 representa con especial preferencia hidrógeno, flúor o cloro.
- R^3 representa con especial preferencia hidrógeno.
- B representa con muy especial preferencia oxígeno.
- 5 A representa con muy especial preferencia el resto 6-cloro-pirid-3-ilo, 6-bromo-pirid-3-ilo, o 6-cloro-1,4-piridazin-3-ilo, 5-fluoro-6-cloro-pirid-3-ilo o 5-fluoro-6-bromo-pirid-3-ilo.
- R^1 representa con muy especial preferencia metilo, etilo, n-propilo, n-prop-2-enilo, n-prop-2-inilo, ciclopropilo, 2-fluoroetilo o 2,2-difluoroetilo.
- 10 R^2 representa con muy especial preferencia hidrógeno.
- R^3 representa con muy especial preferencia hidrógeno.

En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I), A representa 6-fluoro-pirid-3-ilo

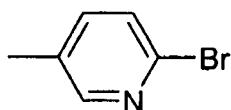


- 15 En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I), A representa 6-cloro-pirid-3-ilo

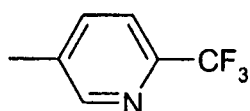


En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), A representa 6-bromo-pirid-3-ilo

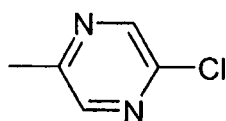
9



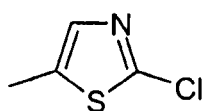
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), A representa 6-trifluorometil-pirid-3-ilo



5 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), A representa 6-cloro-1,4-piridazin-3-ilo



En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I), A representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo



10

A continuación se define otro grupo de compuestos de fórmula (I) preferidos en los que

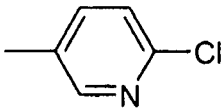
A representa pirid-3-ilo sustituido en posición 6 con flúor, cloro, bromo, metilo o trifluorometilo, o 2-cloro-pirazin-5-ilo o 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo,

- B representa oxígeno,
- R¹ representa haloalquilo C₁₋₃, haloalquenilo C₂₋₃, halociclopropilo (en el
 que halógeno representa en especial flúor o cloro),
- R² representa hidrógeno o halógeno,
- 5 R³ representa hidrógeno o metilo,
- A representa preferentemente 6-fluoro-pirid-3-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 6-
 bromo-pirid-3-ilo, 6-trifluorometil-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirazin-5-ilo o 2-cloro-
 1,3-tiazol-5-ilo,
- B representa preferentemente oxígeno,
- 10 R¹ representa preferentemente difluorometilo, 2-floroetilo, 2,2-difluoroetilo,
 2-cloro-2-fluoroetilo, 3-fluoro-n-propilo, 2-fluorovinilo, 3,3-difluoroprop-2-
 enilo o 3,3-dicloroprop-2-enilo,
- R² representa preferentemente hidrógeno o halógeno (en el que halógeno
 representa en especial flúor o cloro),
- 15 R³ representa preferentemente hidrógeno,
- A representa con especial preferencia el resto 6-cloro-pirid-3-ilo o 6-
 bromo-pirid-3-ilo,
- B representa con especial preferencia oxígeno,
- P¹ representa con especial preferencia 2-fluoroetilo o 2,2-difluoroetilo,
- 20 R² representa con especial preferencia hidrógeno,
- R³ representa con especial preferencia hidrógeno,
- A representa con muy especial preferencia el resto 6-cloro-pirid-3-ilo o 6-
 bromo-pirid-3-ilo,
- B representa con muy especial preferencia oxígeno,
- 25 R¹ representa con muy especial preferencia 2,2-difluoroetilo,

11

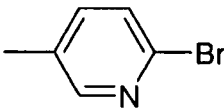
R² representa con muy especial preferencia hidrógeno,
R³ representa con muy especial preferencia hidrógeno.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y A 6-cloro-pirid-3-ilo

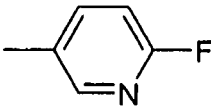


5

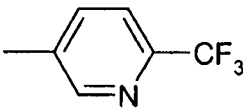
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y A 6-bromo-pirid-3-ilo



En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y A 6-fluoro-pirid-3-ilo



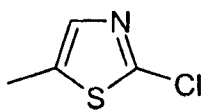
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y A 6-trifluorometilo-pirid-3-ilo



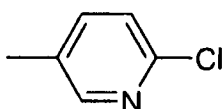
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y A 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo

15

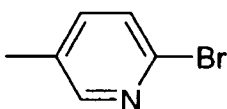
12



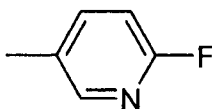
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y A 6-cloro-pirid-3-ilo



5 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y A 6-bromo-pirid-3-ilo



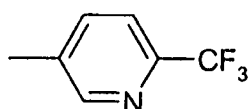
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y A 6-fluoro-pirid-3-ilo



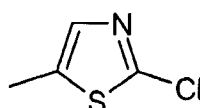
10

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y A 6-trifluorometil-pirid-3-ilo

13



En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I) representan R² y R³ hidrógeno, B oxígeno y A 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo



5 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I) representan R¹ difluorometilo, R² y R³ hidrógeno y B oxígeno.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I) representan R¹ 2-fluoroetilo, R² y R³ hidrógeno y B oxígeno.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I) representan R¹
10 2,2-difluoroetilo, R² y R³ hidrógeno y B oxígeno.

Las definiciones de restos y/o las indicaciones expuestas anteriormente en general o en intervalos preferidos se pueden combinar aleatoriamente entre sí, es decir, también entre los intervalos preferidos correspondientes.

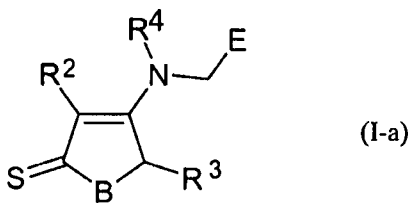
De acuerdo con la invención se prefieren los compuestos de fórmula (I)
15 en la que esté presente una combinación de los significados expuestos anteriormente como preferidos.

De acuerdo con la invención se prefieren especialmente los compuestos de fórmula (I) en la que esté presente una combinación de los significados expuestos anteriormente como especialmente preferidos.

20 De acuerdo con la invención se prefieren muy especialmente los

compuestos de fórmula (I) en la que esté presente una combinación de los significados expuestos anteriormente como muy especialmente preferidos.

Un subgrupo preferido de los compuestos enaminiotiocarbónicos de acuerdo con la invención son los de fórmula (I-a)



- 5
- en la que
- E
- representa pirid-2-ilo o pirid-4-ilo, o pirid-3-ilo que, dado el caso, está sustituido en posición 6 con flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo o trifluorometoxi, o piridazin-3-ilo que, dado el caso, está sustituido en
- 10
- posición 6 con cloro o metilo, o pirazin-3-ilo o 2-cloro-pirazin-5-ilo o 1,3-tiazol-5-ilo que, dado el caso, está sustituido en posición 2 con cloro o metilo,
- R⁴
- representa haloalquilo, haloalquenilo, halocicloalquilo o halocicloalquilalquilo, y
- 15
- R², R³ y B poseen los significados antes indicados.

A continuación se detallarán los sustituyentes o intervalos preferidos de los restos expuestos en la fórmula (I-a) mencionada anterior y posteriormente.

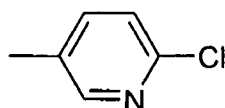
- E
- representa preferentemente 6-fluoro-pirid-3-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 6-bromo-pirid-3-ilo, 6-metil-pirid-3-ilo, 6-trifluorometil-pirid-3-ilo, 6-trifluorometoxi-pirid-3-ilo, 6-cloro-1,4-piridazin-3-ilo, 6-metil-1,4-piridazin-
- 20

3-ilo, 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo o 2-metil-1,3-tiazol-5-ilo.

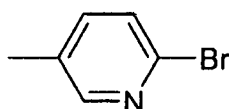
- B representa preferentemente oxígeno.
- R² representa preferentemente hidrógeno o halógeno (en el que halógeno representa en especial flúor o cloro).
- 5 R³ representa preferentemente hidrógeno o metilo.
- R⁴ representa preferentemente alquilo C₁-C₅, alquenilo C₂-C₅, cicloalquilo C₃-C₅ o cicloalquilalquilo C₃-C₅.
- E representa con especial preferencia el resto 6-fluoro-pirid-3-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 6-bromo-pirid-3-ilo, 6-cloro-1,4-piridazin-3-ilo, 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo.
- 10 B representa con especial preferencia oxígeno.
- R² representa con especial preferencia hidrógeno.
- R³ representa con especial preferencia hidrógeno.
- R⁴ representa con especial preferencia 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2-fluorociclopropilo.
- 15 E representa con muy especial preferencia el resto 6-cloro-pirid-3-ilo, 6-bromo-pirid-3-ilo o 6-cloro-1,4-piridazin-3-ilo.
- B representa con muy especial preferencia oxígeno.
- R² representa con muy especial preferencia hidrógeno.
- 20 R³ representa con muy especial preferencia hidrógeno.
- R⁴ representa con muy especial preferencia 2,2-difluoroetilo.

En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a), E representa 6-cloro-pirid-3-ilo

16

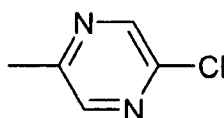


En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a), E representa 6-bromo-pirid-3-ilo

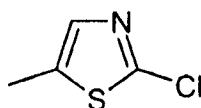


5

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a), E representa 6-cloro-1,4-piridazin-3-ilo



En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a), E representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo



A continuación se define otro grupo de compuestos de fórmula (I-a) preferidos, en la que

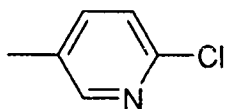
E representa pirid-3-ilo sustituido en posición 6 con flúor, cloro, bromo,

- metilo o trifluorometilo, o 2-cloro-pirazin-5-ilo o 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo,
- B representa oxígeno, azufre o metileno,
- R² representa hidrógeno o halógeno,
- R³ representa hidrógeno o metilo,
- 5 R⁴ representa haloalquilo C₁₋₃, haloalquenilo C₂₋₃, halociclopropilo (en el que halógeno representa en especial flúor o cloro),
- E representa preferentemente 6-fluoro-pirid-3-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 6-bromo-pirid-3-ilo, 6-trifluorometil-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirazin-5-ilo o 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo,
- 10 B representa preferentemente oxígeno,
- R² representa preferentemente hidrógeno o halógeno (en el que halógeno representa en especial flúor o cloro),
- R³ representa preferentemente hidrógeno respectivamente,
- R⁴ representa preferentemente difluorometilo, 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo,
- 15 2-cloro-2-fluoroetilo, 3-fluoro-n-propilo, 2-fluorovinilo, 3,3-difluoro-prop-2-enilo o 3,3-dicloro-prop-2-enilo,
- E representa con especial preferencia el resto 6-cloro-pirid-3-ilo o 6-bromo-pirid-3-ilo,
- B representa con especial preferencia oxígeno,
- 20 R² representa con especial preferencia hidrógeno,
- R³ representa con especial preferencia hidrógeno,
- R⁴ representa con especial preferencia 2-fluoroetilo o 2,2-difluoroetilo,
- E representa con muy especial preferencia el resto 6-cloro-pirid-3-ilo o 6-bromo-pirid-3-ilo,
- 25 B representa con muy especial preferencia oxígeno,

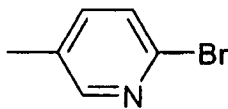
18

- R^2 representa con muy especial preferencia hidrógeno,
 R^3 representa con muy especial preferencia hidrógeno,
 R^4 representa con muy especial preferencia 2,2-difluoroetilo.

En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a) representan R^3
5 hidrógeno, B oxígeno y E 6-cloro-pirid-3-ilo

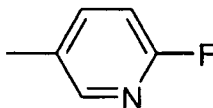


En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a) representan R^3
hidrógeno, B oxígeno y E 6-bromo-pirid-3-ilo

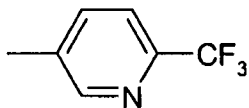


10

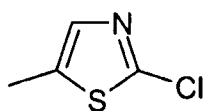
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a) representan R^3
hidrógeno, B oxígeno y E 6-fluoro-pirid-3-ilo



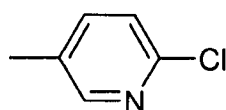
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a) representan R^3
15 hidrógeno, B oxígeno y E 6-trifluorometil-pirid-3-ilo



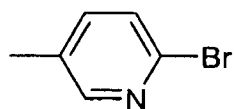
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a) representan R^3 hidrógeno, B oxígeno y E 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo



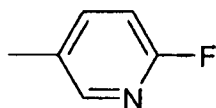
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y E 6-cloro-pirid-3-ilo



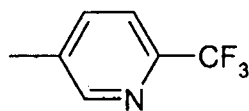
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y E 6-bromo-pirid-3-ilo



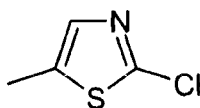
10 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y E 6-fluoro-pirid-3-ilo



En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y E 6-trifluorometil-pirid-3-ilo



En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y E 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo

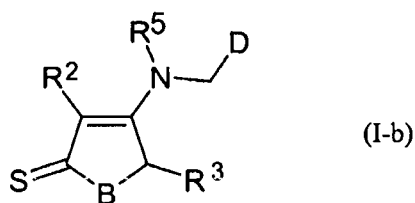


5 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a) representan R^4 difluorometilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B oxígeno.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a) representan R^4 2-fluoroetilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B oxígeno.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-a) representan R^4
10 2,2-difluoroetilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B oxígeno.

Otro subgrupo preferido de los compuestos enamintiocarbónicos de acuerdo con la invención son los de fórmula (I-b)

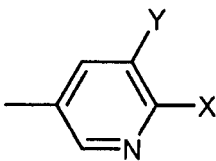


en la que

15 D representa un resto pirimidinilo, pirazolilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo o 1,2,5-tiadiazolilo que, dado el caso, está sustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo

C₁-C₄ (el cual, dado el caso, está sustituido con flúor y/o cloro), alquil-C₁-C₃-tio (el cual, dado el caso, está sustituido con flúor y/o cloro) o alquil-C₁-C₃-sulfonilo (el cual, dado el caso, está sustituido con flúor y/o cloro),

- 5 o
- D representa un resto



en el que
X e Y poseen los significados antes indicados,

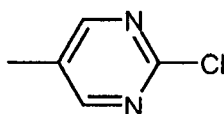
- 10 R⁵ representa hidrógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo o alcoxi, y R², R³ y B poseen los significados antes indicados.
A continuación se detallarán los sustituyentes y/o intervalos preferidos de los restos expuestos en la fórmula (I-b) mencionada anterior y posteriormente.
- 15 D representa preferentemente 2-cloro-pirimidin-5-ilo o 2-trifluorometil-pirimidin-5-ilo,
asimismo
- D representa preferentemente uno de los restos 5,6-difluoro-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-bromo-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-yodo-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-fluoro-6-cloro-pirid-3-ilo, 5,6-dicloro-pirid-3-ilo, 5-bromo-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-yodo-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-fluoro-6-bromo-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-bromo-pirid-3-ilo, 5,6-dibromo-pirid-3-ilo, 5-fluoro-6-yodo-pirid-3-
- 20

38

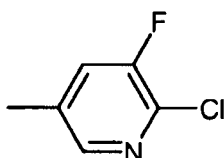
- ilo, 5-cloro-6-yodo-pirid-3-ilo, 5-bromo-6-yodo-pirid-3-ilo, 5-metil-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-metil-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-metil-6-bromo-pirid-3-ilo, 5-metil-6-yodo-pirid-3-ilo, 5-difluorometil-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-difluorometil-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-difluorometil-6-bromo-pirid-3-ilo, 5-difluorometil-6-yodo-pirid-3-ilo.
- 5 B representa preferentemente oxígeno.
- R² representa preferentemente hidrógeno o halógeno (representado halógeno en especial flúor o cloro).
- R³ representa preferentemente hidrógeno.
- 10 R⁵ representa preferentemente y con especial preferencia alquilo C₁-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₄.
- D representa con especial preferencia 2-cloro-pirimidin-5-ilo, 5-fluoro-6-cloro-pirid-3-ilo, 5,6-dicloro-pirid-3-ilo, 5-bromo-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-fluoro-6-bromo-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-bromo-pirid-3-ilo, 5,6-dibromo-pirid-3-ilo, 5-metil-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-yodo-pirid-3-ilo o 5-difluorometil-6-cloro-pirid-3-ilo.
- 15 B representa con especial preferencia oxígeno.
- R² representa con especial preferencia hidrógeno.
- R³ representa con especial preferencia hidrógeno.
- 20 D representa con muy especial preferencia 5-fluoro-6-cloro-pirid-3-ilo o 5-fluoro-6-bromo-pirid-3-ilo.
- B representa con muy especial preferencia oxígeno.
- R² representa con muy especial preferencia hidrógeno.
- R³ representa con muy especial preferencia hidrógeno.
- 25 R⁵ representa con muy especial preferencia metilo, etilo, propilo, vinilo,

alilo, propargilo o ciclopropilo.

