



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

República de Colombia
Ministerio de Comercio, Industria y Turismo

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-149294-00000-0000

Fecha: 2011-11-03 15:30:00 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 141

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD DE

PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO: 4-CYANO-3-BENZOILAMINO-FENIL-N-BENZAMIDA PARA
SU UTILIZACIÓN EN CONTROL DE PLAGAS

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: C07C 255/58, A01P 7/04,
A01P 7/00, A01P 9/00, A01P
5/00

71. SOLICITANTE: SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

DOMICILIO: Schwarzwaldallee 215 CH-4058 Basilea -
SUIZA

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C., _____



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-149294-00000-0000

Fecha: 2011-11-03 15:30:00 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 141

adhesivo de radicación

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTES
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

①

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I☐ Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

Dirección: Schwarzwaldallee 215,
CH-4058 Basilea - SUIZA

Nacionalidad o Domicilio: Basilea - SUIZA

Lugar de Constitución: SUIZA

Teléfono: Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CALLE 94A No. 7A-09

Teléfono: 756 0770 Fax: 755 0158

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual

Número 39'779.654 TPA 70.819

④

INVENTOR (ES) (72)

PIERRE JOSEPH MARCEL JUNG
Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
Schaffhauserstrasse
4332 Stein
SUIZA

OTTMAR FRANZ HUETER
Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
Schaffhauserstrasse
4332 Stein
SUIZA

CHRISTOPHER RICHARD AYLES GODFREY
Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
Schaffhauserstrasse
4332 Stein
SUIZA

PETER MAIENFISCH
Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
Schaffhauserstrasse
4332 Stein
SUIZA

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2010/054862

Fecha 14/04/2010

Publicación Internacional No. WO 2010/127926 A1

Fecha 11/11/2010

⑥

Título (54)

4-CYANO-3-BENZOILAMINO-FENIL-N-BENZAMIDA PARA SU UTILIZACION EN CONTROL DE PLAGAS

⑦

Clasificación Internacional (51) C07C 255/58, A01P 7/04, A01P 7/00, A01P 9/00, A01P 5/00

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒ NO ☐

GB

06/05/2009

0907822,1

GB

18/12/2009

0922234,0

⑨

Comprobante de pago No. 11-107673 y 11-107676

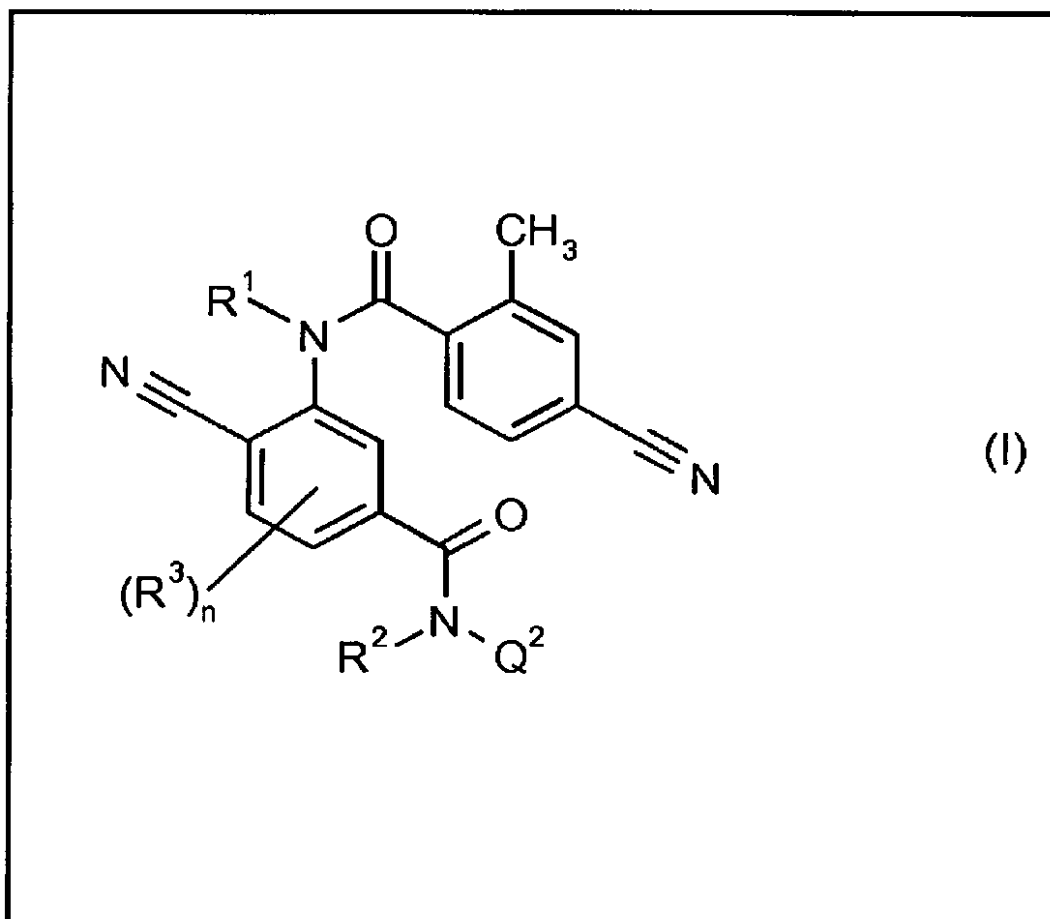
Fecha Noviembre 2 de 2011

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

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, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- ☐ 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
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: Tarjeta Propietario, Extracto para la publicación

11 FIGURA CARACTERISTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA:

Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. 39'779.654 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

03 NOV. 2011

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página. - MCA/gcb - P2339

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

000003

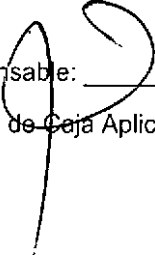
 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 107673
		Bogotá D.C., Noviembre 02 de 2011 - 15:31:06

RECIBIDO DE : CASTELLANOS Y Y CO	NI 800.174.641
----------------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	418957254	02/11/2011	7.739.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00 571.000.00
			\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-149294- -00000-0000
Fecha: 2011-11-03 15:30:00 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 141



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 107676

Bogotá D.C., Noviembre 02 de 2011 - 15:31:06

RECIBIDO DE : CASTELLANOS Y Y CO

NI 800.174.641

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	418957254	02/11/2011	7.739.000.00

*** Conceptos Pagados ***

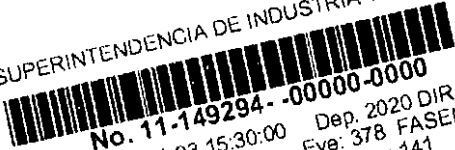
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNITARIO	Vr. CONCEPTO
2	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00	54.000.00
				\$54.000.00

SON: **CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable.