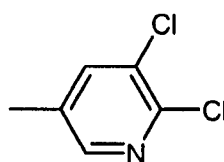
En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y D 2-cloro-pirimidin-5-ilo



5 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5-fluoro-6-cloro-pirid-3-ilo

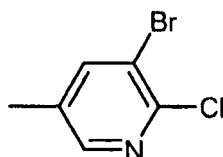


En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5,6-dicloro-pirid-3-ilo



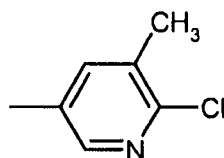
10

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5-bromo-6-cloro-pirid-3-ilo

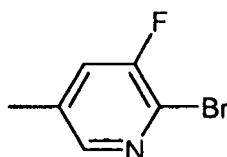


En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R³

hidrógeno, B oxígeno y D 5-metil-6-cloro-pirid-3-ilo

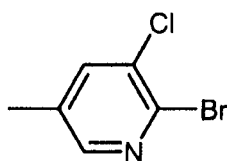


En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5-fluoro-6-bromo-pirid-3-ilo

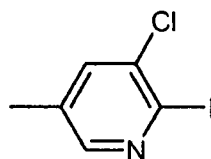


5

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5-cloro-6-bromo-pirid-3-ilo

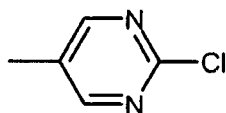


10 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5-cloro-6-yodo-pirid-3-ilo

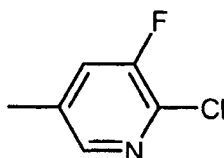


En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R² y R³ hidrógeno, B oxígeno y D 2-cloro-pirimidin-5-ilo

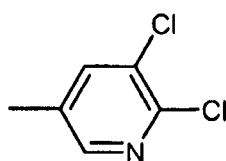
25



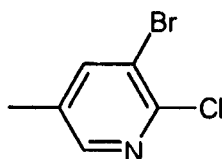
En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y D 5-fluoro-6-cloro-pirid-3-ilo



5 En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y D 5,6-dicloro-pirid-3-ilo



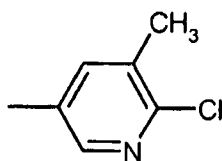
En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y D 5-bromo-6-cloro-pirid-3-ilo



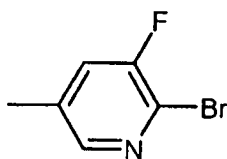
10

En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y D 5-metil-6-cloro-pirid-3-ilo

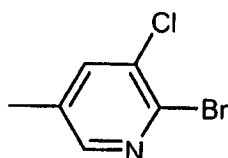
26



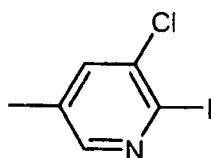
En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y D 5-fluoro-6-bromo-pirid-3-ilo



5 En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y D 5-cloro-6-bromo-pirid-3-ilo



En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y D 5-cloro-6-yodo-pirid-3-ilo



10

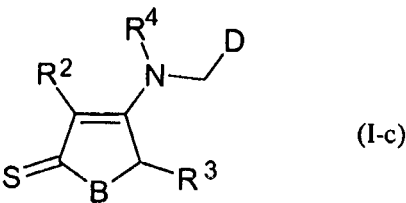
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R^5 metilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B oxígeno.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R^5

etilo, R² y R³ hidrógeno y B oxígeno.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-b) representan R⁵ ciclopropilo, R² y R³ hidrógeno y B oxígeno.

Otro subgrupo preferido de los compuestos enamintiocarbonílicos de
 5 acuerdo con la invención son los de fórmula (I-c)

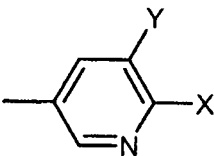


en la que

D representa un resto pirimidinilo, pirazolilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo,
 1,2,4-oxadiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo o 1,2,5-tiadiazolilo que,
 10 dado el caso, está sustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo
 C₁-C₄ (el cual, dado el caso, está sustituido con flúor y/o cloro), alquil-
 C₁-C₃-tio (el cual, dado el caso, está sustituido con flúor y/o cloro) o
 alquil-C₁-C₃-sulfonilo (el cual, dado el caso, está sustituido con flúor y/o
 cloro),

15 o

D representa un resto



en el que

X e Y poseen los significados antes indicados,

R⁴ representa haloalquilo, haloalquenilo, halocicloalquilo o halocicloalquilalquilo,

5 y R², R³ y B poseen los significados antes indicados.

A continuación se detallarán los sustituyentes o intervalos preferidos de los restos expuestos en la fórmula (I-c) mencionada anterior y posteriormente.

D representa preferentemente 2-cloro-pirimidin-5-ilo o 2-trifluorometil-pirimidin-5-ilo,

10 asimismo

D representa preferentemente uno de los restos 5,6-difluoro-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-bromo-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-yodo-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-fluoro-6-cloro-pirid-3-ilo, 5,6-dicloro-pirid-3-ilo, 5-bromo-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-yodo-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-fluoro-6-bromo-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-bromo-pirid-3-ilo, 5,6-dibromo-pirid-3-ilo, 5-fluoro-6-yodo-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-yodo-pirid-3-ilo, 5-bromo-6-yodo-pirid-3-ilo, 5-metil-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-metil-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-metil-6-bromo-pirid-3-ilo, 5-metil-6-yodo-pirid-3-ilo, 5-difluorometil-6-fluoro-pirid-3-ilo, 5-difluorometil-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-difluorometil-6-bromo-pirid-3-ilo, 5-difluorometil-6-yodo-pirid-3-ilo.

20

B representa preferentemente oxígeno.

R² representa preferentemente hidrógeno o halógeno (en el que halógeno representa en especial flúor o cloro).

R³ representa preferentemente hidrógeno.

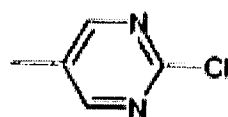
25 R⁴ representa preferentemente alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, cicloalquilo

42 ✓

C₃-C₅ o cicloalquilalquilo C₃-C₅ sustituido con flúor.

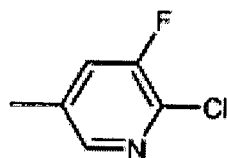
- D representa con especial preferencia 2-cloro-pirimidin-5-ilo, 5-fluoro-6-cloro-pirid-3-ilo, 5,6-dicloro-pirid-3-ilo, 5-bromo-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-fluoro-6-bromo-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-bromo-pirid-3-ilo, 5,6-dibromo-pirid-3-ilo, 5-metil-6-cloro-pirid-3-ilo, 5-cloro-6-yodo-pirid-3-ilo o 5-difluorometil-6-cloro-pirid-3-ilo.
- 5 B representa con especial preferencia oxígeno.
- R² representa con especial preferencia hidrógeno.
- R³ representa con especial preferencia hidrógeno.
- 10 R⁴ representa con especial preferencia 2-fluoroetilo, 2,2-difluoroetilo, 2-fluorociclopropilo.
- D representa con muy especial preferencia 5-fluoro-6-cloro-pirid-3-ilo o 5-fluoro-6-bromo-pirid-3-ilo.
- B representa con muy especial preferencia oxígeno.
- 15 R² representa con muy especial preferencia hidrógeno.
- R³ representa con muy especial preferencia hidrógeno.
- R⁴ representa con muy especial preferencia 2,2-difluoroetilo.

En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y D 2-cloro-pirimidin-5-ilo

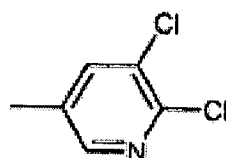


En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5-fluoro-6-cloro-pirid-3-ilo

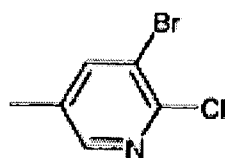
30



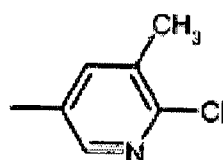
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5,6-dicloro-pirid-3-ilo



5 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5-bromo-6-cloro-pirid-3-ilo



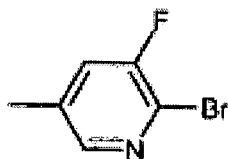
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5-metil-6-cloro-pirid-3-ilo



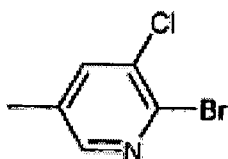
10

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5-fluoro-6-bromo-pirid-3-ilo

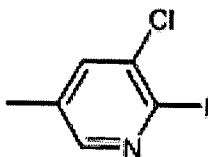
31



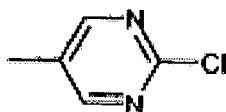
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R^3 hidrógeno, B oxígeno y D 5-cloro-6-bromo-pirid-3-ilo



5 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R^3 hidrógeno, B oxígeno y D 5-cloro-6-yodo-pirid-3-ilo

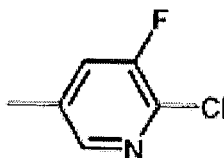


En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y D 2-cloro-pirimidin-5-ilo

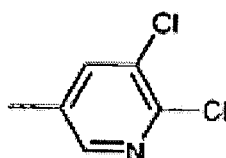


10

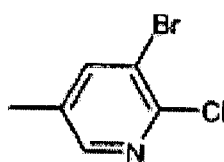
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y D 5-fluoro-6-cloro-pirid-3-ilo



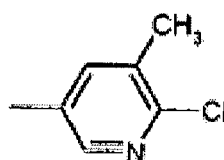
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R² y R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5,6-dicloro-pirid-3-ilo



5 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R² y R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5-bromo-6-cloro-pirid-3-ilo



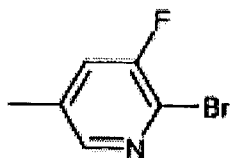
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R² y R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5-metil-6-cloro-pirid-3-ilo



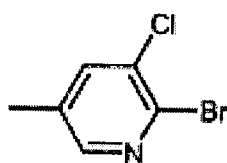
10

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R² y R³ hidrógeno, B oxígeno y D 5-fluoro-6-bromo-pirid-3-ilo

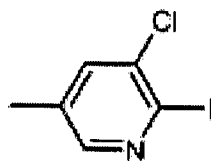
33



En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y D 5-cloro-6-bromo-pirid-3-ilo



5 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R^2 y R^3 hidrógeno, B oxígeno y D 5-cloro-6-yodo-pirid-3-ilo

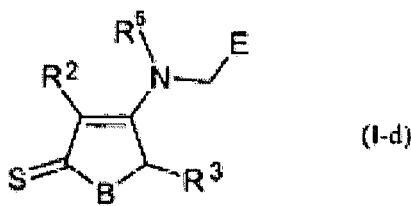


En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R^4 difluorometilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B oxígeno.

10 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R^4 2-fluoroetilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B oxígeno.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-c) representan R^4 2,2-difluoroetilo, R^2 y R^3 hidrógeno y B oxígeno.

Un subgrupo preferido de los compuestos enaminotiocarbolílicos de
15 acuerdo con la invención son los de fórmula (I-d)



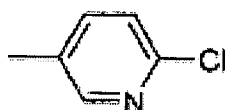
en la que

- E
- representa pirid-2-ilo o pirid-4-ilo, o pirid-3-ilo que, dado el caso, está sustituido en posición 6 con flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo o trifluorometoxi, o piridazin-3-ilo que, dado el caso, está sustituido en posición 6 con cloro o metilo, o pirazin-3-ilo o 2-cloro-pirazin-5-ilo o 1,3-tiazol-5-ilo que, dado el caso, está sustituido en posición 2 con cloro o metilo,
- R⁵
- representa alquilo C₂-C₄, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo o alcoxi,
- 10
- y R², R³ y B poseen los significados antes indicados.
- A continuación se detallarán los sustituyentes o intervalos preferidos de los restos expuestos en la fórmula (I-d) mencionada anterior y posteriormente.
- E
- representa preferentemente 6-fluoro-pirid-3-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 6-bromo-pirid-3-ilo, 6-metil-pirid-3-ilo, 6-trifluorometil-pirid-3-ilo, 6-trifluorometoxi-pirid-3-ilo, 6-cloro-1,4-piridazin-3-ilo, 6-metil-1,4-piridazin-3-ilo, 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo o 2-metil-1,3-tiazol-5-ilo.
- 15
- B
- representa preferentemente oxígeno o metileno.
- R²
- representa preferentemente hidrógeno o halógeno (en el que halógeno representa en especial flúor o cloro).
- 20
- R³
- representa preferentemente hidrógeno o metilo respectivamente.
- R⁵
- representa preferentemente alquilo C₂-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-

C₄ o cicloalquilo C₃-C₄.

- E representa con especial preferencia el resto 6-fluoro-pirid-3-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 6-bromo-pirid-3-ilo, 6-cloro-1,4-piridazin-3-ilo, 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo.
- 5 B representa con especial preferencia oxígeno o metileno.
- R² representa con especial preferencia hidrógeno.
- R³ representa con especial preferencia hidrógeno.
- R⁵ representa con especial preferencia etilo, propilo, vinilo, alilo, propargilo o ciclopropilo.
- 10 E representa con muy especial preferencia el resto 6-cloro-pirid-3-ilo, 6-bromo-pirid-3-ilo o 6-cloro-1,4-piridazin-3-ilo.
- B representa con muy especial preferencia oxígeno.
- R² representa con muy especial preferencia hidrógeno.
- R³ representa con muy especial preferencia hidrógeno.
- 15 R⁵ representa con muy especial preferencia etilo o ciclopropilo.

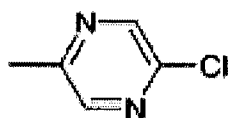
En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d), E representa 6-cloro-pirid-3-ilo



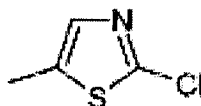
- En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d), E representa
- 20 6-bromo-pirid-3-ilo



En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d), E representa 6-cloro-1,4-piridazin-3-ilo



- 5 En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d), E representa 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo



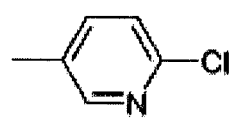
A continuación se define otro grupo de compuestos de fórmula (I-d) preferidos, en la que

- 10 E representa pirid-3-ilo sustituido en posición 6 con flúor, cloro, bromo, metilo o trifluorometilo, o 2-cloro-pirazin-5-ilo o 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo,
 B representa oxígeno, azufre o metileno,
 R^2 representa hidrógeno o halógeno,
 R^3 representa hidrógeno o metilo,
 15 R^5 representa alquilo C_2-C_4 , alquenilo, alquinilo, cicloalquilo o alcoxi,
 E representa preferentemente 6-fluoro-pirid-3-ilo, 6-cloro-pirid-3-ilo, 6-

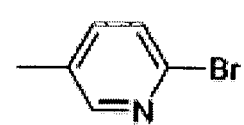
- bromo-pirid-3-ilo, 6-trifluorometil-pirid-3-ilo, 2-cloro-pirazin-5-ilo o 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo,
- B representa preferentemente oxígeno,
- R² representa preferentemente hidrógeno o halógeno (en el que halógeno representa en especial flúor o cloro),
- 5 R³ representa preferentemente hidrógeno respectivamente,
- R⁵ representa preferentemente alquilo C₂-C₄, alquenilo C₂-C₄, alquinilo C₂-C₄ o cicloalquilo C₃-C₄,
- E representa con especial preferencia el resto 6-cloro-pirid-3-ilo o 6-bromo-pirid-3-ilo,
- 10 B representa con especial preferencia oxígeno,
- R² representa con especial preferencia hidrógeno,
- R³ representa con especial preferencia hidrógeno,
- R⁵ representa con especial preferencia etilo, propilo, vinilo, alilo, propargilo o ciclopropilo,
- 15 E representa con muy especial preferencia el resto 6-cloro-pirid-3-ilo o 6-bromo-pirid-3-ilo,
- B representa con muy especial preferencia oxígeno,
- R² representa con muy especial preferencia hidrógeno,
- 20 R³ representa con muy especial preferencia hidrógeno,
- R⁵ representa con muy especial preferencia etilo o ciclopropilo.

En un grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y E 6-cloro-pirid-3-ilo

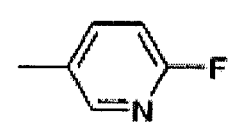
38



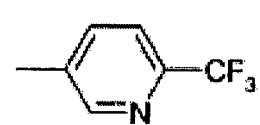
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y E 6-bromo-pirid-3-ilo



5 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y E 6-fluoro-pirid-3-ilo

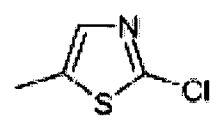


En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y E 6-trifluorometil-pirid-3-ilo

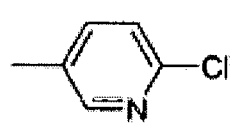


10

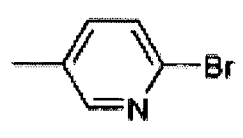
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d) representan R³ hidrógeno, B oxígeno y E 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo



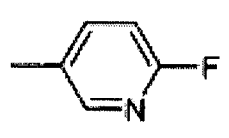
En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d) representan R² y R³ hidrógeno, B oxígeno y E 6-cloro-pirid-3-ilo



5 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d) representan R² y R³ hidrógeno, B oxígeno y E 6-bromo-pirid-3-ilo

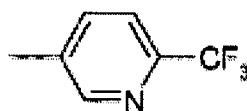


En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d) representan R² y R³ hidrógeno, B oxígeno y E 6-fluoro-pirid-3-ilo

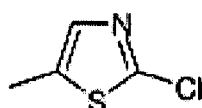


10

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d) representan R² y R³ hidrógeno, B oxígeno y E 6-trifluorometil-pirid-3-ilo



En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d) representan R² y R³ hidrógeno, B oxígeno y E 2-cloro-1,3-tiazol-5-ilo

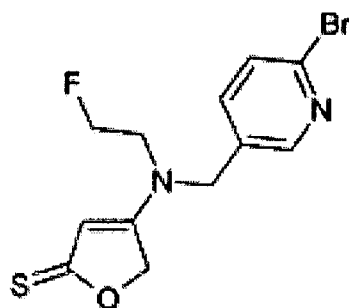


5 En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d) representan R⁵ etilo, R² y R³ hidrógeno y B oxígeno.

En otro grupo destacado de compuestos de fórmula (I-d) representan R⁵ ciclopropilo, R² y R³ hidrógeno y B oxígeno.

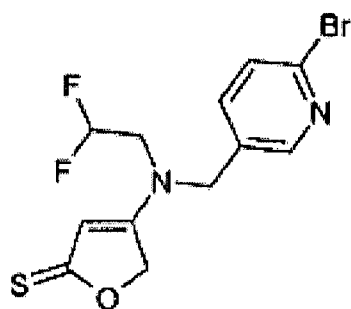
10 En particular son de mencionar los siguientes compuestos de fórmula general (I):

El compuesto (I-1), 4-[[[(6-bromopirid-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]-furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:

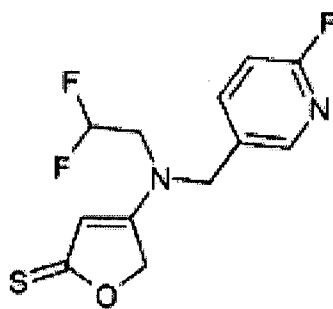


El compuesto (I-2), 4-[[[(6-bromopirid-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]-

furano-2(5H)-tione, posee la fórmula:

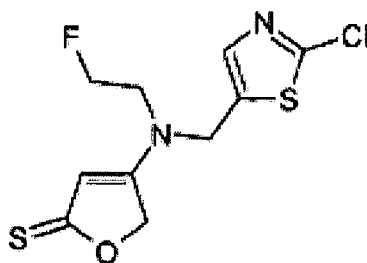


El compuesto (I-3), 4-[(6-fluoropirid-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino}furano-2(5H)-tione, posee la fórmula:



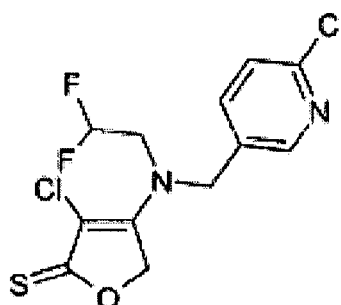
5

El compuesto (I-4), 4-[(2-cloro-1,3-tiazol-5-il)metil](2-fluoroetil)amino}furano-2(5H)-tione, posee la fórmula:

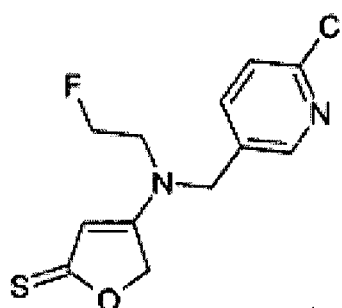


55

El compuesto (I-5), 3-cloro-4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](2-fluoroetil)-amino]furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:

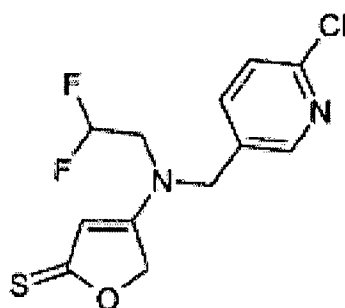


El compuesto (I-6), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:

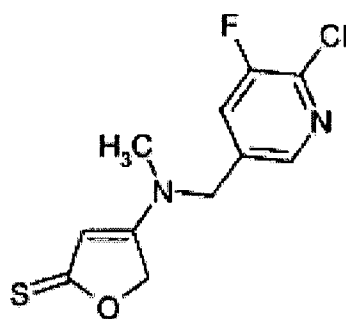


El compuesto (I-7), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:

43



El compuesto (I-8), 4-(((6-cloro-5-fluoropirid-3-il)metil)(metil)amino)-furan-2(5H)-tiona, posee la fórmula:

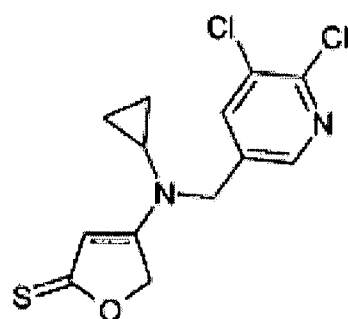


5

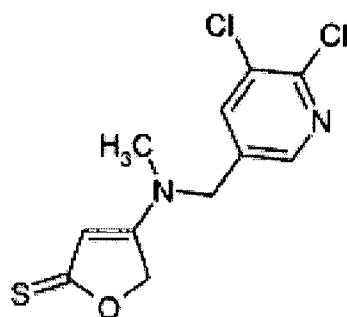
El compuesto (I-9), 4-(((5,6-dicloropirid-3-il)metil)(ciclopropil)amino)-furan-2(5H)-tiona, posee la fórmula:

57

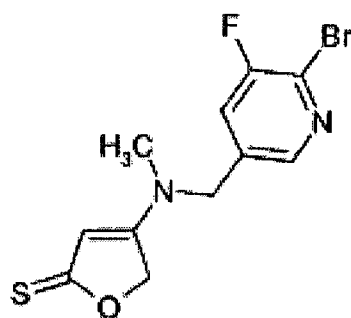
44



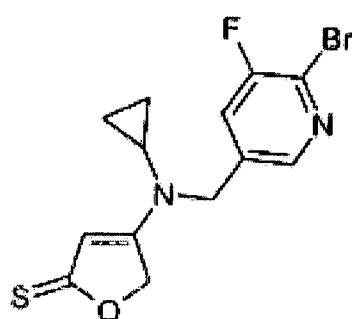
El compuesto (I-10), 4-(((5,6-dicloropirid-3-il)metil)(metil)amino)-furan-2(5H)-tiona, posee la fórmula:



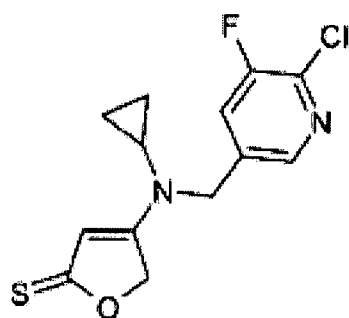
El compuesto (I-11), 4-(((6-bromo-5-fluoropirid-3-il)metil)(metil)amino)-furan-2(5H)-tiona, posee la fórmula:



El compuesto (I-12), 4-[[[6-bromo-5-fluoropirid-3-il)metil](ciclopropil)-amino]furano-2(5H)-tione, posee la fórmula:



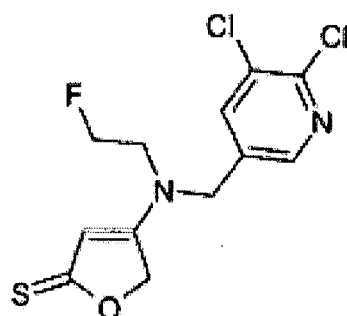
El compuesto (I-13), 4-[[[6-cloro-5-fluoropirid-3-il)metil](ciclopropil)-amino]furano-2(5H)-tione, posee la fórmula:



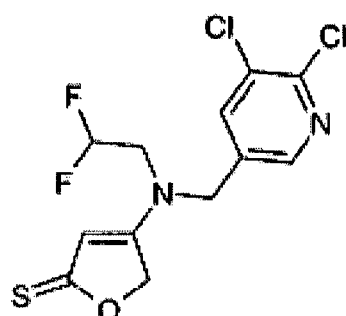
El compuesto (I-14), 4-[[[5,6-dicloropirid-3-il)metil](2-fluoroetil)amino]furano-2(5H)-tione, posee la fórmula:

509

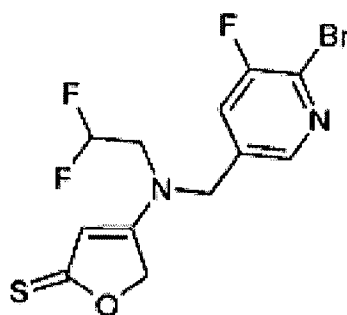
46



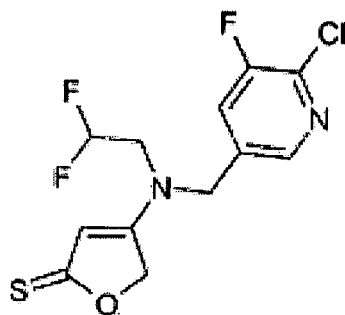
El compuesto (I-15), 4-[(5,6-dicloropirid-3-il)metil](2-fluoroetil)amino}furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:



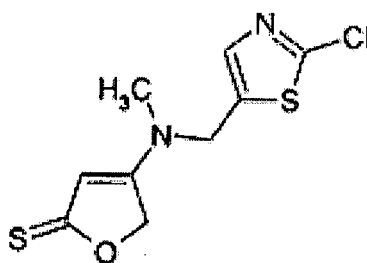
El compuesto (I-16), 4-[(6-bromo-5-fluoropirid-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino}furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:



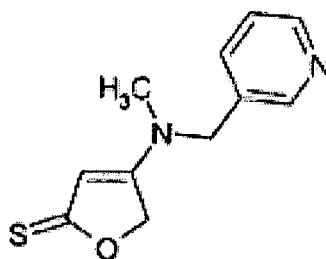
El compuesto (I-17), 4-[[[(6-cloro-5-fluoropirid-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:



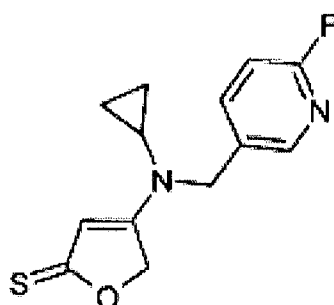
El compuesto (I-18), 4-[[[(2-cloro-2,3-dihidro-1,3-tiazol-5-il)metil](metil)amino]furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:



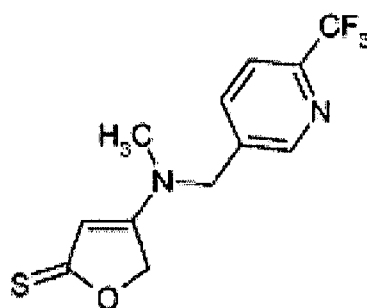
El compuesto (I-19), 4-[metil(pirid-3-ilmetil)amino]furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:



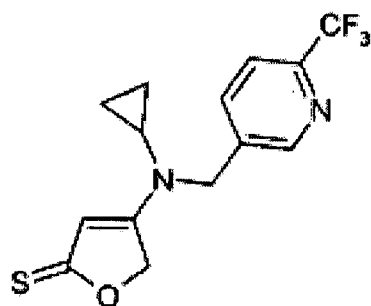
El compuesto (I-20), 4-(ciclopropil[(6-fluoropirid-3-il)metil]amino)furano-2(5H)-tione, posee la fórmula:



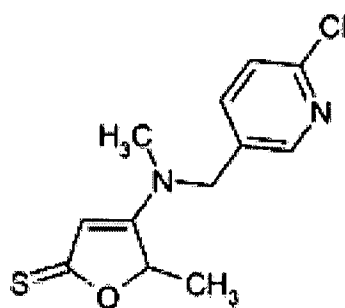
El compuesto (I-21), 4-(metil[[6-(trifluorometil)pirid-3-il]metil]amino)furano-2(5H)-tione, posee la fórmula:



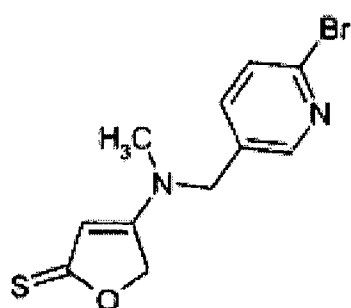
El compuesto (I-22), 4-(ciclopropil[[6-(trifluorometil)pirid-3-il]metil]amino)furano-2(5H)-tione, posee la fórmula:



El compuesto (I-23), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](metil)amino]-5-metil-furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:

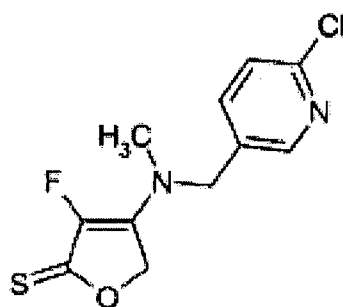


5 El compuesto (I-24), 4-[[[(6-bromopirid-3-il)metil](metil)amino]furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:

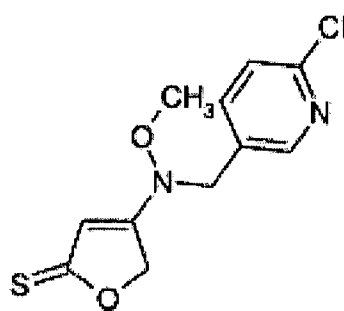


El compuesto (I-25), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](metil)amino]-3-fluoro-

furano-2(5H)-tione, posee la fórmula:

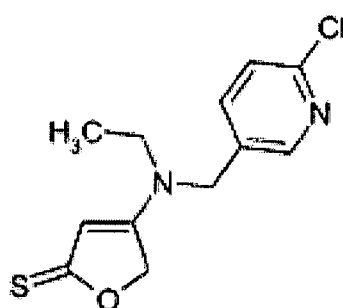


El compuesto (I-26), 4-(((6-cloropirid-3-il)metil)(metoxi)amino)furano-2(5H)-tione, posee la fórmula:

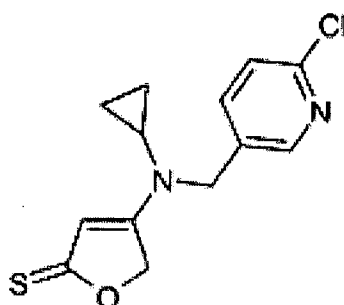


5

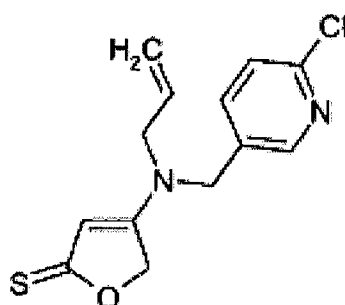
El compuesto (I-27), 4-(((6-cloropirid-3-il)metil)(etil)amino)furano-2(5H)-tione, posee la fórmula:



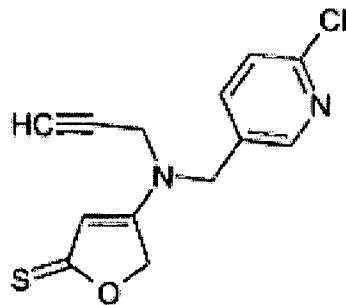
El compuesto (I-28), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](ciclopropil)amino]furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:



El compuesto (I-29), 4-{alil[(6-cloropirid-3-il)metil]amino}furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:



El compuesto (I-30), 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](prop-2-in-1-il)amino]furano-2(5H)-tiona, posee la fórmula:



Los restos sustituidos con halógeno, por ejemplo haloalquilo, están mono- o polihalogenados hasta el número máximo posible de sustituyentes. En el caso de una polihalogenación, los átomos de halógeno pueden ser iguales o diferentes. Halógeno representa flúor, cloro, bromo o yodo, en especial flúor, cloro o bromo.

Son preferidos, especialmente preferidos o muy especialmente preferidos los compuestos que llevan, respectivamente, los sustituyentes mencionados como preferidos, especialmente preferidos o muy especialmente preferidos.

Los restos hidrocarbonados saturados o insaturados, tales como alquilo o alquénilo, combinados también con heteroátomos, como, por ejemplo, alcoxi, pueden ser, en la medida de lo posible, lineales o ramificados respectivamente.

Los restos dado el caso sustituidos pueden estar mono- o polisustituidos, pudiendo ser los sustituyentes iguales o diferentes en el caso de las polisustituciones.

Las definiciones de restos o las indicaciones expuestas anteriormente en general o en intervalos preferidos son válidas de forma correspondiente para los productos finales y para los productos de partida y los productos

intermedios. Estas definiciones de restos se pueden combinar aleatoriamente entre sí, es decir, también entre los intervalos preferidos correspondientes.

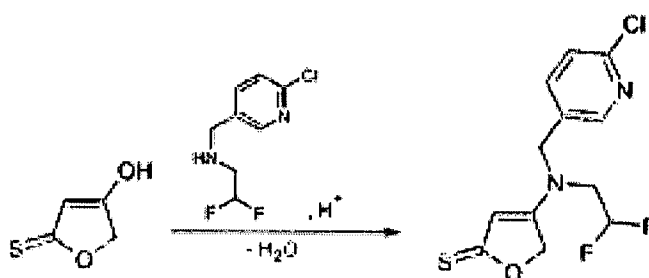
De acuerdo con la invención se prefieren los compuestos de fórmula (I) en los que existe una combinación de los significados expuestos anteriormente
5 como preferidos.