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-149294- -00000-0000
Fecha: 2011-11-03 15:30:00 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIVII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 141

COLOMBIA

PODER

El (los) Gregory W. Warren
SYNGENTA PARTICIPATIONS AG

Nombran por el presente a XIMENA CASTELLANOS A. y/o MARGARITA CASTELLANOS A. abogadas con oficinas en la Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-Colombia para

y para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad Industrial y con este fin autorizamos a dichos apoderados para que nos representen ante cualesquiera autoridades o personas de los órdenes administrativo, contencioso-administrativo y judicial en todo lo relacionado con los siguientes actos y gestiones:

a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; registro de marcas de fábrica, de servicio, colectivas o defensivas y de denominaciones de origen, depósito de nombres y enseñas comerciales; su renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Para la obtención de registros sanitarios; c) Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad, medidas cautelares y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos que promovamos o se nos promuevan; pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados sustituir éste mandato, transigir, desistir, recibir, cancelar, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy 24 de Marzo de 2004

en Research Triangle Park, Carolina
del Norte 27709
por Gregory W. Warren

(El notario debe suscribir el documento en la pagina siguiente)

(Se requiere legalización consular)

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned Gregory W. Warren
Syngenta Participations AG

hereby grant(s) Power of Attorney to XIMENA CASTELLANOS A. and for MARGARITA CASTELLANOS A. attorneys residing at Carrera 9 No. 93-09, Bogota- Colombia, to prosecute

and to obtain the protection of my (our Industrial Property, for which purpose we authorize the said attorneys to represent us before any authorities, or persons, specially those, administrative, contentious and judicial, in all matters concerning the following:

a) Obtention of patents, models and designs, registration of trademarks, service, collective and defensive marks, and of designations of origin; the deposit of trade names and ensigns; its renewal, extension, recordal of assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) For the obtention of Sanitary registrations; c) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, criminal and administrative suits related to those rights; actions and suits instituted by us or against us; and that in all the above matters they may substitute this power of attorney, compromise, desist, cancel, receive, renounce, accept notifications and appoint attorneys in fact, in or out of court.

Given and signed this 24th March 2004

in Research Triangle Park, North Carolina 27709

by Gregory W. Warren

Gregory W. Warren

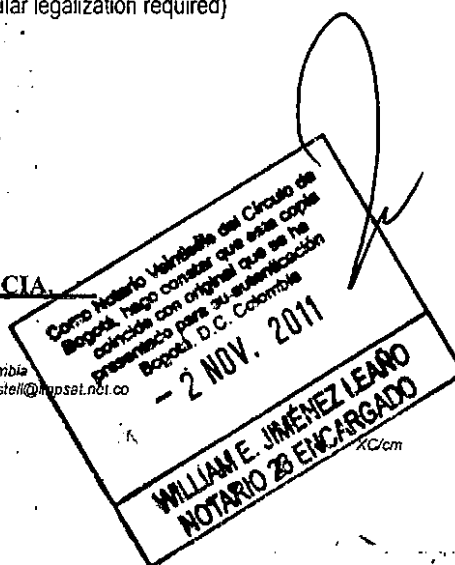
(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization required)

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09- P.O.Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 60 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail: acastell@impset.net.co



COLOMBIA

CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy 24 de Marzo del año 2004

compareció (eron) personalmente Gregory W. Warren
a quienes conozco como la(s) personas que firma(n) en
representación de la Sociedad (Compañía denominada
Certifico: Syngenta Participations AG

- a) Que es una sociedad/Compañía legalmente
constituida y existente de acuerdo con las leyes de
b) Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es Basel, Suiza
c) Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el
presente poder están comprendidos dentro del objeto
social de la mencionada Sociedad /Compañía.
d) Que el Sr. Gregory W. Warren
está autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior
está probado por medio de los siguientes documentos, que
certifico he visto*

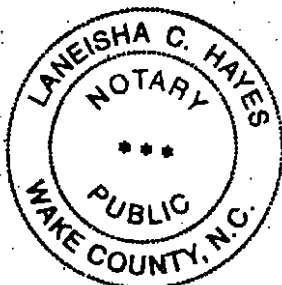
(Ciudad) REsearch Triangle Park

(Estado) Carolina del Norte 27709

Hoy del 24 de Marzo de 2004

(Notario Público) LANEISHA C. HAYES

*Los documentos debe identificarse con fecha y origen.

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09- P.O.Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail: atcastellanos@univox.com.co

NOTARIAL (Corporation)

On this 24th day of March of 2004 personally appeared
Gregory W. Warren whom I know to be the
person(s) who signed this document as representative(s)
of the Corporation /Company named Syngenta
Participations AG

I certify:

- a) That Syngenta Participations AG is a corporation
(Company legally constituted and in existence in
accordance with the laws of Basel, Switzerland
b) That the domicile of said Corporation/Company is
Basel, Switzerland
c) That the purpose or purposes for which the present
Power of Attorney is granted are comprised within the
object set forth in the charter of the mentioned
Corporation/Company.
d) That Mr. Gregory W. Warren
is (are) authorized to grant the present Power of Attorney.
The aforementioned was duly proven through the following
documents and I duly certify having seen them*: on the
24th day of March, 2004 in Research Triangle Park, North
Carolina 27709.

(City) Research Triangle Park

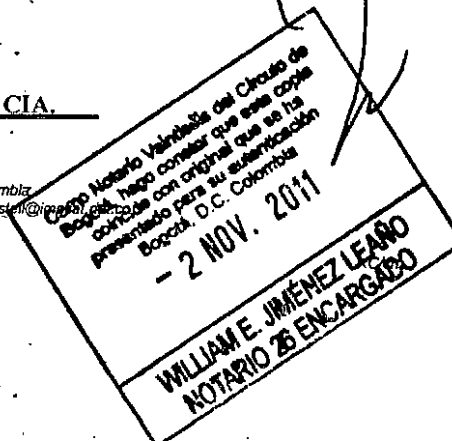
(State) North Carolina, 27709

this 24th day of March of the year 2004

(Notary Public)

*Documents must be identified with date and origin

3/24/04 - Research Triangle
Park, North Carolina
27709 -
Syngenta Biotech, Inc.



000007



Wake County Register of Deeds
Post Office Box 1897
Raleigh, North Carolina 27602-1897

Laura M. Riddick
Register Of Deeds

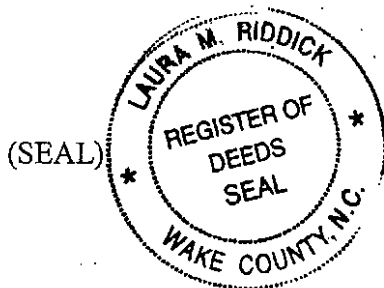
STATE OF NORTH CAROLINA

WAKE COUNTY

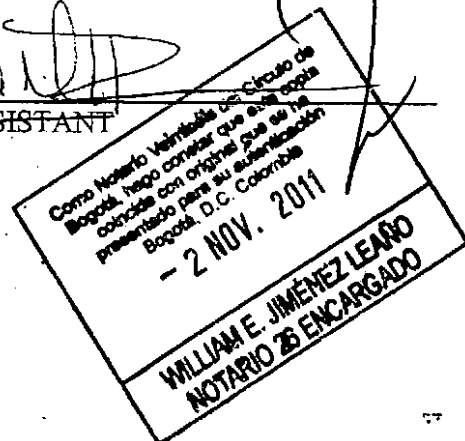
**CERTIFICATE OF REGISTER OF DEEDS THAT
NOTARY PUBLIC WAS ACTING NOTARY
AT TIME OF SIGNATURE.**

I, LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS OF THE AFORESAID COUNTY AND STATE, DO HEREBY CERTIFY THAT Laneisha C. Hayes WAS, AT THE TIME OF SIGNING THE FOREGOING (OR ANNEXED) CERTIFICATE, A DULY COMMISSIONED AND QUALIFIED NOTARY PUBLIC IN AND FOR THE COUNTY OF WAKE, STATE OF NORTH CAROLINA, AND AS SUCH FULL FAITH AND CREDIT IS DUE TO HIS OFFICIAL ACTS; AND, FURTHER, THAT HIS SIGNATURE THERETO IS IN HIS OWN PROPER HANDWRITING.

IN TESTIMONY WHEREOF, I HAVE HEREUNTO SET MY HAND AND SEAL OF OFFICE THIS, THE 30TH DAY OF MARCH, 2004.



Laura M. Riddick
REGISTER OF DEEDS
Calvin D. [Signature]
DEPUTY / ASSISTANT



APOSTILLE

(Convention de La Haye 5 octobre 1961)

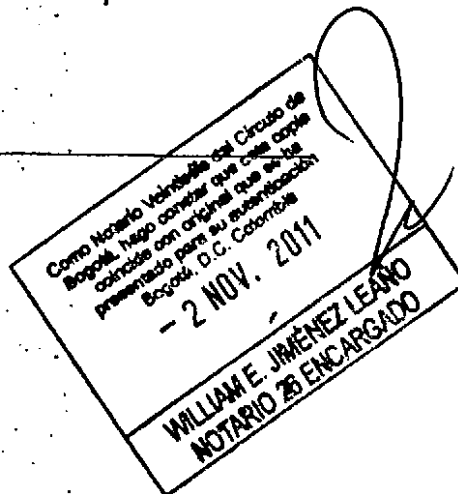
1. COUNTRY: **UNITED STATES OF AMERICA**
2. This Public Document
has been signed by CARLA N. BROWN
3. acting in the capacity of DEPUTY REGISTER OF DEEDS
LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS
4. bears the seal/stamp of COUNTY OF WAKE, NORTH CAROLINA

CERTIFIED

5. at Raleigh, North Carolina
6. the 1ST DAY OF APRIL, 2004
7. by Deputy Secretary of State, State of North Carolina
8. No. 8117
9. Seal/Stamp:
10. Signature



Roberto S. Mosquera



-----TRADUCCION OFICIAL No. -040417-----

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación
 lleva el sello de la Traductora e Intérprete oficial, Res. 2755/68 y
 01144/97 de Minjusticia, al igual que la presente.-----

------(Anexos a un poder otorgado por Syngenta

Participations AG)

(fdo) ilegible

3/24/04 Research Triangle Park, NC 27709

ESTADO DE CAROLINA DEL NORTE

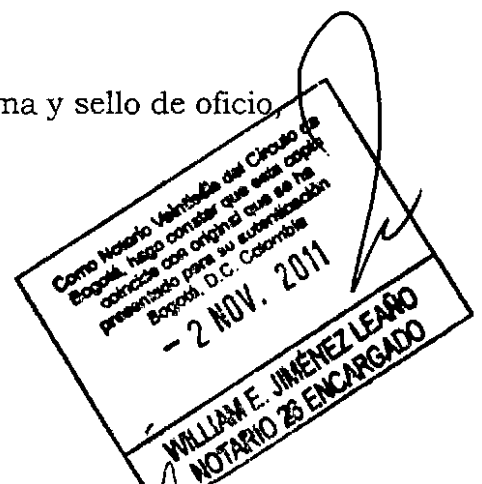
CONDADO DE WAKE

Yo, Laura M. Riddick, Registrador de Escrituras del condado y estado
 antes mencionados, certifico por medio del presente que Laneisha C.
 Hayes, al momento de firmar este documento era un Notario Público
 debidamente comisionado y habilitado en y para el Condado de Wake,
 Estado de Carolina del Norte, y como tal debe dars plena fe y crédito a
 sus actos oficiales, y además, que su firma en el mismo es de su propia
 letra.

En testimonio de lo cual, he impuesto aquí mi firma y sello de oficio,
 hoy día 30 de Marzo de 2004.

Laura M. Riddick, Registrador de Escrituras

Por (fdo) ilegible



DORA SUQUE DE BERNAL
 TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
 RES. 2755/68 Y 01144/97 - MINJUSTICIA
 REP. DE COLOMBIA

Delegado

APOSTILLA

(Convención de La Haya de octubre 5, 1961)

1. País: Estados Unidos de América
 2. Este documento público ha sido firmado por CARLA N. BROWN
 3. actuando en su carácter de Delegado del Registrador de Escrituras
 4. lleva el sello de Laura M. Riddick, Registrador de Escrituras
- Condado de Wake, Carolina del Norte

CERTIFICADO

5. En Raleigh, Carolina del Norte
6. el día 1 de Abril de 2004
7. por el Secretario de Estado Delegado, Estado de Carolina del Norte
8. No. 8117
9. Sello: (sello en oblea ocre)
10. Firma

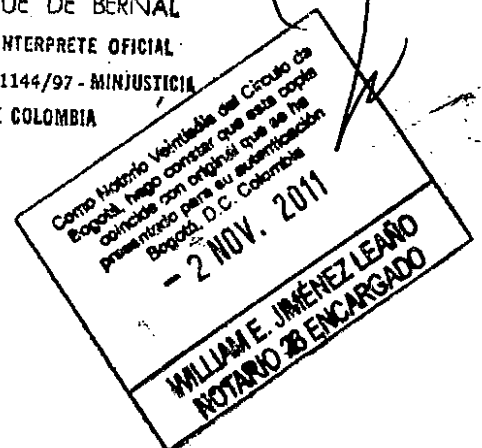
(fdo) Rodney S. Maddox

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, a la cual me remito,

Bogotá, Abril 15, 2004

[Handwritten Signature]

DORA DUQUE DE BERNAL
 TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
 RES. 02755/68 Y 01144/97 - MINJUSTICIA
 REP. DE COLOMBIA



MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

210992

Dora Duque

COLOMBIA
AGENCIA DE EJECUCIÓN
DE LA FURCA FORTIFICADAS

Como Notario del Estado del Estado de
Bogotá, hego connotar que esta copia
señala un original que se ha
presentado para su autenticación
Bogotá D.C. Colombia
- 2 NOV. 2011

WILLIAM E. JIMÉNEZ LEAÑO
NOTARIO ENCARGADO

TEST

2:42

35

US
UN

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
11 November 2010 (11.11.2010)(10) International Publication Number
WO 2010/127926 A1

(51) International Patent Classification:

C07C 255/58 (2006.01) A01P 9/00 (2006.01)
A01P 7/04 (2006.01) A01P 5/00 (2006.01)
A01P 7/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2010/054862

(22) International Filing Date:

14 April 2010 (14.04.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

0907822.1 6 May 2009 (06.05.2009) GB
0922234.0 18 December 2009 (18.12.2009) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH/CH];
Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): JUNG, Pierre Joseph Marcel [FR/CH]; Syngenta Crop Protection, Münchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH). GODFREY, Christopher Richard Ayles [GB/CH]; Syngenta Crop Protection, Münchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH). HUETER, Ottmar Franz [DE/CH]; Syngenta Crop Protection Münchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH). MAIENFISCH, Peter [CH/CH]; Syngenta Crop Protection Münchwilen AG, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH).