De acuerdo con la invención se prefieren especialmente los compuestos de fórmula (I) en los que existe una combinación de los significados expuestos anteriormente como especialmente preferidos.

De acuerdo con la invención se prefieren muy especialmente los
10 compuestos de fórmula (I) en los que existe una combinación de los significados expuestos anteriormente como muy especialmente preferidos.

Si en el procedimiento 1 de acuerdo con la invención para la preparación de los nuevos compuestos de fórmula (I) se usa como compuesto de fórmula (II), por ejemplo, la 4-hidroxifurano-2(5H)-tione y como compuesto
15 de fórmula (III) la N-[6-cloropiridin-3-il)metil]-2,2-difluoroetano-1-amina, se puede representar el procedimiento de preparación 1 mediante el siguiente esquema de reacción I:

Esquema I



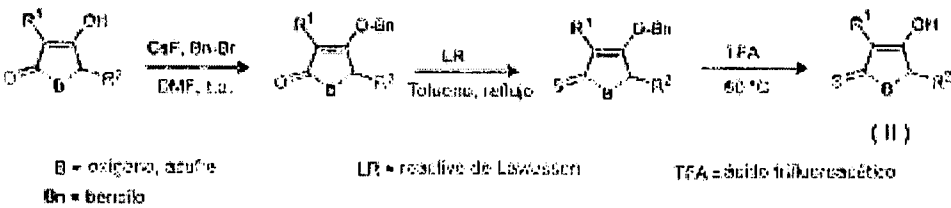
67

Los compuestos necesarios como sustancias de partida para la realización del procedimiento 1 de acuerdo con la invención vienen definidos de forma general por la fórmula (II).

En esta fórmula (II), B, R² y R³ representan preferentemente los restos que se han mencionado ya como sustituyentes preferidos en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) de acuerdo con la invención.

Los compuestos de fórmula (II) se pueden obtener según procedimientos conocidos en la bibliografía (véase el esquema II, por ejemplo para los compuestos de fórmula general II en la que B representa oxígeno y R¹, R² hidrógeno respectivamente: 4-hidroxifurano-2(5H)-tiona (R. Labruère y col., Synthesis 24, 4163-4166, 2006) y B representa azufre y R¹, R² hidrógeno respectivamente: 4-hidroxitiofeno-2(5H)-tiona (R. Labruère y col., Synthesis 24, 4163-4166, 2006).

Esquema II



15

Los demás compuestos que se han de usar como sustancias de partida para la realización del procedimiento 1 de acuerdo con la invención vienen definidos de forma general por la fórmula (III).

En la fórmula (III), A y R¹ presentan los significados ya mencionados en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) de acuerdo con la

20

invención.

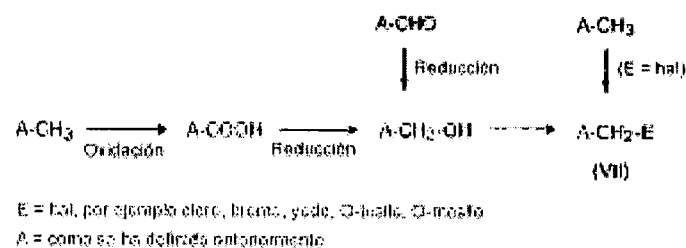
Los compuestos de fórmula (III) se pueden obtener, en parte, en el mercado o según procedimientos conocidos en la bibliografía (véase, por ejemplo, S. Patai "The Chemistry of Amino Group", Interscience Publishers, Nueva York, 1968; compuestos de fórmula general (III) en la que R¹ representa hidrógeno: aminas primarias, y en la que R¹ representa haloalquilo, haloalquenilo o halocicloalquilo: aminas secundarias).

Los compuestos de fórmula (III) también se pueden preparar a partir de los compuestos de fórmula (VII) (véase el esquema III más adelante).

10 Los compuestos de fórmula (VII) se pueden adquirir, en parte, en el mercado, en parte son conocidos y se pueden obtener según procedimientos conocidos (por ejemplo 2-cloro-5-clorometil-1,3-tiazol: documentos DE 3631538 (1988), EP 446913 (1991), EP 780324 (1997), EP 775700 (1997), EP 794180 (1997), WO 9710226 (1997); 6-cloro-3-clorometil-piridina: documentos 15 DE 3630046 A1 (1988), EP 373464 A2 (1990), EP 373464 A2 (1990), EP 393453 A2 (1990), EP 569947 A1 (1993); 6-cloro-3-bromometil-piridina: I. Cabanal-Duvillard y col., Heterocycl. Commun. 5, 257-262 (1999); 6-bromo-3-clorometil-piridina, 6-bromo-3-hidroximetil-piridina: patente de EE.UU. 5420270 A (1995); 6-fluoro-3-clorometil-piridina: J. A. Festi y col., J. Org. Chem. 65, 20 7718-7722 (2000); 6-metil-3-clorometil-piridina: documento EP 302389 A2, E. v der Eycken y col., J. Chem. Soc., Perkin Trans 25, 928-937 (2002); 6-trifluorometil-3-clorometil-piridina: documento WO 2004/062616 A2; 2-cloro-5-clorometil-pirazina: documento JP 05239034 A2).

En el esquema III se representan rutas generales para la preparación de 25 los compuestos de fórmula (VII).

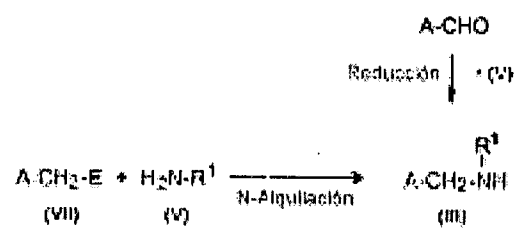
Esquema III



Por ejemplo, los ácidos carboxílicos heterocíclicos (A-COOH) se pueden convertir según procedimientos conocidos en la bibliografía en los compuestos hidroximetilados heterocíclicos correspondientes (A-CH₂-OH), que a continuación se transforman en compuestos hidroximetilados heterocíclicos activados (A-CH₂-E, E = O-tosilo, O-mesilo) o en compuestos halometilados heterocíclicos (A-CH₂-E, E = hal) según procedimientos conocidos en la bibliografía. Estos últimos también se pueden obtener a partir de compuestos heterocíclicos correspondientes con contenido en grupos metilo (A-CH₃), usando agentes de halogenación adecuados conocidos en la bibliografía.

Para la síntesis de los compuestos de fórmula (III) resulta ventajoso hacer reaccionar, por ejemplo, compuestos de fórmula (VII), en la que A y E presentan el significado antes mencionado, con compuestos de fórmula (V), en la que R¹ presenta el significado antes mencionado, dado el caso en presencia de diluyentes y, dado el caso, en presencia de los coadyuvantes de reacción básicos mencionados en el procedimiento de preparación 2 (véase N-alquilación, esquema IV).

Esquema IV



E = hal, por ejemplo cloro, bromo, yodo, Cl-acilo, Cl-aceto
 A = como se ha definido anteriormente

Los compuestos de fórmula (V) se pueden obtener, en parte, en el mercado (véase, por ejemplo, 2-fluoroetilamina o 2,2-difluoroetilamina) o según procedimientos conocidos en la bibliografía (véase, por ejemplo, 3-fluoro-n-propilamina: documento US 6252087 B1; hidrocloruro de 3,3-difluoro-prop-2-enilamina: documento WO 2001/007414 A1; 3,3-dicloro-prop-2-enilamina: documento DE 2747814).

De forma alternativa y en determinados casos también es posible preparar los compuestos de fórmula (III) por aminación reductora a partir de los aldehídos correspondientes (A-CHO) y los compuestos de fórmula (V) (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. XI/1, Georg Thieme Verlag Stuttgart, pág. 602). Los aldehídos (A-CHO) se pueden adquirir, en parte, en el mercado (véanse, por ejemplo, 6-cloro-nicotinaldehído, 6-fluoro-nicotinaldehído, 6-bromo-nicotinaldehído, 2-cloro-1,3-tiazol-5-carbaldehído) o se pueden obtener según procedimientos conocidos en la bibliografía (véanse, por ejemplo, 6-metil-nicotinaldehído: documento EP 104876 A2; 2-cloro-pirazin-5-carboxaldehído: documento DE 3314196 A1).

La síntesis de los compuestos de fórmula general (III) también se

describe, por ejemplo, en los documentos WO 2007/115644, WO 2007/115646 o WO 2008/009360 A2 y se puede llevar a cabo de forma análoga.

En general resulta ventajoso realizar el procedimiento de preparación 1 de acuerdo con la invención en presencia de diluyentes. Los diluyentes se
5 usan ventajosamente en tal cantidad que la mezcla de reacción se pueda agitar bien durante todo el procedimiento. Como diluyente para la realización del procedimiento 1 de acuerdo con la invención se consideran todos los disolventes orgánicos inertes en las condiciones de reacción. Estos disolventes se mencionan en la descripción del procedimiento 2 de acuerdo con la
10 invención.

El procedimiento 1 de acuerdo con la invención naturalmente también se puede realizar en mezclas de los disolventes y diluyentes mencionados.

La preparación de los compuestos de fórmula (I) según el procedimiento de preparación 1 se realiza preferentemente por reacción de los compuestos
15 de fórmula (II) en presencia de los compuestos de fórmula (III), dado el caso en presencia de un coadyuvante ácido y, dado el caso, en uno de los diluyentes indicados.

Como coadyuvantes ácidos se conocen, por ejemplo, ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido nítrico,
20 ácido sulfúrico, ácido fosfórico, o ácidos orgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido esteárico, ácido tartárico, ácido láctico, ácido oleico, ácido metanosulfónico, ácido benzenosulfónico o ácido toluenosulfónico.

La preparación de los compuestos de fórmula (I) según el procedimiento
25 de preparación 1 se realiza con especial preferencia por reacción de los

compuestos de fórmula (II) en presencia de los compuestos de fórmula (III) en un coadyuvante ácido que es al mismo tiempo un diluyente.

Como coadyuvante ácido adecuado que al mismo tiempo es un diluyente se puede usar, por ejemplo, ácido acético.

- 5 La reacción dura en general entre 10 minutos y 20 días. La reacción se lleva a cabo a temperaturas de -10°C a $+150^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $+10^{\circ}\text{C}$ a 100°C , con especial preferencia a temperatura ambiente.

- En principio se puede trabajar a presión normal. Preferentemente se trabaja a presión normal o a presiones de hasta 1,5 MPa y, dado el caso, bajo
10 una atmósfera de gas protector (nitrógeno, helio o argón).

 Para la realización del procedimiento 1 de acuerdo con la invención generalmente se usan por mol del compuesto de fórmula general (II) entre 0,5 y 5,0 moles, preferentemente entre 0,7 y 3,5 moles, con especial preferencia entre 1,0 y 3,0 moles del compuesto amino de fórmula general (III).

- 15 De forma alternativa y con preferencia también se puede trabajar, seleccionando un disolvente y diluyente adecuados (indicados en relación con el procedimiento 2), en condiciones de reacción que permitan separar o eliminar agua, por ejemplo con la ayuda de un separador de agua.

- Los diluyentes preferidos para la realización del procedimiento 1 de
20 acuerdo con la invención son hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, clorobenceno, bromobenceno, nitrobenceno o xileno, en especial benceno y tolueno.

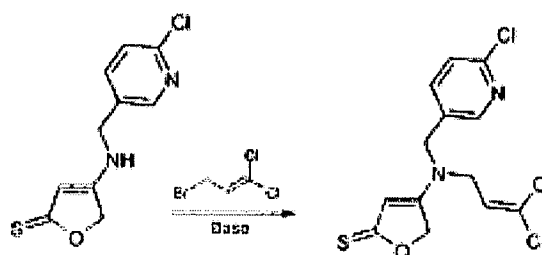
- Para la realización del procedimiento 1 de acuerdo con la invención en un disolvente orgánico también se pueden añadir en general cantidades
25 catalíticas de un coadyuvante ácido mencionado anteriormente.

Como coadyuvantes ácidos se consideran, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico o ácido acético.

Una vez concluida la reacción, se concentra la totalidad de la preparación de reacción. Los productos generados después del procesamiento
5 se pueden purificar de manera habitual por recristalización, destilación al vacío o cromatografía en columna (véanse también los ejemplos de preparación).

Si en el procedimiento 2 de acuerdo con la invención para la preparación de los nuevos compuestos de fórmula (I) se usa como compuesto de fórmula (Ia), por ejemplo, la 4-[[[(6-cloro-piridin-3-il)metil]-amino]furano-
10 2(5H)-tiona y como compuesto de fórmula (IV) el 3-bromo-1,1-dicloro-prop-1-eno, se puede representar el procedimiento de preparación 2 mediante el siguiente esquema de reacción V:

Esquema V



15 Los compuestos necesarios como sustancias de partida para la realización del procedimiento 2 de acuerdo con la invención vienen definidos de forma general por la fórmula (Ia).

En esta fórmula (Ia), A, B, R^2 y R^3 representan preferentemente los

74

restos que se han mencionado ya como sustituyentes preferidos en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) de acuerdo con la invención.

Los compuestos de fórmula (Ia) se pueden obtener según el procedimiento de preparación 1 descrito anteriormente, por ejemplo por
5 reacción de compuestos de fórmula (II) con compuestos de fórmula (III), en la que R¹ representa hidrógeno.

La 4-[[[(6-cloro-piridin-3-il)metil]amino]furano-2(5H)-tione usada especialmente como sustancia de partida para la realización del procedimiento 2 de acuerdo con la invención se conoce por el documento EP 0539533 A1.

10 Los compuestos que se han de usar especialmente como sustancias de partida para la realización del procedimiento 2 de acuerdo con la invención vienen definidos de forma general por la fórmula (IV).

En la fórmula (IV), E y R¹ presentan el significado que se ha mencionado ya en relación con la descripción de las sustancias de fórmula
15 general (I) de acuerdo con la invención.

Los compuestos de fórmula (IV) se pueden adquirir, en parte, en el mercado (véanse, por ejemplo, clorodifluorometano, 1-bromo-2-fluoroetano, 2-bromo-1,1-difluoroetano, 2-bromo-1-cloro-1-fluoroetano, 1-bromo-3-fluoropropano, 3-bromo-1,1-difluoro-prop-1-eno), o se pueden obtener según
20 procedimientos conocidos en la bibliografía (véanse, por ejemplo, 3-bromo-1,1-dicloro-prop-1-eno: documento WO 8800183 A1 (1988); compuestos de fórmula general IV en la que E representa halógeno, tal como cloro, bromo y yodo: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. V/3, Georg Thieme Verlag Stuttgart, pág. 503, y vol. V/4 pág. 13, 517; E¹ representa
25 mesilato: Crossland, R. K., Servis, K. L. J. Org. Chem. (1970), 35, 3195; E

representa tosilato: Roos, A. T. y col., Org. Synth. Coll., vol. I (1941), 145; Marvel, C. S., Sehera, V. C. Org. Synth. Coll. vol. III (1955), 366).

En general resulta ventajoso realizar el procedimiento de preparación 2 de acuerdo con la invención en presencia de disolventes y en presencia de
5 coadyuvantes de reacción básicos.

Los diluyentes se usan ventajosamente en tal cantidad que la mezcla de reacción se pueda agitar bien durante todo del procedimiento. Como diluyente para la realización del procedimiento 2 de acuerdo con la invención se consideran todos los disolventes orgánicos inertes en las condiciones de
10 reacción.

Como ejemplos son de mencionar: hidrocarburos halogenados, en particular hidrocarburos clorados tales como tetraetileno, tetracloroetano, dicloropropano, cloruro de metileno, diclorobutano, cloroformo, tetraclorocarbono, tricloroetano, tricloroetileno, pentacloroetano,
15 difluorobenceno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, diclorobenceno, clorotolueno, triclorobenceno; alcoholes, tales como metanol, etanol, isopropanol, butanol; éteres, tales como éter etilpropílico, éter metil-terc.-butílico, éter n-butílico, anisol, fenetol, éter ciclohexilmetílico, éter dimetílico, éter dietílico, éter dipropílico, éter diisopropílico, éter di-n-butílico,
20 éter diisobutílico, éter diisoamílico, éter dimetílico de etilenglicol, tetrahidrofurano, dioxano, éter diclorodietílico y poliéteres del óxido de etileno y/u óxido de propileno; aminas, tales como trimetil-, trietil-, tripropil-, tributilamina, N-metilmorfolina, piridina y tetrametilendiamina; hidrocarburos nitrogenados, tales como nitrometano, nitroetano, nitropropano, nitrobenceno,
25 cloronitrobenceno, o-nitrotolueno; nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo,

butironitrilo, isobutironitrilo, benzonitrilo, m-clorobenzonitrilo, así como compuestos tales como dióxido de tetrahidrotiofeno y dimetilsulfóxido, tetrametilensulfóxido, dipropilsulfóxido, bencilmetilsulfóxido, diisobutilsulfóxido, dibutilsulfóxido, diisoamilsulfóxido; sulfonas, tales como dimetil-, dietil-, dipropil-, 5 , dibutil-, difenil-, dihexil-, metiletil-, etilpropil-, etilisobutil- y pentametilensulfona; hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como pentano, hexano, heptano, octano, nonano e hidrocarburos técnicos; por ejemplo los denominados espíritus de petróleo con componentes con puntos de ebullición comprendidos en el intervalo de, por ejemplo, 40°C a 250°C, cimol, fracciones 10 de gasolina con un intervalo de ebullición de 70°C a 190°C, ciclohexano, metilciclohexano, éter de petróleo, ligroína, octano, benceno, tolueno, clorobenceno, bromobenceno, nitrobenceno, xileno; ésteres, tales como acetato de metilo, etilo, butilo, isobutilo, así como carbonato de dimetilo, dibutilo, etileno; amidas, tales como triamida del ácido hexametenfosfórico, 15 formamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dipropilformamida, N,N-dibutilformamida, N-metilpirrolidina, N-metilcaprolactama, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidina, octil-pirrolidona, octilcaprolactama, 1,3-dimetil-2-imidazolindiona, N-formil-piperidina, N,N'-1,4-diformilpiperazina; cetonas, tales como acetona, acetofenona, metiletilcetona, metilbutilcetona.

20 Los diluyentes se usan ventajosamente en tal cantidad que la mezcla de reacción se pueda agitar bien durante todo el procedimiento.

Los diluyentes preferidos para la realización del procedimiento 2 de acuerdo con la invención son éteres, tales como éter metil-terc.-butílico, éter n-butílico, anisol, fenetol, éter ciclohexilmetílico, éter diisopropílico, éter 25 diisobutílico, éter diisoamílico, éter dimetílico de etilenglicol, tetrahidrofurano,

dioxano, éter diclorodietílico y poliéteres del óxido de etileno y/u óxido de propileno, amidas, tales como triamida del ácido hexametenfosfórico, formamida, N-metilformamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dipropil-formamida, N,N-dibutilformamida, benceno, tolueno, clorobenceno, bromobenceno, nitrobenceno, xileno; cetonas, tales como acetona, acetofenona, metiletilcetona o metilbutilcetona.

En el procedimiento de acuerdo con la invención naturalmente también se pueden usar mezclas de los disolventes y diluyentes mencionados.

No obstante, los diluyentes preferidos para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención son éteres, tales como éter metil-terc.-butílico o éteres cíclicos tales como tetrahidrofurano y dioxano, amidas, tales como N,N-dimetilformamida, hidrocarburos aromáticos, tales como benceno o tolueno; cetonas, tales como acetona, metiletilcetona o metilbutilcetona.

Como coadyuvantes de reacción básicos para la realización del procedimiento 2 de acuerdo con la invención se pueden usar todos los neutralizadores de ácido adecuados, tales como aminas, en particular aminas terciarias, así como compuestos alcalinos y alcalinotérreos.

A modo de ejemplo son de mencionar los hidróxidos, hidruros, óxidos y carbonatos del litio, sodio, potasio, magnesio, calcio y bario, así como otros compuestos básicos tales como bases de amidina o bases de guanidina, tales como 1-metil-1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)deco-5-eno (MTBD); diazabicyclo(4.3.0)noneno (DBN), diazabicyclo(2.2.2)octano (DABCO), 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undeceno (DBU), ciclohexiltetrabutylguanidina (CyTEG), ciclohexiltetrametilguanidina (CyTMG), N,N,N,N-tetrametil-1,8-naftaleno-

diamina, pentametilpiperidina, aminas terciarias, tales como trietilamina, trimetilamina, tribencilamina, triisopropilamina, tributilamina, triciclohexilamina, triamilamina, trihexilamina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetiltoluidina, N,N-dimetil-p-aminopiridina, N-metilpirrolidina, N-metil-piperidina, N-metilimidazol, N-metilpirazol, N-metilmorfolina, N-metilhexametilendiamina, piridina, 4-pirrolidinopiridina, 4-dimetilamino-piridina, quinoleína, α -picolina, β -picolina, isoquinoleína, pirimidina, acridina, N,N,N',N'-tetrametilendiamina, N,N,N',N'-tetraetilendiamina, quinoxalina, N-propildiisopropilamina, N-etildiisopropilamina, N,N'-dimetilciclohexilamina, 2,6-lutidina, 2,4-lutidina o trietildiamina.

10 Preferentemente se usan los hidruros del litio o del sodio.

La reacción dura en general entre 10 minutos y 48 horas. La reacción se lleva a cabo a temperaturas de -10°C a $+200^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $+10^{\circ}\text{C}$ a 180°C , con especial preferencia de 60°C a 140°C . En principio se puede trabajar a presión normal. Preferentemente se trabaja a presión normal o a presiones de hasta 15 bar y, dado el caso, bajo una atmósfera de gas protector (nitrógeno, helio o argón).

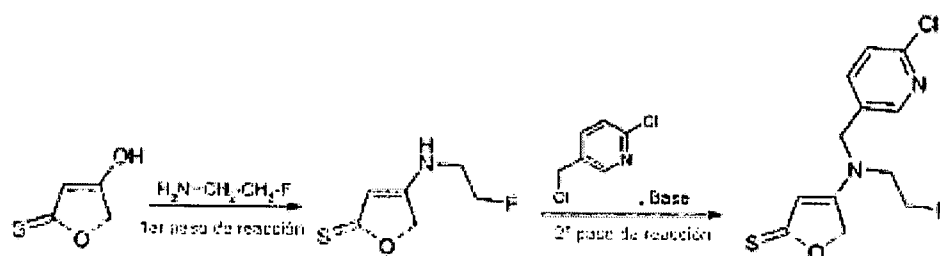
Para la realización del procedimiento 2 de acuerdo con la invención generalmente se usan por mol del compuesto de fórmula general (II) entre 0,5 y 4,0 moles, preferentemente entre 0,7 y 3,0 moles, con especial preferencia entre 1,0 y 2,0 moles del agente de alquilación de fórmula general (IV).

Una vez concluida la reacción, se concentra la totalidad de la preparación de reacción. Los productos generados después del procesamiento se pueden purificar de manera habitual por recristalización, destilación al vacío o cromatografía en columna (véanse también los ejemplos de preparación).

25 Si en el procedimiento 3 de acuerdo con la invención para la preparación de

los nuevos compuestos de fórmula (I) se usa en un primer paso de reacción, por ejemplo, la 4-hidrofurano-2(5H)-tiona como compuesto de fórmula (II) y la 2-fluoroetilamina como compuesto de fórmula (V), y en un segundo paso de reacción se usa como compuesto de fórmula (VI) generado la 4-[(2-fluoroetil)amino]furano-2(5H)-tiona, que se N-alquila con compuestos de fórmula (VII), por ejemplo con 2-cloro-5-(clorometil)piridina, se puede representar el procedimiento de preparación 3 mediante el siguiente esquema de reacción VI:

Esquema VI



10

Los compuestos necesarios como sustancias de partida para la realización del procedimiento 3 de acuerdo con la invención vienen definidos de forma general por la fórmula (II) y han sido descritos en detalle en el procedimiento 1 mencionado anteriormente.

15

Los demás compuestos que se han de usar como sustancias de partida para la realización del procedimiento 3 de acuerdo con la invención vienen definidos de forma general por la fórmula (V).

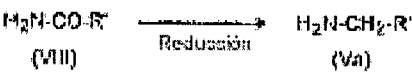
En la fórmula (V), R^1 presenta el significado que se ha mencionado ya en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I) de acuerdo con

la invención.

Los compuestos amino de fórmula (V) en muchos casos se pueden obtener, en parte, en el mercado (véase, por ejemplo, 2-fluoroetilamina o 2,2-difluoroetilamina) o de manera conocida en sí según la reacción de Leuckart-Wallach (por ejemplo 2-fluoroetilamina: patente de EE.UU. 4030994 (1977); compuestos de fórmula (V) en la que R¹ representa alquilo, aminas primarias: véanse, por ejemplo, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. XI/1, 4ª ed. 1957, Georg Thieme Verlag Stuttgart, pág. 648; M. L. Moore en "The Leuckart Reaction" en: Organic Reactions, vol. 5, 2ª ed. 1952, Nueva York, John Wiley & Sons, Inc. Londres) (véanse también, por ejemplo, 3-fluoro-n-propilamina: documento US 6252087 B1; hidrocloreuro de 3,3-difluoroprop-2-enilamina: documento DE 2747314; 2-cloro-2-fluorociclopropilamina, 2,2-diclorociclopropilamina: K. R. Gassen, B. Baasner, J. Fluorine Chem. 49, 127-139, 1990).

Determinados compuestos amino de fórmula (Va), en la que R¹ representa CH₂-R' (R' = resto con contenido en halógeno; halógeno = flúor o cloro), también se pueden obtener de forma alternativa por reducción de amidas de ácido carboxílico halogenadas (VIII) en presencia de agentes reductores adecuados (esquema de reacción VII).

Esquema VII



R' = resto con contenido en halógeno

Como agente reductor preferido es adecuado, por ejemplo, el complejo de borano/sulfuro de dimetilo conocido (véase también la preparación de 2-cloro-2-fluoroetano-1-amina a partir de 2-cloro-2-fluoroacetamida disponible en el mercado).

5 Los demás compuestos que se han de usar como sustancias de partida para la realización del procedimiento 3 de acuerdo con la invención vienen definidos de forma general por la fórmula (VII).

En la fórmula (VII), E y A presentan los significados que se han mencionado ya en relación con la descripción de las sustancias de fórmula (I)
10 de acuerdo con la invención.

Como ya se ha mencionado anteriormente, los compuestos de fórmula general (VII) se pueden adquirir, en parte, en el mercado, en parte son conocidos o se pueden obtener según procedimientos conocidos.

En general resulta ventajoso efectuar el primer paso de reacción del procedimiento de preparación 3 de acuerdo con la invención en presencia de
15 diluyentes y, dado el caso, en presencia de un coadyuvante ácido.

Como coadyuvante ácido se pueden usar, por ejemplo, los coadyuvantes ácidos mencionados anteriormente en relación con el procedimiento 1.

20 Los diluyentes se usan ventajosamente en tal cantidad que la mezcla de reacción se pueda agitar bien durante todo el procedimiento. Como diluyente para la realización del procedimiento 3 de acuerdo con la invención se consideran todos los disolventes orgánicos inertes.

Los diluyentes preferidos para la realización del primer paso de reacción
25 del procedimiento 3 de acuerdo con la invención son hidrocarburos aromáticos,

✓✓

tales como benceno, tolueno, clorobenceno, bromobenceno, nitrobenceno o xileno, en especial benceno y tolueno.

La preparación de los compuestos de fórmula (I) según el procedimiento de preparación 3 se lleva a cabo con especial preferencia haciendo reaccionar, para la realización del primer paso de reacción, compuestos de fórmula (II) en presencia de compuestos de fórmula (V) en un coadyuvante ácido que al mismo tiempo es un diluyente.

Como coadyuvante ácido adecuado que al mismo tiempo es un diluyente se puede usar, por ejemplo, ácido acético.

La reacción dura en general entre 10 minutos y 20 días.

En el segundo paso de reacción se N-alquilan los compuestos de fórmula (VI) con compuestos de fórmula (VII).

En general resulta ventajoso realizar el segundo paso de reacción del procedimiento de preparación 3 de acuerdo con la invención en presencia de diluyentes y en presencia de coadyuvantes de reacción básicos, como, por ejemplo, hidruro sódico.

Como diluyente para este paso de reacción se consideran, por ejemplo, éteres, tales como tetrahidrofurano o dioxano.

Los diluyentes se usan ventajosamente en tal cantidad que la mezcla de reacción se pueda agitar bien durante todo el procedimiento.

La reacción dura en general entre 10 minutos y 48 horas.

La reacción se lleva a cabo a temperaturas de -10°C a $+200^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $+10^{\circ}\text{C}$ a 180°C , con especial preferencia de 60°C a 140°C . Preferentemente se trabaja en unas condiciones de reacción que permitan separar o eliminar agua, por ejemplo con la ayuda de un separador de agua.

Una vez concluida la reacción se concentra la totalidad de la mezcla de reacción. Los productos generados después del procesamiento se puede purificar de manera habitual por recristalización, destilación al vacío o cromatografía en columna (véanse también los ejemplos de preparación).

5 Para la preparación de los nuevos compuestos de fórmula (I), en la que A, B y R¹ a R³ presentan los significados antes mencionados, también se pueden usar, alternativamente y dado el caso, los compuestos de fórmula (IX) como precursores en presencia de un reactivo de sulfuración adecuado conforme al esquema VIII:

10 Esquema VIII



Los compuestos de fórmula general (IX) son conocidos y se pueden obtener conforme a los documentos EP 0539588 A1, WO 2007/115643, WO 2007/115644 o WO 2007/115646.

15 En la bibliografía se describen numerosos reactivos de sulfuración diferentes, por ejemplo sulfuro de hidrógeno (H₂S), sulfuro de hidrógeno/cloruro de hidrógeno (H₂S/HCl), persulfuro de hidrógeno/cloruro de hidrógeno (H₂S₂/HCl), sulfuro de di(diethylaluminio) [(Et₂Al)₂S], sulfuro de etilaluminio polimérico [(EtAlS)_n], disulfuro de silicio (SiS₂), trisulfuro de diboro (B₂S₃),
20 pentacloruro de fósforo/ trisulfuro de dialuminio/sulfato sódico

- ($\text{PCl}_5/\text{Al}_2\text{S}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$), sulfuro de sodio/ácido sulfúrico ($\text{Na}_2\text{S}/\text{H}_2\text{SO}_4$), pentasulfuro de difósforo (P_2S_5), pentasulfuro de difósforo/piridina ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{Py}$), cloruro de dietiltiocarbamilo, pentasulfuro de difósforo/trietilamina ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{NEt}_3$), pentasulfuro de difósforo/ n-butil-litio ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{nBuLi}$), pentasulfuro de difósforo/
- 5 hidrogenocarbonato sódico ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{NaHCO}_3$, reactivo de Scheeren, formación de $\text{Na}^{2+} [\text{P}_4\text{S}_{10}\text{O}]^{2-}$), pentasulfuro de difósforo/metanol ($\text{P}_2\text{S}_5/\text{MeOH}$), SCN-COOEt , PSCl_x (NMe_2) $_{3-x}$ ($x = 0-3$), sulfuro de bis(1,5-ciclooctanodilborilo) [(9-BBN) $_2\text{S}$] como reactivo de sulfuración o como sustituto de pentasulfuro de fósforo, 2,4-disulfuro de 2,4-bis(metiltio)-1,3,2,4-ditiadifosfetano "reactivo de
- 10 Davy metilo" (DR-Me), 2,4-disulfuro de 2,4-bis(etiltio)-1,3,2,4-ditiadifosfetano "reactivo de Davy etilo" (DR-Et), 2,4-disulfuro de 2,4-bis(p-toliltio)-1,3,2,4-ditiadifosfetano "reactivo de Davy p-tolilo o reactivo de Heimgartner" (DR-T), 2,4-bis(4-fenoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano "reactivo de Belleau (BR)", 2,4-bis(4-metoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano "reactivo de
- 15 Lawesson (LR)" (véanse reactivo de Davy: H. Heimgartner y col., *Helv. Chim. Acta* 70, 1987, pág. 1001; reactivo de Belleau: *Tetrahedron* 40, 1984, pág. 2047; *Tetrahedron* 40, 1984, pág. 2663; *Tetrahedron Letters* 24, 1983, pág. 3812; I. Thomson y col., *Org. Synth.* 62, 1984, pág. 158, así como las referencias allí citadas; D. Brillon *Synth. Commun.* 20, 1990, pág. 3085 y las
- 20 referencias allí citadas; tiorización selectiva de oligopéptidos: E. Clausen y col., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* 1964, pág. 785; O. E. Jensen y col., *Tetrahedron* 41, 1985, pág. 5595; reactivo de Lawesson (LR): R. A. Cherkasov y col., *Tetrahedron* 41, 1985, pág. 2567; E. Clausen y col., *Tetrahedron* 37, 1981, pág. 5635; M. P. Cava y col., *Tetrahedron* 41, 1985, pág. 5061; sulfuro de diborilo: *Liebigs Ann. Chem.* 1992, pág. 1081 y las referencias allí citadas;
- 25

85

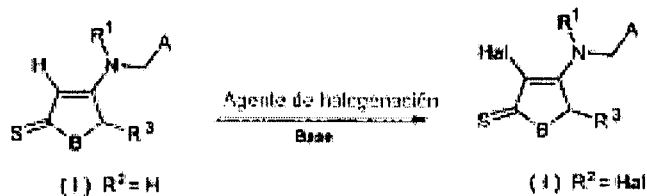
Metzner y col., en *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*, B. Harcourt (ed.), Academic Press, Londres, 1994, pág. 44-45).