(74) Agent: HERRMANN, Jörg; Syngenta Crop Protection Münchwilen AG, Patent Department, Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

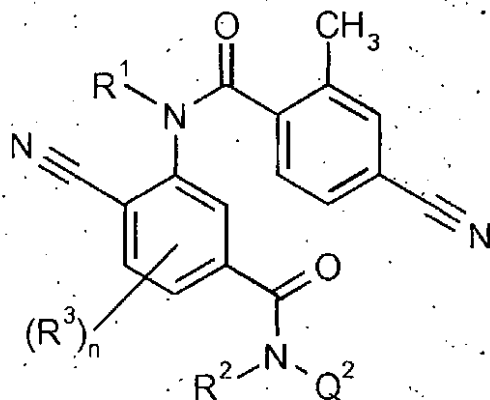
Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: 4 -CYANO- 3 -BENZOYLAMINO-N- PHENYL-BENZAMIDES FOR USE IN PEST CONTROL



(I)

(57) Abstract: The present invention relates to bis-amide derivatives of formula (I), to processes and intermediates for preparing them, to methods of using them to control insect, acarine, nematode and mollusc pests, and to insecticidal, acaricidal, nematocidal and molluscicidal compositions comprising them.

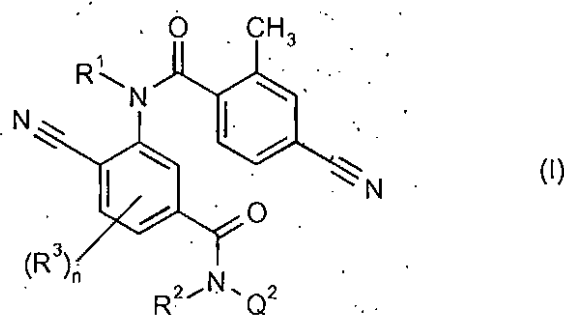
4 -CYANO- 3 -BENZOYLAMINO-N- PHENYL-BENZAMIDES FOR USE IN
PEST CONTROL

The present invention relates to novel bis-amide derivatives having insecticidal activity, to processes and intermediates for preparing them, to methods of using them to control insect, acarine, nematode and mollusc pests and to insecticidal, acaricidal, nematocidal and molluscicidal compositions comprising them.

Compounds having insecticidal properties are disclosed in EP 1,714,958, JP 2006/306771, WO 2006/137376, EP 1,916,236, WO 2007/017075, WO 2008/000438, WO 2008/074427 and WO 2009/049845. There exists a need for alternative methods of control of pests. Preferably, new compounds may possess improved insecticidal properties, such as improved efficacy, improved selectivity, lower tendency to generate resistance or activity against a broader range of pests. Compounds may be more advantageously formulated or provide more efficient delivery and retention at sites of action, or may be more readily biodegradable.

It has now surprisingly been found that bis-amide derivatives having a particular substitution pattern on a terminal phenyl group have excellent insecticidal properties that are unexpectedly superior to previously disclosed compounds.

Accordingly, the present invention provides a compound of formula (I)



wherein

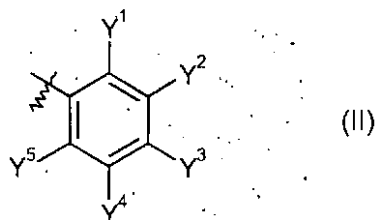
R^1 is hydrogen, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 alkylcarbonyl, or C_1 - C_8 alkoxycarbonyl;

R^2 is hydrogen, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 alkylcarbonyl, or C_1 - C_8 alkoxycarbonyl;

each R^3 is independently halogen;

n is 0, 1, 2 or 3;

Q² is a group of formula (II)



Y¹ and Y⁵ are each independently selected from halogen, cyano, C₁-C₄alkyl, C₁-C₄haloalkyl, C₁-C₄alkoxy, C₁-C₄haloalkoxy, C₁-C₄alkoxy-C₁-C₄alkyl, C₁-C₃alkythio, C₁-C₃haloalkylthio, C₁-C₃alkylsulfinyl, C₁-C₃haloalkylsulfinyl, C₁-C₃alkylsulfonyl and C₁-C₃haloalkylsulfonyl;

Y³ is selected from C₂-C₆perfluoroalkyl, C₂-C₆perfluorocycloalkyl, hydroxy-C₂-C₆perfluoroalkyl, C₁-C₄alkylcarbonyloxy-C₂-C₆perfluoroalkyl, C₁-C₄haloalkylcarbonyloxy-C₂-C₆perfluoroalkyl, C₁-C₆perfluoroalkylthio, C₁-C₆perfluoroalkylsulfinyl, C₁-C₆perfluoroalkylsulfonyl, arylcarbonyloxy-C₂-C₆perfluoroalkyl and arylcarbonyloxy-C₂-C₆perfluoroalkyl in which the aryl group may be substituted by one to five R⁴ groups, which may be the same or different;

Y² and Y⁴ are each independently selected from hydrogen, halogen and C₁-C₄alkyl; and

R⁴ is halogen, cyano, nitro, C₁-C₄alkyl, C₁-C₄haloalkyl, C₁-C₄alkoxy or C₁-C₄haloalkoxy; or an agrochemically acceptable salt or N-oxides thereof.

The compounds of formula (I) may exist in different geometric or optical isomers (enantiomers and/or diastereoisomers) or tautomeric forms. This invention covers all such isomers and tautomers and mixtures thereof in all proportions as well as isotopic forms such as deuterated compounds.

Unless otherwise indicated, alkyl, on its own or as part of another group, such as alkoxy, alkylcarbonyl or alkoxy carbonyl, may be straight or branched chain and may contain from 1 to 8 carbon atoms, preferably 1 to 6, more preferably 1 to 4, and most preferably 1 to 3. Examples of alkyl include methyl, ethyl, *n*-propyl, *iso*-propyl, *n*-butyl, *sec*-butyl, *iso*-butyl and *tert*-butyl.

Hydroxyalkyl are alkyl groups, which are substituted by one or more hydroxy groups, and includes, for example, hydroxymethyl and 1,3-dihydroxypropyl.

Halogen means fluorine, chlorine, bromine or iodine.

Haloalkyl groups may contain one or more identical or different halogen atoms, and include, for example, difluoromethyl, trifluoromethyl, chlorodifluoromethyl, 2,2,2-trifluoroethyl and 2,2-difluoroethyl. Perfluoroalkyl groups are alkyl groups which are completely substituted with fluorine atoms and include, for example, trifluoromethyl,
 5 pentafluoroethyl, heptafluoroprop-2-yl and nonafluorobut-2-yl.

Hydroxyperfluoroalkyl groups are hydroxyalkyl groups which are substituted in every available position by a fluorine atom, and include, for example, hexafluoro-2-hydroxyprop-2-yl and octafluoro-2-hydroxybut-2-yl.

Cycloalkyl groups may be monocyclic or bicyclic and may preferably contain from 3
 10 to 8 carbon atoms, more preferably 4 to 7, and most preferably 5 to 6, and include, for example, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclohexyl and bicyclo[2.2.1]heptan-2-yl.

Perfluorocycloalkyl groups are cycloalkyl groups which are substituted in every available position by a fluorine atom, and include, for example, undecafluorocyclohexyl.

Aryl includes phenyl, naphthyl, anthracenyl, indenyl, phenanthrenyl and biphenyl,
 15 with phenyl being preferred.

Preferred values of R^1 , R^2 , R^3 , n , Q^2 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 and R^4 are, in any combination, as set out below.

Preferably, R^1 is hydrogen.

Preferably, R^2 is hydrogen.

20 Preferably, R^3 is fluoro.

In one preferred aspect, n is 0.

In another preferred aspect, n is 1. When n is 1, the R^3 group is preferably substituted in the 2-position of the phenyl ring.

Preferably, Y^1 is halogen, cyano, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 alkoxy- C_1 - C_4 alkyl
 25 or C_1 - C_3 alkylthio. More preferably, Y^1 is fluoro, chloro, bromo, cyano, methyl, ethyl, methoxy, methylthio, or methoxymethyl. Most preferably, Y^1 is chloro, bromo, methyl, ethyl, or cyano.

Preferably, Y^2 is hydrogen, chloro, fluoro or methyl. More preferably, Y^2 is hydrogen or fluoro. Most preferably, Y^2 is hydrogen.

30 Preferably, Y^3 is C_2 - C_6 perfluoroalkyl, C_2 - C_6 perfluorocycloalkyl, hydroxy- C_2 - C_6 perfluoroalkyl, arylcarbonyloxy- C_2 - C_6 perfluoroalkyl, or arylcarbonyloxy- C_2 - C_6 perfluoroalkyl in which the aryl group may be substituted by one to five R^4 groups, which may be the same or different. More preferably, Y^3 is heptafluoropropyl,

nonafluorobutyl, undecafluorocyclohexyl, heptafluoropropylthio, heptafluoropropylsulfinyl, or heptafluoropropylsulfonyl. Yet more preferably, Y³ is heptafluoroprop-1-yl, heptafluoroprop-2-yl, nonafluorobut-2-yl or undecafluorocyclohexyl. Most preferably, Y³ is heptafluoroprop-2-yl, nonafluorobut-2-yl or undecafluorocyclohexyl.

5 Preferably, Y⁴ is hydrogen, chloro, fluoro or methyl. More preferably, Y⁴ is hydrogen or fluoro. Most preferably, Y⁴ is hydrogen.

Preferably, Y⁵ is halogen, cyano, C₁-C₄alkyl, C₁-C₄alkoxy, C₁-C₄alkoxy-C₁-C₄alkyl or C₁-C₃alkylthio. More preferably, Y⁵ is fluoro, chloro, bromo, cyano, methyl, ethyl, methoxy, methylthio, or methoxymethyl. Most preferably, Y⁵ is chloro, bromo, methyl, ethyl, or cyano.

Preferably, R⁴ is chloro, fluoro, cyano, nitro, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, or trifluoromethoxy.

Most preferably, Q² is selected from

2-bromo-6-chloro-4-(hexafluoro-2-benzoyloxyprop-2-yl)phenyl,
 15 2-bromo-6-chloro-4-(hexafluoro-2-hydroxyprop-2-yl)phenyl,
 2-bromo-6-chloro-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2-bromo-6-ethyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2-chloro-6-cyano-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2-chloro-6-methylthio-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 20 2,6-dibromo-4-(heptafluoroprop-2-yl)phenyl,
 2,6-dibromo-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2,6-dichloro-3-fluoro-4-(heptafluoroprop-2-yl)phenyl,
 2,6-dichloro-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2,6-dimethyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 25 2,6-dimethyl-4-(undecafluorocyclohexyl)phenyl,
 2-ethyl-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2-ethyl-6-methyl-4-(octafluoro-2-hydroxybut-2-yl)phenyl,
 2-methoxymethyl-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl, and
 2-methoxy-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl.

30

In a preferred embodiment of the invention,

R¹ and R² are both hydrogen;

n is 0 or 1;

Y^1 is halogen, cyano, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 alkoxy- C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_3 alkylthio;

Y^2 and Y^4 are both hydrogen;

Y^3 is heptafluoropropyl, nonafluorobutyl, undecafluorocyclohexyl, heptafluoropropylthio, heptafluoropropylsulfinyl, or heptafluoropropylsulfonyl; and

Y^5 is halogen, cyano, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 alkoxy- C_1 - C_4 alkyl or C_1 - C_3 alkylthio.

In a more preferred embodiment of the invention,

R^1 and R^2 are both hydrogen;

n is 0 or 1;

Y^1 is fluoro, chloro, bromo, cyano, methyl, ethyl, methoxy, methylthio, or methoxymethyl;

Y^2 and Y^4 are both hydrogen;

Y^3 is heptafluoroprop-1-yl, heptafluoroprop-2-yl, nonafluorobut-2-yl or undecafluorocyclohexyl; and

Y^5 is fluoro, chloro, bromo, cyano, methyl, ethyl, methoxy, methylthio, or methoxymethyl.

In a yet more preferred embodiment of the invention,

R^1 and R^2 are both hydrogen;

n is 0 or 1;

R^3 is fluoro;

Y^1 is chloro, bromo, methyl, ethyl, or cyano;

Y^2 and Y^4 are both hydrogen;

Y^3 is heptafluoroprop-2-yl, nonafluorobut-2-yl or undecafluorocyclohexyl; and

Y^5 is chloro, bromo, methyl, ethyl, or cyano.

In a first preferred aspect of the invention,

R^1 and R^2 are both hydrogen;

n is 1;

R^3 is 2-fluoro; and

Q^2 is selected from

2-bromo-6-chloro-4-(hexafluoro-2-benzoyloxyprop-2-yl)phenyl,
 2-bromo-6-chloro-4-(hexafluoro-2-hydroxyprop-2-yl)phenyl,
 2-bromo-6-chloro-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2-bromo-6-ethyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 5 2-chloro-6-cyano-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2-chloro-6-methylthio-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2,6-dibromo-4-(heptafluoroprop-2-yl)phenyl,
 2,6-dibromo-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2,6-dichloro-3-fluoro-4-(heptafluoroprop-2-yl)phenyl,
 10 2,6-dichloro-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2,6-dimethyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2,6-dimethyl-4-(undecafluorocyclohexyl)phenyl,
 2-ethyl-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2-ethyl-6-methyl-4-(octafluoro-2-hydroxybut-2-yl)phenyl,
 15 2-methoxymethyl-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl, and
 2-methoxy-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl.