De forma alternativa también es posible realizar secuencias de reacciones, como, por ejemplo, una O-alkilación con $R_3O^+BF_4^-$ (R = metilo, etilo) (H. Meerwein y col., *Justus Liebigs Ann. Chem.* 641, 1961, pág. 1) y una
 5 reacción siguiente de los productos intermedios con NaSH anhidro (R. E. Eibeck, *Inorg. Synth.* 7, 1963, pág. 129), la formación *in situ* de sales cloriminio y la reacción siguiente con tetratimolibdatos, en especial tetramolibdato de benciltriethylamonio $[(Ph-CH_2-NEt_3)_2MoS_4]$ (*Tetrahedron Lett.* 36, 1995, pág.
 10 8311) o hexametildisilatiano (TMS_2S) (TMS = trimetilsililo; P. L. Fuchs y col., *J. Org. Chem.* 59, 1994, pág. 248).

Como agente de sulfuración se usan preferentemente reactivos de fósforo, como, por ejemplo, pentasulfuro de difósforo (P_2S_5), pentasulfuro de difósforo/piridina (P_2S_5/Py), pentasulfuro de difósforo/trietilamina (P_2S_5/NEt_3),
 15 pentasulfuro de difósforo/hidrogenocarbonato sódico ($P_2S_5/NaHCO_3$, reactivo de Scheeren) o con especial preferencia 2,4-bis(4-metoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano "reactivo de Lawesson (LR)", 2,4-bis(4-fenoxifenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano "reactivo de Belleau (BR)" o 2,4-bis(4-feniltiofenil)-2,4-ditioxo-1,3,2,4-ditiadifosfetano.

20 Para la síntesis de los compuestos de fórmula (I) en la que R^2 representa halógeno, también se pueden hacer reaccionar alternativamente compuestos de fórmula (I) en la que R^2 representa hidrógeno con agentes de halogenación en presencia de coadyuvantes básicos, conforme al esquema de reacción (IX).

25 Esquema IX:



Agente de halogenación: Selectfluor (para Hal = F),
N-clorosuccinimida (NCS para Hal = Cl),
N-bromosuccinimida (NBS para Hal = Br)

En los compuestos de fórmula (I) necesarios como sustancias de partida, A, B, R¹ y R³ poseen el significado antes mencionado y el sustituyente R² representa hidrógeno.

5 Estos compuestos de fórmula (I) se pueden obtener según los procedimientos de preparación 1 a 3 mencionados anteriormente.

En general resulta ventajoso realizar la halogenación en presencia de diluyentes. Los diluyentes se usan ventajosamente en tal cantidad que la mezcla de reacción se pueda agitar bien durante todo el procedimiento. Como
10 diluyentes para la realización de la halogenación se consideran todos los disolventes orgánicos inertes en las condiciones de reacción.

Como agente de halogenación para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar todos los agentes de halogenación adecuados, por ejemplo compuestos N-halogenados.

15 A modo de ejemplo son de mencionar N-haloaminas tales como bis-(tetrafluoroborato) de 1-clorometil-4-fluorodiazoniabicyclo[2.2.2]-octano (Selectfluor®), N,N-dihaloaminas, amidas de ácido N-halocarboxílico, ésteres de ácido N-halocarbamídico, N-halourea, N-halosulfonilamidas, N-halodisulfonilamidas, N-halosulfonilimidazoles tales como N-fluoro-bis[(trifluoro-

metil)sulfonil]imida y diamidas de ácido N-halocarboxílico tales como N-cloroftalimida, N-bromoftalimida, N-yodoftalimida, N-clorosuccinimida (NCS), N-bromosuccinimida (NBS), N-bromosacarina o N-yodosuccinimida.

Los agentes de halogenación preferidos para la realización de la
5 halogenación son las diamidas de ácido N-halocarboxílico o bis-(tetrafluoroborato) de 1-clorometil-4-fluorodiazoniabicyclo[2.2.2]octano (Selectfluor®).

Los diluyentes preferidos para la realización de la halogenación son nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo, isobutironitrilo,
10 benzonitrilo, m-clorobenzonitrilo.

En el procedimiento de acuerdo con la invención también se pueden usar mezclas de los disolventes y diluyentes mencionados.

Los diluyentes especialmente preferidos para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención son nitrilos, tales como acetonitrilo,
15 propionitrilo o butironitrilo.

La duración de la reacción en este procedimiento es en general de 10 minutos a 48 horas.

La reacción se lleva a cabo a temperaturas de -10°C a +100°C, preferentemente de 0°C a 60°C, con especial preferencia de 10°C a
20 temperatura ambiente.

Una vez concluida la reacción se concentra la totalidad de la preparación de reacción. Los productos generados después del procesamiento se pueden purificar de manera habitual por recristalización, destilación al vacío o cromatografía en columna (véanse también los ejemplos de preparación).

25 Los compuestos de fórmula (I) pueden estar presentes, dado el caso, en

diferentes formas polimórficas o como mezcla de diferentes formas polimórficas. Tanto los polimorfos puros como las mezclas de polimorfos son objeto de la invención y se pueden usar de acuerdo con la invención.

Por la buena tolerabilidad por las plantas, la toxicidad favorable para
 5 animales de sangre caliente y la buena compatibilidad con el medio ambiente, los principios activos de acuerdo con la invención son adecuadas para proteger las plantas y los órganos vegetales, aumentar el rendimiento de la cosecha, mejorar la calidad de los productos cosechados y combatir parásitos animales, en especial insectos, arácnidos, helmintos, nematodos y moluscos, que
 10 aparecen en la agricultura, la horticultura, la cría de animales, en bosques, jardines e instalaciones de ocio, en la protección de productos almacenados y de materiales, así como en el sector de la higiene. Se pueden usar preferentemente como agentes fitoprotectores. Son eficaces frente a especies de sensibilidad normal y resistentes, así como frente a todos o ciertos estadios
 15 de desarrollo. Entre los parásitos antes mencionados se encuentran:

Del orden de los anopluros (fitópteros), por ejemplo, *Damalinia* spp., *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Trichodectes* spp.

De las clase de los arácnidos, por ejemplo, *Acarus siro*, *Aceria cheldoni*, *Aculops* spp., *Aculus* spp., *Amblyomma* spp., *Argas* spp., *Boophilus* spp.,
 20 *Brevipalpus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Chorioptes* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eotetranychus* spp., *Epitrimerus pyri*, *Eutetranychus* spp., *Eriophyes* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Latrodectus mactans*, *Metatetranychus* spp., *Oligonychus* spp., *Ornithodoros* spp., *Panonychus* spp., *Phyllocoptura oleivora*, *Polyphagotarsonemus latus*, *Psoroptes* spp.,
 25 *Rhipicephalus* spp., *Rhizoglyphus* spp., *Sarcoptes* spp., *Scorpio maurus*,

Stenotarsonemus spp., *Tarsonemus* spp., *Tetranychus* spp., *Vasates lycopersici*.

De la clase de los bivalvos, por ejemplo, *Dreissena* spp.

Del orden de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus* spp., *Scutigera* spp.

- 5 Del orden de los coleópteros, por ejemplo, *Acanthoscelides obtectus*, *Adoretus* spp., *Agelastica alni*, *Agriotes* spp., *Amphimallon solstitialis*, *Anobium punctatum*, *Anoplophora* spp., *Anthonomus* spp., *Anthrenus* spp., *Apogonia* spp., *Atomaria* spp., *Attagenus* spp., *Bruchidius obtectus*, *Bruchus* spp., *Ceuthorrhynchus* spp., *Cleonus mendicus*, *Conoderus* spp., *Cosmopolites* spp.,
- 10 *Costelytra zealandica*, *Curculio* spp., *Cryptorhynchus lapathi*, *Dermestes* spp., *Diabrotica* spp., *Epilachna* spp., *Faustinus cubae*, *Gibbium psylloides*, *Heteronychus arator*, *Hylamorpha elegans*, *Hylotrupes bajulus*, *Hypera postica*, *Hypothenemus* spp., *Lachnosterna consanguinea*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Lixus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*,
- 15 *Melolontha melolontha*, *Migdolus* spp., *Monochamus* spp., *Naupactus xanthographus*, *Niptus hololeucus*, *Oryctes rhinoceros*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Oxyctonia jucunda*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllophaga* spp., *Popillia japonica*, *Premnotrypes* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Ptinus* spp., *Rhizobius ventralis*, *Rhizophorthera dominica*,
- 20 *Sitophilus* spp., *Sphenophorus* spp., *Sternuchus* spp., *Symphyletes* spp., *Tenebrio molitor*, *Tribolium* spp., *Trogoderma* spp., *Tychius* spp., *Xylotrechus* spp., *Zabrus* spp.

Del orden de los colémbolos, por ejemplo, *Onychiurus armatus*.

Del orden de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*.

- 25 Del orden de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*.

Del orden de los dípteros, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Bibio hortulanus*, *Calliphora erythrocephala*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomyia* spp., *Cochliomyia* spp., *Cordylobia anthropophaga*, *Culex* spp., *Cuterebra* spp., *Dacus oleae*, *Dermatobia hominis*, *Drosophila* spp., *Fannia* spp., *Gastrophilus* spp., *Hylemyia* spp., *Hyppobosca* spp., *Hypoderma* spp., *Liriomyza* spp., *Lucilia* spp., *Musca* spp., *Nezara* spp., *Oestrus* spp., *Oscinella frit*, *Pegomyia hyoscyami*, *Phorbia* spp., *Stomoxys* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Tipula paludosa*, *Wohlfahrtia* spp.

De la clase de los gasterópodos, por ejemplo, *Arion* spp., *Biomphalaria* spp., *Bulinus* spp., *Deroceras* spp., *Galba* spp., *Lymnaea* spp., *Oncomelania* spp., *Succinea* spp.

De la clase de los helmintos, por ejemplo, *Ancylostoma duodenale*, *Ancylostoma ceylanicum*, *Ancylostoma braziliensis*, *Ancylostoma* spp., *Ascaris lubricoides*, *Ascaris* spp., *Brugia malayi*, *Brugia timori*, *Bunostomum* spp., *Chabertia* spp., *Clonorchis* spp., *Cooperia* spp., *Dicrocoelium* spp., *Dictyocaulus filaria*, *Diphyllbothrium latum*, *Dracunculus medinensis*, *Echinococcus granulosus*, *Echinococcus multilocularis*, *Enterobius vermicularis*, *Faciola* spp., *Haemonchus* spp., *Heterakis* spp., *Hymenolepis nana*, *Hyostromylus* spp., *Loa loa*, *Nematodirus* spp., *Oesophagostomum* spp., *Opisthorchis* spp., *Onchocerca volvulus*, *Ostertagia* spp., *Paragonimus* spp., *Schistosomen* spp., *Strongyloides fuelleborni*, *Strongyloides stercoralis*, *Strongyloides* spp., *Taenia saginata*, *Taenia solium*, *Trichinella spiralis*, *Trichinella nativa*, *Trichinella britovi*, *Trichinella nelsoni*, *Trichinella pseudospiralis*, *Trichostrongylus* spp., *Trichuris trichuria*, *Wuchereria bancrofti*.

Asimismo se pueden combatir protozoos, tales como *Eimeria*.

- Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Anasa tristis*, *Antestiopsis* spp., *Blissus* spp., *Calocoris* spp., *Campylomma livida*, *Cavelerius* spp., *Cimex* spp., *Creontiades dilutus*, *Dasynus piperis*, *Eichelops furcatus*, *Diconocoris hewetti*, *Dysdercus* spp., *Euschistus* spp., *Eurygaster* spp., *Heliopeltis* spp.,
- 5 *Horcias nobilellus*, *Leptocoris* spp., *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus* spp., *Macropes excavatus*, *Miridae*, *Nezara* spp., *Oebalus* spp., *Pentomidae*, *Piesma quadrata*, *Piezodorus* spp., *Psallus seriatus*, *Pseudocysta perseae*, *Rhodnius* spp., *Sahlbergella singularis*, *Scotinophora* spp., *Stephanitis nashi*, *Tibraca* spp., *Triatoma* spp.
- 10 Del orden de los homópteros, por ejemplo, *Acyrtosipon* spp., *Aeneolamia* spp., *Agonoscena* spp., *Aleurodes* spp., *Aleurolobus barodensis*, *Aleurothrixus* spp., *Amrasca* spp., *Anuraphis cardui*, *Aonidiella* spp., *Aphanostigma piri*, *Aphis* spp., *Arboridia apicalis*, *Aspidiella* spp., *Aspidiotus* spp., *Atanus* spp., *Aulacorthum solani*, *Bemisia* spp., *Brachycaudus helichrysi*,
- 15 *Brachycolus* spp., *Brevicoryne brassicae*, *Calligypona marginata*, *Carneiocephala fulgida*, *Ceratovacuna lanigera*, *Cercopidae*, *Ceroplastes* spp., *Chaetosiphon fragaefolii*, *Chionaspis tegalensis*, *Chlorita onukii*, *Chromaphis juglandicola*, *Chrysomphalus ficus*, *Cicadulina mbila*, *Coccomytilus halli*, *Coccus* spp., *Cryptomyzus ribis*, *Dalbulus* spp., *Dialeurodes* spp., *Diaphorina*
- 20 spp., *Diaspis* spp., *Doralis* spp., *Drosicha* spp., *Dysaphis* spp., *Dysmicoccus* spp., *Empoasca* spp., *Eriosoma* spp., *Erythroneura* spp., *Euscelis bilobatus*, *Geococcus coffeae*, *Homalodisca coagulata*, *Hyalopterus arundinis*, *Ioerya* spp., *Idiocerus* spp., *Idioscopus* spp., *Laodelphax striatellus*, *Lecanium* spp., *Lepidosaphes* spp., *Lipaphis erysimi*, *Macrosiphum* spp., *Mahanarva*
- 25 *fimbriolata*, *Melanaphis sacchari*, *Metcalfiella* spp., *Metopolophium dirhodum*,

Monellia costalis, *Monelliopsis pecanis*, *Myzus* spp., *Nasonovia ribisnigri*,
Nephotettix spp., *Nilaparvata lugens*, *Oncometopia* spp., *Orthezia praelonga*,
Parabemisia myricae, *Paratrioza* spp., *Parlatoria* spp., *Pemphigus* spp.,
5 *Peragrinus maidis*, *Phenacoccus* spp., *Phloeomyzus passerinii*, *Phorodon*
humuli, *Phylloxera* spp., *Pinnaspis aspidistrae*, *Planococcus* spp.,
Protopulvinaria pyriformis, *Pseudaulacaspis pentagona*, *Pseudococcus* spp.,
Psylla spp., *Pteromalus* spp., *Pyrilla* spp., *Quadraspidiotus* spp., *Quesada*
gigas, *Rastrococcus* spp., *Rhopalosiphum* spp., *Saissetia* spp., *Scaphoides*
titanus, *Schizaphis graminum*, *Selenaspidus articulatus*, *Sogatata* spp., *Sogatella*
10 *fuscifera*, *Sogatodes* spp., *Stictocephala festina*, *Tenalaphara malayensis*,
Tinocallis caryaefoliae, *Tomaspis* spp., *Toxoptera* spp., *Trialeurodes*
vaporariorum, *Trioxa* spp., *Typhlocyba* spp., *Unaspis* spp., *Viteus vitifolii*.

Del orden de los himenópteros, por ejemplo, *Diprion* spp., *Hoplocampa*
spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

15 Del orden de los isópodos, por ejemplo, *Armadillidium vulgare*, *Oniscus*
asellus, *Porcellio scaber*.

Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes* spp.,
Odontotermes spp.

Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Acronicta major*, *Aedia*
20 *leucomelas*, *Agrotis* spp., *Alabama argillacea*, *Anticarsia* spp., *Barathra*
brassicae, *Bucculatrix thurberiella*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia podana*, *Capua*
reticulana, *Carpocapsa pomonella*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo* spp.,
Choristoneura fumiferana, *Clysis ambiguella*, *Cnaphalocerus* spp., *Earias*
insulana, *Ephesia kuehniella*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Euxoa* spp., *Feltia* spp.,
25 *Galleria mellonella*, *Helicoverpa* spp., *Heliothis* spp., *Hofmannophila*

pseudospretella, *Homona magnanima*, *Hyponomeuta padella*, *Laphygma* spp.,
Lithocolletis blancardella, *Lithophane antennata*, *Loxagrotis albicosta*,
Lymantria spp., *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Mocis repanda*,
Mythimna separata, *Oria* spp., *Oulema oryzae*, *Panolis flammea*, *Pectinophora*
5 *gossypiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris* spp., *Plutella xylostella*, *Prodenia* spp.,
Pseudaletia spp., *Pseudoplusia includens*, *Pyrausta nubilalis*, *Spodoptera* spp.,
Thermesia gemmatilis, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*, *Tortrix viridana*,
Trichoplusia spp.

Del orden de los ortópteros, por ejemplo, *Acheta domesticus*, *Blatta*
10 *orientalis*, *Blattella germanica*, *Gryllotalpa* spp., *Leucophaea maderae*, *Locusta*
spp., *Melanoplus* spp., *Periplaneta americana*, *Schistocerca gregaria*.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Ceratophyllus* spp.,
Xenopsylla cheopis.

Del orden de los sínfilos, por ejemplo, *Scutigerella immaculata*.

15 Del orden de los tisanópteros, por ejemplo, *Baliothrips biformis*,
Enneothrips flavens, *Frankliniella* spp., *Heliethrips* spp., *Hercinothrips femoralis*,
Kakothrips spp., *Rhipiphorocthris cruentatus*, *Scirtothrips* spp., *Taeniothrips*
cardamoni, *Thrips* spp.