In a second preferred aspect of the invention,

R^1 and R^2 are both hydrogen;

20 n is 0; and

Q^2 is selected from

2-bromo-6-chloro-4-(hexafluoro-2-benzoyloxyprop-2-yl)phenyl,
 2-bromo-6-chloro-4-(hexafluoro-2-hydroxyprop-2-yl)phenyl,
 2-bromo-6-chloro-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 25 2-bromo-6-ethyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2-chloro-6-cyano-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2-chloro-6-methylthio-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2,6-dibromo-4-(heptafluoroprop-2-yl)phenyl,
 2,6-dibromo-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 30 2,6-dichloro-3-fluoro-4-(heptafluoroprop-2-yl)phenyl,
 2,6-dichloro-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2,6-dimethyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2,6-dimethyl-4-(undecafluorocyclohexyl)phenyl,

2-ethyl-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2-ethyl-6-methyl-4-(octafluoro-2-hydroxybut-2-yl)phenyl,
 2-methoxymethyl-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl, and
 2-methoxy-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl.

5

Most preferred compounds of formula (I) are selected from

4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-phenyl]-benzamide;

4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-2-fluorobenzamide;

N-[2-chloro-6-cyano-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)benzamide;

N-[2-bromo-6-chloro-4-[1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol)phenyl]-4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)benzamide;

N-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)benzamide;

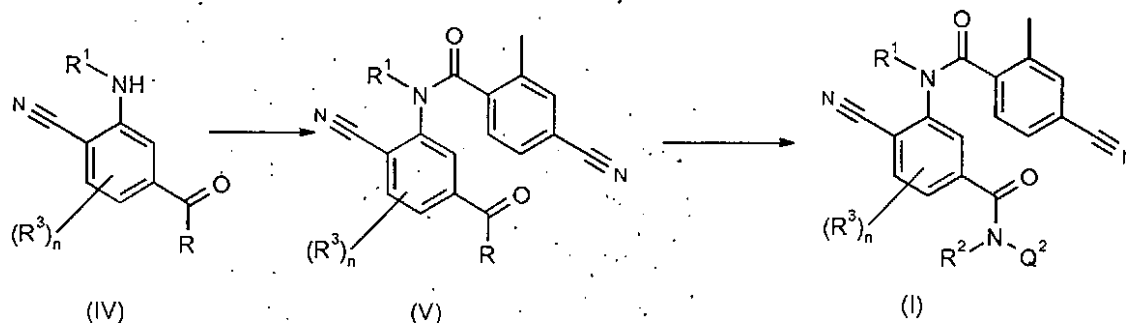
4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide;

4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]benzamide; and

4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]benzamide.

The compounds of the invention may be made by a variety of methods, for example, the methods disclosed in WO 2008/074427.

1) Compounds of formula (I) may be made by treatment of compounds of formula (V), wherein R is OH, C₁-C₆alkoxy, Cl, F or Br with an amine of formula NHR²Q².



When R is OH such reactions may be carried out in the presence of a coupling reagent, such as DCC (N,N'-dicyclohexylcarbodiimide), EDC (1-ethyl-3-[3-dimethylamino-propyl]-carbodiimide hydrochloride) or BOP-Cl (bis(2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphonic chloride), in the presence of a base, such as pyridine, triethylamine, 4-(dimethylamino)-pyridine or diisopropylethylamine, and optionally in the presence of a nucleophilic catalyst, such as hydroxybenzotriazole. When R is Cl, such reactions may be carried out under basic conditions, for example in the presence of pyridine, triethylamine, 4-(dimethylamino)-pyridine or diisopropylethylamine, optionally in the presence of a nucleophilic catalyst. Alternatively, the reaction may be conducted in a biphasic system comprising an organic solvent, preferably ethyl acetate, and an aqueous solvent, preferably a solution of sodium hydrogen carbonate. When R is C₁-C₆alkoxy the ester may be converted directly to the amide by heating the ester and amine together in a thermal process.

2) Acid halides of formula (V), wherein R is Cl, F or Br, may be made from carboxylic acids of formula (V), wherein R is OH, under standard conditions, such as treatment with thionyl chloride or oxalyl chloride.

3) Carboxylic acids of formula (V), wherein R is OH, may be formed from esters of formula (V), wherein R is C₁-C₆alkoxy by treatment of the ester with an alkali hydroxide, such as sodium hydroxide, in a solvent, such as ethanol and/or water.

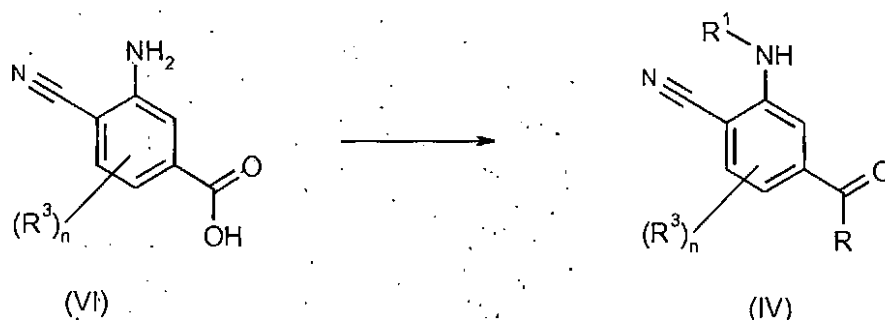
4) Esters of formula (V), wherein R is C₁-C₆alkoxy, may be made by treatment of compounds of formula (IV), wherein R is C₁-C₆alkoxy, by acylation with the 2-methyl-4-cyanobenzoic acid or an acid halide derivative from 2-methyl-4-cyanobenzoic acid, wherein the halide is Cl, F or Br, under standard conditions as described in 1).

5) Acids of formula (V), wherein R is C₁-C₆alkoxy, may be made by treatment of compounds of formula (IV), wherein R is OH, by acylation with 2-methyl-4-cyanobenzoic acid or an acid halide derived from 2-methyl-4-cyanobenzoic acid, wherein the halide is Cl, F or Br, under standard conditions as described in 1).

6) Compounds of formula (IV), wherein R is C₁-C₆alkoxy, may be made from compounds of formula (VI) by sequential treatment with an alcohol R-OH under acidic conditions and then formation of the N-R¹ bond.