Del orden de los tisanuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*.

20 Entre los nematodos parásitos de plantas se encuentran, por ejemplo,
Anguina spp., *Aphelenchoides* spp., *Belonoaimus* spp., *Bursaphelenchus* spp.,
Ditylenchus dipsaci, *Globodera* spp., *Heliocotylenchus* spp., *Heterodera* spp.,
Longidorus spp., *Meloidogyne* spp., *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*,
Rotylenchus spp., *Trichoderus* spp., *Tylenchorhynchus* spp., *Tylenchulus* spp.,
25 *Tylenchulus semipenetrans*, *Xiphinema* spp.

Los compuestos de acuerdo con la invención dado el caso también se pueden usar, a determinadas concentraciones o cantidades de aplicación, como herbicidas, destoxificantes, reguladores del crecimiento o agentes para mejorar las propiedades de las plantas, o como microbicidas, por ejemplo como
 5 fungicidas, antimicóticos, bactericidas, viricidas (incluidos los agentes contra viroides), o como agentes contra MLO (organismo semejante a micoplasma) y RLO (organismo semejante a rickettsia). También se pueden usar, dado el caso, como productos intermedios o precursores para la síntesis de otros principios activos.

10 Los principios activos se pueden incorporar en formulaciones habituales, tales como soluciones, emulsiones, polvos para proyección, suspensiones basadas en agua y aceite, polvos, productos para espolvorear, pastas, polvos solubles, gránulos solubles, gránulos para esparcir, concentrados de suspensión-emulsión, sustancias naturales impregnadas con principio activo,
 15 sustancias sintéticas impregnadas con principio activo, fertilizantes, así como microencapsulaciones en sustancias poliméricas.

Estas formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo mezclando los principios activos con diluyentes, es decir, disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, dado el caso usando agentes tensioactivos, es decir,
 20 emulsionantes y/o dispersantes y/o espumantes. La preparación de las formulaciones se lleva a cabo o bien en instalaciones adecuadas o bien antes o durante la aplicación.

Como coadyuvantes se pueden usar aquellas sustancias que son adecuadas para conferir al agente mismo y/o a las preparaciones derivadas de
 25 él (por ejemplo, caldos de pulverización, desinfectantes para semillas)

propiedades especiales, tales como propiedades técnicas determinadas y/o también propiedades biológicas especiales. Como coadyuvantes típicos se consideran: diluyentes, disolventes y vehículos.

Como diluyentes son adecuados, por ejemplo, agua, líquidos químicos
5 orgánicos polares y apolares, por ejemplo de las clases de los hidrocarburos aromáticos y no aromáticos (tales como parafinas, alquilbencenos, alquilnaftalenos, clorobencenos), los alcoholes y polioles (que, dado el caso, también pueden estar sustituidos, eterificados y/o esterificados), las cetonas (tales como acetona, ciclohexanona), ésteres (también grasas y aceites) y
10 (poli)éteres, las aminas, amidas, lactamas (tales como N-alquilpirrolidonas) y lactonas simples y sustituidas, sulfonas y sulfóxidos (tales como dimetilsulfóxido).

En el caso de usar agua como diluyente también se pueden usar, por ejemplo, disolventes orgánicos como codisolventes. Como disolventes líquidos
15 se consideran fundamentalmente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobenceno, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes, tales como
20 butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilsulfóxido, así como agua.

Como vehículos sólidos se consideran:

Por ejemplo, sales de amonio y polvos minerales naturales, tales como
25 caolines, alúmina, talco, tiza, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de

diatomeas, y polvos minerales sintéticas, tales como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos; como vehículos sólidos para gránulos se consideran: por ejemplo, rocas naturales quebradas y fraccionadas, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como gránulos sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas y gránulos de material orgánico, tales como papel, serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o espumantes se consideran: por ejemplo, emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como ésteres de polioxietileno y ácido graso, éteres de polioxietileno y alcohol graso, por ejemplo éteres alquilarilpoliglicólicos, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, así como hidrolizados de proteínas; como dispersantes se consideran sustancias no iónicas y/o iónicas, por ejemplo de las clases de los éteres de alcohol y POE y/o POP, ésteres de ácido y/o POP-POE, éteres alquilarílicos y/o de POP-POE, aductos de grasa y/o POP-POE, derivados de POE- y/o POP-poliol, aductos de POE- y/o POP-sorbitán o -azúcar, sulfatos, sulfonatos y fosfatos de alquilo o de arilo o los aductos de éter de OP correspondientes. Asimismo son adecuados oligo- o polímeros, por ejemplo a partir de monómeros vinílicos, ácido acrílico, OE y/u OP solos o en combinación con, por ejemplo, (poli)alcoholes o (poli)aminas. Igualmente se pueden usar lignina y sus derivados de ácido sulfónico, celulosas simples y modificadas, ácidos sulfónicos aromáticos y/o alifáticos, así como sus aductos con formaldehído.

En las formulaciones se pueden usar adhesivos, tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en polvo, gránulos o en forma de látex, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalinas y lecitinas, y

fosfolípidos sintéticos.

Se pueden usar colorantes, tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de prusia, y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina metálica, y
5 oligonutrientes, tales como las sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y cinc.

Otros aditivos pueden ser sustancias odoríferas, aceites minerales o vegetales, dado el caso modificados, ceras y nutrientes (también oligonutrientes), tales como las sales de hierro, manganeso, boro, cobre,
10 cobalto, molibdeno y cinc.

Asimismo pueden estar contenidos estabilizadores, tales como estabilizadores frente al frío, conservantes, antioxidantes, productos antisolares u otros agentes que mejoran la estabilidad química y/o física.

Las formulaciones contienen en general entre 0,01 y 98% en peso de
15 principio activo, preferentemente entre 0,5 y 90%.

El principio activo de acuerdo con la invención puede estar presente en sus formulaciones comerciales, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, en mezcla con otros principios activos, tales como insecticidas, cebos, esterilizantes, bactericidas, acaricidas,
20 nematocidas, fungicidas, sustancias reguladoras del crecimiento, herbicidas, destoxificantes, fertilizantes o sustancias semioquímicas.

También es posible mezclarlo con otros principios activos conocidos, tales como herbicidas, fertilizantes, reguladores del crecimiento, destoxificantes, sustancias semioquímicas o también con agentes que mejoran
25 las propiedades de las plantas.

5 Cuando se usan como insecticidas, los principios activos de acuerdo con la invención también pueden estar presentes en sus formulaciones comerciales, así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, en mezcla con agentes sinérgicos. Los agentes sinérgicos son compuestos que incrementan el efecto de los principios activos sin que el agente sinérgico mismo añadido tenga que ser activo.

10 Cuando se usan como insecticidas, los principios activos de acuerdo con la invención pueden estar presentes en sus formulaciones comerciales así como en las formas de aplicación preparadas a partir de estas formulaciones, en mezcla con inhibidores que reducen la degradación del principio activo tras aplicarlo en el entorno de la planta, sobre la superficie de partes de la planta o sobre tejidos vegetales.

15 El contenido de principios activos en las formas de aplicación preparadas a partir de las formulaciones comerciales puede variar en amplios intervalos. La concentración de principios activos en las formas de aplicación puede encontrarse entre 0,00000001 y 95% en peso de principio activo, preferentemente entre 0,00001 y 1% en peso.

La aplicación se efectúa de manera habitual, adaptada a las formas de aplicación.

20 De acuerdo con la invención se pueden tratar todas las plantas y partes de plantas. Por plantas se entiende todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (que incluyen las plantas de cultivo presentes en la naturaleza). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener mediante procedimientos de cultivo y de optimización convencionales o mediante procedimientos

25

biotecnológicos y de ingeniería genética o mediante combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que pueden ser protegidas o no por derechos de protección de variedades. Por partes de plantas se entiende todas las partes aéreas y
5 subterráneas y órganos de las plantas, tales como brote, hoja, flor y raíz, citándose a modo de ejemplo hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, bulbos y rizomas. Entre las partes de plantas se encuentran también los productos cosechados y el material reproductor vegetativo y generativo, por ejemplo plantones, bulbos, rizomas,
10 esquejes y semillas.

El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y partes de plantas con los principios activos se lleva a cabo directamente o actuando sobre su entorno, hábitat o espacio de almacenamiento, mediante los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo por inmersión,
15 pulverizado, vaporización, nebulización, esparcimiento, extensión, inyección y, en el caso del material reproductor, especialmente en el caso de semillas, también por recubrimiento mono- o multicapa.

Como ya se ha mencionado anteriormente, se pueden tratar de acuerdo con la invención todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferida se tratan especies vegetales y variedades vegetales silvestres u
20 obtenidas mediante procedimientos de cultivo biológicos convencionales, tales como cruzamiento o fusión de protoplastos, así como sus partes. En otra forma de realización preferida se tratan plantas y variedades vegetales transgénicas obtenidas mediante procedimientos de ingeniería genética y, dado el caso, en
25 combinación con procedimientos convencionales (organismos genéticamente

modificados), y sus partes. Las expresiones "partes" o "partes de plantas" o "partes vegetales" se han explicado anteriormente.

Con especial preferencia se tratan de acuerdo con la invención plantas de las variedades vegetales comerciales o en uso respectivamente. Por 5 variedades vegetales se entienden plantas con propiedades nuevas ("rasgos") que se han cultivado mediante cultivo convencional, por mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Pueden ser variedades, bio- y genotipos.

Dependiendo de las especies vegetales o las variedades vegetales, su 10 emplazamiento y sus condiciones de crecimiento (suelos, clima, periodo de vegetación, alimentación), el tratamiento de acuerdo con la invención también puede producir efectos superaditivos ("sinérgicos"). Así, por ejemplo, es posible reducir las cantidades de aplicación y/o ampliar el espectro de actividad y/o intensificar el efecto de las sustancias y agentes que se pueden usar de 15 acuerdo con la invención, mejorar el crecimiento de la planta, aumentar la tolerancia frente a altas o bajas temperaturas, aumentar la tolerancia frente a sequía o frente al contenido de sales en el agua o en el suelo, aumentar la tasa de floración, facilitar la cosecha, acelerar la maduración, aumentar los rendimientos de la cosecha, aumentar la calidad y/o aumentar el valor nutritivo 20 de los productos cosechados, aumentar la estabilidad al almacenamiento y/o la procesabilidad de los productos cosechados más allá de los efectos realmente esperados.

Entre las plantas y variedades vegetales transgénicas (obtenidas por ingeniería genética) preferidas que se han de tratar de acuerdo con la 25 invención se encuentran todas las plantas que mediante la modificación por

ingeniería genética han obtenido material genético que confiere a estas plantas propiedades especiales, ventajosas y valiosas ("rasgos"). Ejemplos de tales propiedades son un mejor crecimiento de la planta, una mayor tolerancia frente a altas o bajas temperaturas, una mayor tolerancia frente a sequía o frente al contenido de sales en el agua o en el suelo, una mayor tasa de floración, una cosecha más fácil, una maduración acelerada, mayores rendimientos de la cosecha, una mayor calidad y/o un mayor valor nutritivo de los productos cosechados, una mayor estabilidad al almacenamiento y/o procesabilidad de los productos cosechados. Otros ejemplos especialmente destacados de tales propiedades son una mayor defensa de las plantas frente a parásitos animales y microbianos, por ejemplo frente a insectos, ácaros, hongos, bacterias y/o virus fitopatógenos, así como una mayor tolerancia de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas se mencionan las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, remolacha azucarera, tomates, guisantes y otras variedades de verduras, algodón, tabaco, colza, así como frutales (con los frutos manzanas, peras, cítricos y uvas), destacándose especialmente maíz, soja, patata, algodón, tabaco y colza. Entre las propiedades ("rasgos") destaca especialmente la mayor defensa de las plantas contra insectos, arácnidos, nematodos y caracoles por medio de las toxinas producidas en las plantas, especialmente por aquéllas que se generan en las plantas mediante el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo mediante los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryI-IIIB2, Cry9c, Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF, así como por sus combinaciones) (denominadas en lo sucesivo "plantas Bt"). Entre las propiedades ("rasgos")

también destaca especialmente la mayor defensa de las plantas contra hongos, bacterias y virus por resistencia sistémica adquirida (RSA), sistemina, fitoalexinas, elicitores, así como por genes de resistencia y proteínas y toxinas expresadas de forma correspondiente. Entre las propiedades ("rasgos")

5 destaca asimismo especialmente la mayor tolerancia de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo a imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo el gen "PAT"). Los genes que confieren en cada caso las propiedades ("rasgos") deseadas también pueden existir en las plantas transgénicas en combinaciones entre sí. Como

10 ejemplos de "plantas Bt" son de mencionar variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata, que se distribuyen bajo los nombres comerciales YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucoat® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas

15 tolerantes a herbicidas son de mencionar variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan bajo los nombres comerciales Roundup Ready® (tolerancia a glifosato, por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia a fosfinotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia a imidazolinona) y STS® (tolerancia a sulfonilureas, por

20 ejemplo maíz). Como plantas resistentes a herbicidas (cultivadas de forma tradicional para obtener tolerancia a herbicidas) también son de mencionar las variedades distribuidas bajo el nombre de Clearfield® (por ejemplo maíz). Estas afirmaciones naturalmente también son válidas para variedades vegetales que se desarrollen en el futuro y/o lleguen al mercado en el futuro y presenten estas

25 u otras propiedades genéticas ("rasgos") desarrolladas en el futuro.

Las plantas expuestas se pueden tratar de acuerdo con la invención de forma especialmente ventajosa con los compuestos de fórmula general (I) y/o las mezclas de principios activos de acuerdo con la invención. Los intervalos preferidos antes indicados para los principios activos y las mezclas también son
5 válidos para el tratamiento de estas plantas. Cabe señalar especialmente el tratamiento de las plantas con los compuestos o las mezclas expuestas específicamente en el presente texto.

Los principios activos de acuerdo con la invención no sólo actúan contra parásitos de plantas, del sector de la higiene y de productos almacenados sino
10 también en el sector veterinario contra parásitos animales (ecto- y endoparásitos), tales como garrapatas duras, garrapatas blandas, acarinos de la sarna, trombiculas, moscas (que pica y lamen), larvas de mosca parásitas, piojos, malófagos de piel, malófagos de plumas y pulgas. Entre estos parásitos se encuentran:

15 Del orden de los anopluros, por ejemplo, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phthirus* spp., *Solenopotes* spp.

Del orden de los malófagos y de los subórdenes *Amblycerina* e *Ischnocerina*, por ejemplo, *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp.,
20 *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.

Del orden de los dípteros y de los subórdenes *Nematocerina* y *Brachyocerina*, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota*
25 spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys*

spp., *Haematobia spp.*, *Morellia spp.*, *Fannia spp.*, *Glossina spp.*, *Calliphora spp.*, *Lucilia spp.*, *Chrysomyia spp.*, *Wohlfahrtia spp.*, *Sarcophaga spp.*, *Oecetrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Gasterophilus spp.*, *Hippobosca spp.*, *Lipoptena spp.*, *Melophagus spp.*

- 5 Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Pulex spp.*, *Otenocephalides spp.*, *Xenopsylla spp.*, *Ceratophyllus spp.*

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Cimex spp.*, *Triatoma spp.*, *Rhodnius spp.*, *Panstrongylus spp.*

- Del orden de los blatarios, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella spp.*

- De la subclase de los ácaros (acáridos) y de los órdenes Meta- y Mesostigmata, por ejemplo, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Otobius spp.*, *Ixodes spp.*, *Amblyomma spp.*, *Boophilus spp.*, *Dermacentor spp.*, *Haemophysalis spp.*, *Hyalomma spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Dermanyssus spp.*,
15 *Raillietia spp.*, *Pneumonyssus spp.*, *Sternostoma spp.*, *Varroa spp.*

- Del orden Actinedida (*Prostigmata*) y Acaridida (*Astigmata*), por ejemplo, *Acarapis spp.*, *Cheyletiella spp.*, *Ornithocheyletia spp.*, *Myobia spp.*, *Psorergates spp.*, *Demodex spp.*, *Trombicula spp.*, *Listrophorus spp.*, *Acarus spp.*, *Tyrophagus spp.*, *Caloglyphus spp.*, *Hypodectes spp.*, *Pterolichus spp.*,
20 *Psoroptes spp.*, *Chorioptes spp.*, *Otodectes spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Notoedres spp.*, *Knemidocoptes spp.*, *Cytodites spp.*, *Laminosioptes spp.*

- Los principios activos de fórmula (I) de acuerdo con la invención son adecuados también para combatir artrópodos que infestan animales útiles agrícolas, como, por ejemplo, ganado bovino, ovejas, cabras, caballos, cerdos,
25 asnos, camellos, búfalos, conejos, pollos, pavos, patos, gansos, abejas,

108

animales domésticos como, por ejemplo, perros, gatos, aves domésticas, peces de acuario, así como los denominados animales de laboratorio, como, por ejemplo, hámsteres, conejillos de indias, ratas y ratones. Mediante el combate de estos artrópodos se pretenden reducir los fallecimientos y las
5 pérdidas de rendimiento (de carne, leche, lana, pieles, huevos, miel, etc.), de modo que mediante el uso de los principios activos de acuerdo con la invención es posible una cría de animales más económica y sencilla.

En el sector veterinario y en la cría de animales la administración de los principios activos de acuerdo con la invención se realiza de manera conocida
10 por administración enteral en forma de, por ejemplo, comprimidos, cápsulas, brebajes, pociones, gránulos, pastas, bolos, el procedimiento de a través de la alimentación, supositorios, por administración parenteral, como, por ejemplo, por inyección (intramuscular, subcutánea, intravenosa, intraperitoneal, entre
15 otros), implantes, por administración nasal, aplicación dérmica en forma de, por ejemplo, inmersión o baño (remojo), pulverización (aerosol), vertido (Pour-on y Spot-on), lavado, empolvado, así como con la ayuda de elementos moldeados que contienen principios activos, tales como collares, marcas en la oreja, marcas en el rabo, cintas en las extremidades, cabestros, dispositivos de marcado, etc.

20 Para la aplicación en ganado, aves, animales domésticos, etc., los principios activos de fórmula (I) se pueden usar en formulaciones (por ejemplo polvos, emulsiones, agentes fluidos) que contienen los principios activos en una cantidad de 1 a 80% en peso, bien directamente o después de diluirlas 100 a 10.000 veces, o en forma de baño químico.

25 Además se ha descubierto que los compuestos de acuerdo con la

invención muestran un fuerte efecto insecticida contra insectos que destruyen materiales técnicos.

Son de mencionar a modo de ejemplo y con preferencia, pero sin limitación, los siguientes insectos:

- 5
- 10
- 5 Escarabajos, tales como *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Nectobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.* *Trypodendron spec.* *Apate monachus*,
10 *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.* *Dinoderus minutus*;

Himenópteros, tales como *Sirex juvenicus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.

- 15
- 15 Termitas, tales como *Kaloterms flavicollis*, *Cryptoterms brevis*, *Heteroterms indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes santonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastoterms darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptoterms formosanus*;

Lepismas, tales como *Lepisma saccharina*.

- 20
- 20 Por materiales técnicos se entienden en el presente contexto materiales no vivos, como, preferentemente, plásticos, adhesivos, colas, papeles y cartones, cuero, madera, productos trabajados en madera y pinturas.

Los agentes listos para la aplicación también pueden contener, dado el caso, insecticidas adicionales y, dado el caso, uno o varios fungicidas.

- 25
- 25 En cuanto a los asociados de mezcla adicionales posibles se remite a los insecticidas y fungicidas antes mencionados.

Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden usar al mismo tiempo para la protección de objetos contra incrustaciones, en especial de cascos de buques, tamices, redes, edificios, instalaciones de muelle y dispositivos de señalización que entran en contacto con agua marina o salobre.

Los compuestos de acuerdo con la invención se pueden usar como agentes antiincrustantes solos o en combinación con otros principios activos.

Los principios activos también son adecuados para combatir parásitos animales en los sectores doméstico, de higiene y de productos almacenados, en particular insectos, arácnidos y ácaros, que aparecen en espacios cerrados, como, por ejemplo, viviendas, naves industriales, oficinas, cabinas de vehículos y similares. Para combatir estos parásitos se pueden usar solos o en combinación con otros principios activos y coadyuvantes en productos insecticidas domésticos. Son eficaces en especies sensibles y resistentes, así como en todos los estadios de desarrollo. Entre estos parásitos se encuentran:

Del orden de los escorpiónidos, por ejemplo, *Buthus occitanus*.

Del orden de los acarinos, por ejemplo, *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia spp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Trombicula alfreddugesi*, *Neutrombicula autumnalis*, *Dermatophagoides pteronissimus*, *Dermatophagoides farinae*.

Del orden de las arañas, por ejemplo, *Aviculariidae*, *Araneidae*.

Del orden de los opiliones, por ejemplo, *Pseudoscorpiones chelifer*, *Pseudoscorpiones cheiridium*, *Opiliones phalangium*.

Del orden de los isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Porcellio scaber*.

Del orden de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*, *Polydesmus* spp.

Del orden de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus* spp.

5 Del orden Zygentoma, por ejemplo, *Ctenolepisma* spp., *Lepisma saccharina*, *Lepismodes inquilinus*.

Del orden de los blatarios, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Blatella germanica*, *Blatella asahinai*, *Leucophaea maderae*, *Panchlora* spp., *Parcoblatta* spp., *Periplaneta australasiae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Supella longipalpa*.

10 Del orden de los saltatorios, por ejemplo, *Acheta domesticus*.

Del orden de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*.

Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Kaloterms* spp., *Reticulitermes* spp.

15 Del orden de los psocópteros, por ejemplo, *Lepinatus* spp., *Liposcelis* spp.

Del orden de los coleópteros, por ejemplo, *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Dermestes* spp., *Latheticus oryzae*, *Necrobia* spp., *Ptinus* spp., *Rhizopertha dominica*, *Sitophilus granarius*, *Sitophilus oryzae*, *Sitophilus zeamais*, *Stegobium paniceum*.

20 Del orden de los dípteros, por ejemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes taeniorhynchus*, *Anopheles* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Chrysosona pluvialis*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex pipiens*, *Culex tarsalis*, *Drosophila* spp., *Fannia canicularis*, *Musca domestica*, *Phlebotomus* spp., *Sarcophaga carnaria*, *Simulium* spp., *Stomoxys calcitrans*, *Tipula paludosa*.

25 Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Achroia grisella*, *Galleria*

mellonella, *Plodia interpunctella*, *Tinea cloacella*, *Tinea pellionella*, *Tineola bisselliella*.

Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Ctenocephalides canis*, *Ctenocephalides felis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, *Xenopsylla cheopis*.

- 5 Del orden de los himenópteros, por ejemplo, *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

- Del orden de los anopluros, por ejemplo, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pemphigus* spp., *Phylloera vastatrix*, *Phthirus*
10 *pubis*.

Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

- La aplicación en el ámbito de los insecticidas domésticos se lleva a cabo sola o en combinación con otros principios activos adecuados, tales como
15 ésteres del ácido fosfórico, carbamatos, piretroides, neonicotinoides, reguladores del crecimiento o principios activos de otras clases de insecticidas conocidas.

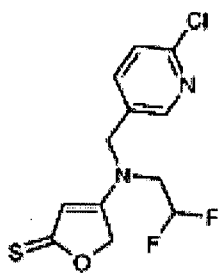
- La aplicación se lleva a cabo en aerosoles, rociadores sin presión, por ejemplo atomizadores y pulverizadores de bomba, nebulizadores automáticos,
20 nebulizadores térmicos, espumas, geles, productos de difusión con placas difusoras de celulosa o plástico, difusores de líquido, difusores de gel y de membrana, difusores accionados por hélice, sistemas de difusión sin energía o pasivos, papeles antipolillas, bolsas antipolillas y geles antipolillas, en forma de gránulos o polvos, en cebos para esparcir o estaciones de cebo.

- 25 **Ejemplos de preparación:**

120

Ejemplo 1

4-[[[(6-Cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]furano-2(5H)-tiona



A 20 mg (0,169 mmoles) de 4-hidroxifurano-2(5H)-tiona (conocida por:
 5 R. Labruère y col, Synthesis 4163-4166, 2006) en 0,5 ml de ácido acético se
 añadieron 105 mg (0,506 mmoles) de N-[(6-cloropiridin-3-il)metil]-2,2-
 difluoroetanamina (se puede preparar según: documentos WO 2007/115644
 A1, WO 2008/009360 A2) y se agitaron durante 14 días a temperatura
 ambiente. La concentración al vacío y la purificación del residuo mediante
 10 HPLC preparativa (RP18, CH₃CN-H₂O) proporcionaron 15 mg (rendimiento:
 28,8% del teórico) de 4-[[[(6-Cloropiridin-3-il)metil](2,2-difluoroetil)amino]-
 furano-2(5H)-tiona.

RMN de ¹H (CDCl₃): δ [ppm] = 3,54 (td, 2 H), 4,53 (s, 2 H), 5,13 (s, 2 H), 5,75
 (s, 1 H), 5,97 (t, 1 H), 7,40 (d, 1 H), 7,53 (dd, 1 H), 8,29 (d, 1 H).
 15 RMN de ¹³C (CDCl₃): δ [ppm] = 52,6, 53,4, 75,0, 104,2 (a), 112,9 (a), 125,0,
 128,4, 137,4, 148,5, 152,2, 169,5 (a), 212,3.

Ejemplos biológicos

Ejemplo nº 1

Ensayo de *Phaedon* (tratamiento por pulverización PHAECO)

20 Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

M

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de éter alquilarilpoliglicólico

Para la elaboración de una preparación conveniente de principios activos se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye a la concentración deseada con agua que contiene emulsionante.

Se pulverizan tiras de hojas de col china (*Brassica pekinensis*) con una preparación de principios activos de la concentración deseada y, tras secarlas, se pueblan con larvas del escarabajo de la mostaza (*Phaedon cochleariae*).

Transcurrido el tiempo deseado, se determina el efecto en %. El 100% significa que se han eliminado todas las larvas del escarabajo; el 0% significa que no se ha eliminado ninguna larva del escarabajo.

Por ejemplo, el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación mostró en este ensayo un efecto $\geq 80\%$ con una cantidad aplicada de 500 g/ha:

Ej. nº 1.

Ejemplo nº 2

Ensayo de *Myzus* (tratamiento por pulverización MYZUPE)

Disolvente: 78,0 partes en peso de acetona

1,5 partes en peso de dimetilformamida

Emulsionante: 0,5 partes en peso de éter alquilarilpoliglicólico

Para la elaboración de una preparación conveniente de principios activos se mezcla 1 parte en peso del principio activo con las cantidades indicadas de disolvente y emulsionante, y el concentrado se diluye a la concentración deseada con agua que contiene emulsionante.

Se pulverizan tiras de hojas de col china (*Brassica pekinensis*)

112

infestadas con todos los estadios del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*) con una preparación de principios activos de la concentración deseada.

5 Transcurrido el tiempo deseado, se determina el efecto en %. El 100% significa que se han eliminado todos los pulgones; el 0% significa que no se ha eliminado ningún pulgón.

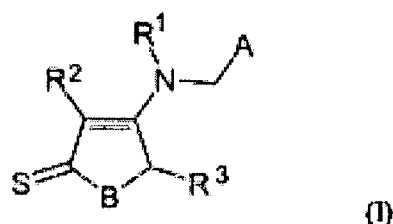
Por ejemplo, el siguiente compuesto de los ejemplos de preparación mostró en este ensayo un efecto $\geq 80\%$ con una cantidad aplicada de 500 g/ha: Ej. nº 1.

103

Habiendo descrito la invención como antecede se declara como propiedad los contenido en las siguientes

REIVINDICACIONES

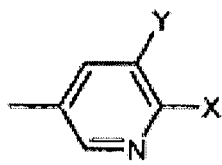
- 5 1. Compuestos de fórmula (I)



en la que

- A representa pirid-2-ilo o pirid-4-ilo, o pirid-3-ilo que, dado el caso, está sustituido en posición 6 con flúor, cloro, bromo, metilo, trifluorometilo o trifluorometoxi, o piridazin-3-ilo que, dado el caso, está sustituido en posición 6 con cloro o metilo, o pirazin-3-ilo o 2-cloro-pirazin-5-ilo o 1,3-tiazol-5-ilo que, dado el caso, está sustituido en posición 2 con cloro o metilo, o
- 10 A representa un resto pirimidinilo, pirazolilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, isotiazolilo, 1,2,4-triazolilo o 1,2,5-tiadiazolilo que, dado el caso, está sustituido con flúor, cloro, bromo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄ (el cual, dado el caso, está sustituido con flúor y/o cloro), alquil-C₁-C₃-tio (el cual, dado el caso, está sustituido con flúor y/o cloro) o alquil-C₁-C₃-sulfonilo (el cual, dado el caso, está sustituido con flúor y/o cloro),
- 15
- 20

o
A representa un resto



en el que

- 5 X representa halógeno, alquilo o haloalquilo,
- Y representa halógeno, alquilo, haloalquilo, haloalcoxi, azido o ciano,
- B representa oxígeno, azufre o metileno,
- R¹ representa hidrógeno, alquilo, haloalquilo, alquenilo, haloalquenilo,
- alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, halocicloalquilo, alcoxi o
- 10 halocicloalquilalquilo,
- R² representa hidrógeno o halógeno y
- R³ representa hidrógeno o alquilo,

con la condición de que queden excluidas la 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](metil)-
amino]furano-2(5H)-tiona, la 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil]amino]-furano-2(5H)-
15 tiona, la 4-[[[(6-cloropirid-3-il)metil](metil)amino]tiofeno-2(5H)-tiona y la 4-[[[(6-
cloropirid-3-il)metil](etil)amino]tiofeno-2(5H)-tiona.

2. Agente, caracterizado por un contenido de al menos un compuesto de
fórmula (I) según la reivindicación 1 y los diluyentes y/o sustancias
20 tensioactivas habituales.

3. Procedimiento para combatir parásitos, caracterizado porque se deja actuar un compuesto de fórmula (I) según la reivindicación 1 o un agente según la reivindicación 2 sobre los parásitos y/o su hábitat.
- 5 4. Uso de compuestos de fórmula (I) según la reivindicación 1 o de agentes según la reivindicación 2 para combatir parásitos.

RESUMEN

La presente solicitud se refiere a nuevos compuestos enaminotiocarbonílicos sustituidos, a procedimientos para su preparación y a
5 su uso para combatir parásitos animales, sobre todo artrópodos y, en particular, insectos.

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION X FCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante (s) **BAYER CROPSCIENCE AG**

(72) Inventor(es): **VELTEN, Robert; JESCHKE, Peter; FRANKEN, Eva-Maria**

(74) Apoderado: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
----------------	------	---------------	------	-------	------	------

08153687.2

31.03.2008

EP

(85) Fecha inicio fase nacional: **31-10-10**

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha de presentación de la solicitud: **25 - 03 - 09**

Nº de solicitud **PCT/EP2009/002164**

(87)

Publicación internacional

Fecha: **08 - 10 - 09** (dd/mm/aa)

Nº publicación: **WO 2009/121507 A2**

(54) Título: **COMPUESTOS ENAMINOTIOCARBONÍLICOS SUSTITUIDOS**

118

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION X PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional:			
(71) Solicitante(s) BAYER CROPSCIENCE AG			
(72) Inventor(es): VELTEN, Robert; JESCHKE, Peter; FRANKEN, Eva-Maria			
(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	08153687.2	31.03.2008	EP
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 31-10-10		(87) Publicación internacional:	
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT		Fecha: 08 - 10 - 09	
Fecha de presentación de la solicitud: 25 - 03 - 09		No. Publicación: WO 2009/121507 A2	
No. de solicitud PCT/EP2009/002164			

(54) Título: **COMPUESTOS ENAMINOTIOCARBONÍLICOS SUSTITUIDOS**

(57) Resumen: Nuevos compuestos enaminotiocarbonílicos sustituidos, a procedimientos para su preparación y a su uso para combatir parásitos animales, sobre todo artrópodos y, en particular, insectos.

CONTINUA AL RESPALDO

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud:		(51) Int Cl: (71) Solicitante(s) BAYER CROPSCIENCE AG	
(29) Prioridad	(31) No. Prioridad 08153687.2	(32) Fecha 31.03.08	(33) Pais EP
		(72) Inventor(es) VELTEN, Robert; JESCHKE, Peter; FRANKEN, Eva-Maria	
		(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 31-10-10 Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 25 - 03 -09 No. de solicitud PCT/EP2009/002164		(87) Publicación: Internacional Fecha: 08 -10- 09 Fecha (dd/mm/aa) N° publicación: WO 2009/121507 A2	
(54) Título: COMPUESTOS ENAMINOTIOCARBONÍLICOS SUSTITUIDOS			

Resumen:

Nuevos compuestos enaminotiocarbonílicos sustituidos, a procedimientos para su preparación y a su uso para combatir parásitos animales, sobre todo artrópodos y, en particular, insectos.



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 10-117237-00000-0000

Fecha: 2010-09-22 14:41:40
Tra. 11 PATENTIIII
Act. 411 PRESENTACION
Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 119

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Dec...

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☒	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
DELGADO VILLEGAS JAIME EDUARDO
Apoderado(a) y/o Representante de
BAYER CROPS SCIENCE AG

REFERENCIA	Radicación No.	10-117237
	Solicitud internacional	PCT/EP2009/002164
	Fecha inicio fase nacional	31/10/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

14724

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 36 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. El solicitante debe presentar un nuevo título que permita identificar la materia de la cual trata la solicitud, ya que el título relacionado no se encuentra con la precisión necesaria para identificar claramente el objeto de la solicitud de patente. (Regla 4.3 PCT, Art 26-27 D-486, Circular única 5.2.9)
2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal E) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título V de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos 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.

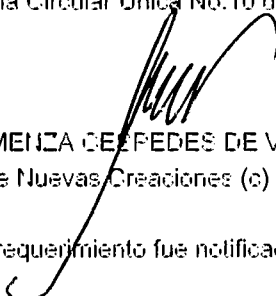
Continúa en la página siguiente...



Continuación radicado No: 10 117237



Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIN CARMENZA CERRERES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha
adpa11

12 NOV. 2010