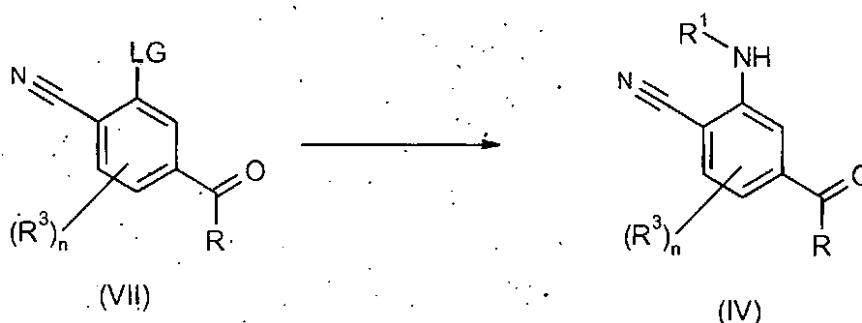
WO 2010/127926

PCT/EP2010/054862



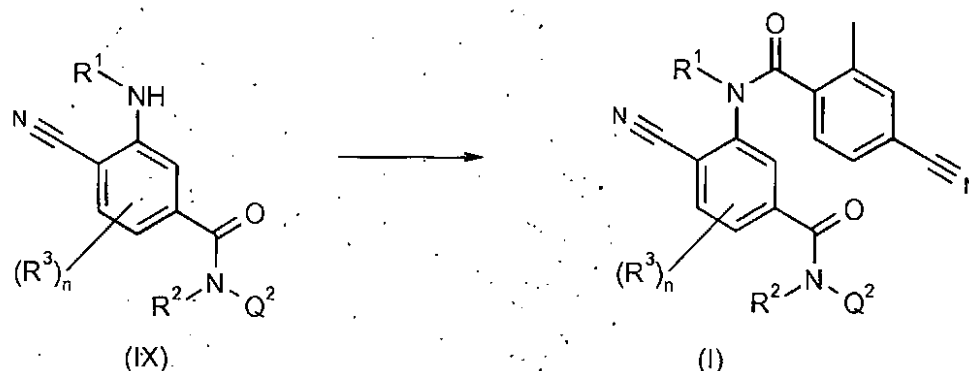
For example, reactions based on oxidized versions of the alcohols such as the corresponding aldehydes and ketones or based on more activated analogues of the alcohols such as the corresponding halides or sulfonates may be used. Alternatively, reductive amination may be achieved by treatment of the amine with an aldehyde or ketone and a reducing agent such as sodium cyanoborohydride or sodium borohydride. Alternatively, alkylation may be achieved by treating the amine with an alkylating agent such as an alkyl halide, optionally in the presence of a base. Alternatively, arylation may be achieved by treatment of the amine with an aryl halide or sulfonate in the presence of a suitable catalyst/ligand system, often a palladium (0) complex. Compounds of formula (VI) and alcohols of formula R-OH are either known compounds or may be made by known methods known to a person skilled in the art.

7) Alternatively, compounds of formula (IV), wherein R is C₁-C₆alkoxy, may be made from a compound of formula (VII), wherein R is C₁-C₆alkoxy and LG is a leaving group, such as fluoro, chloro or sulfonate, via nucleophilic displacement of the leaving group by an amine of formula R¹-NH₂.

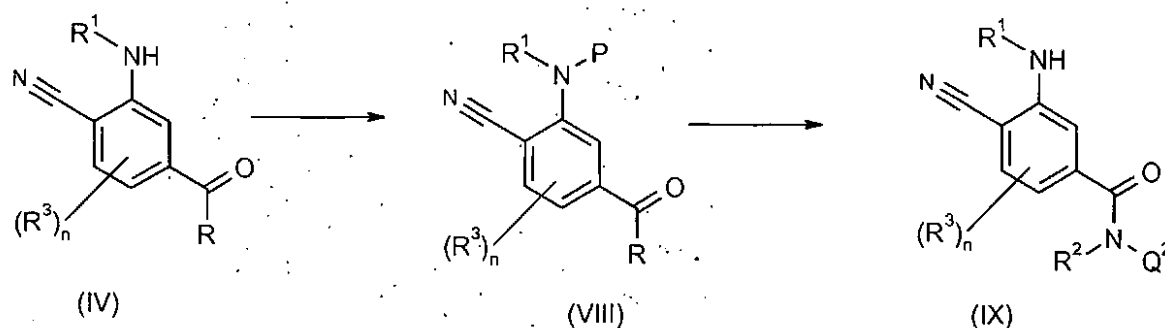


Compounds of formula (VII) and amines of formula R¹-NH₂ are either known compounds or may be made by known methods known to a person skilled in the art.

8) Alternatively, compounds of formula (I), may be made by the treatment of compounds of formula (IX) with the 2-methyl-4-cyanobenzoic acid or an acid halide derivative from 2-methyl-4-cyanobenzoic acid, wherein the halide is Cl, F or Br, under standard conditions as described in 1).



- 9) Compounds of formula (IX), may be formed from compounds of formula (VIII), wherein P is a suitable protecting group and R is OH, Cl or C₁-C₆alkoxy, by amide bond formation with an amine of formula NHR²Q² under standard conditions as described in 1), followed by removal of the protecting group P under standard conditions.



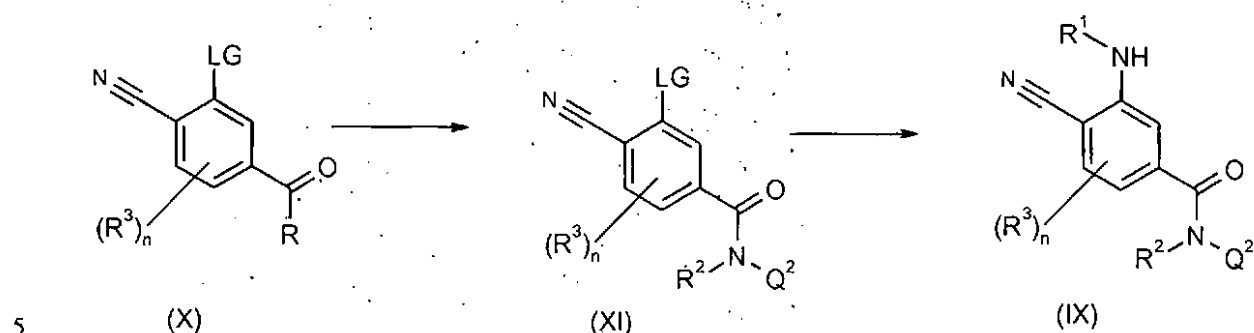
- 10) Compounds of formula (VIII), wherein R is OH or C₁-C₆alkoxy, may be made by the protection of the amine functionality in compounds of formula (IV), wherein R is OH or C₁-C₆alkoxy. Suitable protecting groups include carbamates, such as *tert*-butyloxycarbonyl, allyloxycarbonyl and benzyloxycarbonyl, trialkylsilyl groups, such as *tert*-butyldimethylsilyl, and acyl groups, such as acetyl. The formation and removal of such groups is widely reported in the literature and is known to a person skilled in the art.

- 11) For compounds of formula (VIII) and compounds of formula (IV), the esters, wherein R is C₁-C₆alkoxy, may be hydrolysed to the acids, wherein R is OH, by treatment with an alkali hydroxide, such as sodium hydroxide, in a solvent, such as ethanol. The acids may be converted to the acid chlorides, wherein R is Cl, by treatment with thionyl chloride or oxalyl chloride as described in 2) and 3).

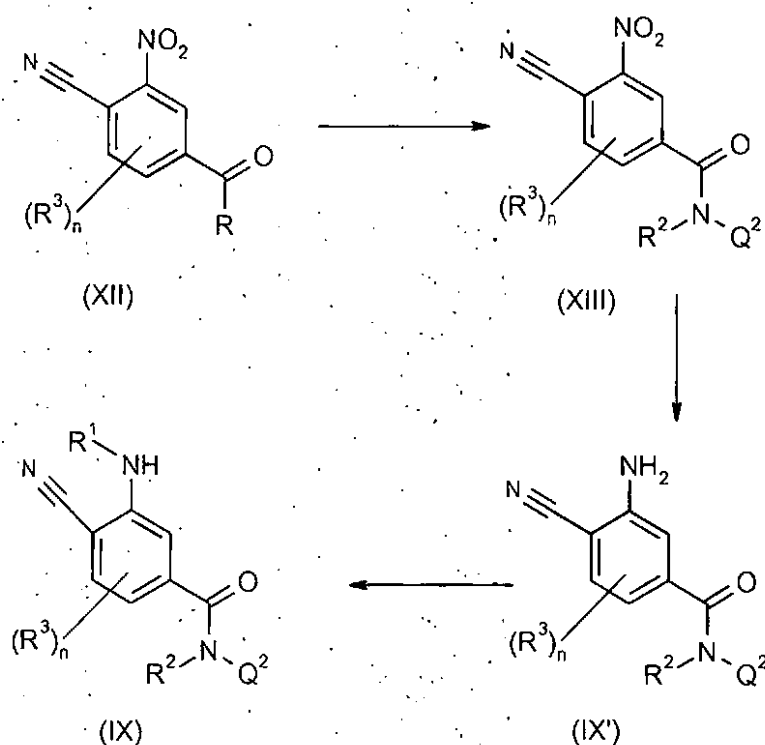
- 12) Alternatively, the compounds of formula (IV), wherein R is OH, Cl, F, Br or C₁-C₆alkoxy, may be converted directly to compounds of formula (IX) by amide bond formation with an amine of formula NHR²Q² under standard conditions as described in 1).

- 13) Alternatively, compounds of formula (IX), may be made from compounds of formula (XI), wherein LG is a leaving group such as iodo, bromo, chloro or sulfonate, by displacement of the leaving group with a compound of formula R¹-NH₂ or other imine

analogue with a metal catalyst, followed by hydrolysis. See for example: Chemical Communications (2009), (14), 1891-1893 or Journal of Organic Chemistry (2000), 65(8), 2612-2614. Compounds of formula (X) and formula (IV) are either known compounds or may be made by methods known to a person skilled in the art.



14) Alternatively, compounds of formula (IX) may be prepared by formation of a N-R¹ bond in a compound of formula (IX') using the methods as described in 6).



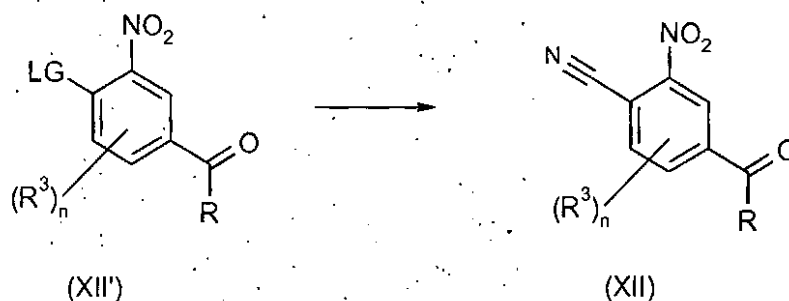
10 15) Compounds of formula (IX'), may be made by the reduction of a nitro compound of formula (XIII), such as by treatment with tin chloride under acidic conditions, or hydrogenation catalysed by a noble metal such as palladium on carbon.

16) Compounds of formula (XIII) may be derived from compounds of formula (XII), wherein R is OH, Cl, or C₁-C₆alkoxy, via acylation with an amine of formula NHR²Q² under the standard conditions as described in 1).

15 17) For compounds of formula (XII), the esters, wherein R is C₁-C₆alkoxy, may be hydrolysed to the acids, wherein R is OH, by treatment with an alkali hydroxide, such as

sodium hydroxide, in a solvent, such as ethanol as described in 3). The acids may be converted to the acid chlorides, wherein R is Cl, by treatment with thionyl chloride or oxalyl chloride as described in 2). Compounds of formula (XII) are either known or may be made by methods known to a person skilled in the art:

- 5 18) Compounds of formula (XII) can be made from a compound of formula (XII') wherein LG is halogen, such as fluoride or chloride, by reaction with a cyanide salt, such as potassium cyanide, optionally in the presence of a base, such as potassium carbonate.



- 10 The displacement of a halogen with cyanide can also be carried out on intermediates of formula (XIII) wherein the cyano group is replaced by a leaving group such as fluoride or chloride. In both instances the presence of the nitro group facilitates the displacement of the leaving group by the cyanide ion.

- 15 19) Compounds of formula (XII) can be made from a compound of formula (XII') wherein LG is an amine, by reaction with a cyanide salt, such as copper cyanide, via a diazotisation reaction. The displacement of an amine with cyanide can also be carried out on intermediates of formula (XIII) wherein the cyano group is replaced by a leaving group such as amine.

- 20 20) Compounds of formula (XII) can be made from a compound of formula (XII') wherein LG is an halogen such as Br or I, by reaction with a cyanide salt, such as copper cyanide or Zinc cyanide via a metal catalyze reaction such as palladium catalyst. See for example: Synthetic Communications (1994), 24(6), 887-90). The displacement of the halogen with cyanide can also be carried out on intermediates of formula (XIII) wherein the cyano group is replaced by a leaving group such as bromide or iodide.

- 25 21) Compounds of formula (I), (V), (IV), (VI), (VII), (IX), (VIII) can be made from compounds of formula (I), (V), (IV), (VI), (VII), (IX), (VIII) wherein the cyano group is replaced by a leaving group such as bromide or iodide by the same reaction described in 20).

The compounds of formula (I) can be used to control infestations of insect pests such as Lepidoptera, Diptera, Hemiptera, Thysanoptera, Orthoptera, Dictyoptera, Coleoptera,

Siphonaptera, Hymenoptera and Isoptera and also other invertebrate pests, for example, acarine, nematode and mollusc pests. Insects, acarines, nematodes and molluscs are hereinafter collectively referred to as pests. The pests which may be controlled by the use of the invention compounds include those pests associated with agriculture (which term
 5 includes the growing of crops for food and fiber products), horticulture and animal husbandry, companion animals, forestry and the storage of products of vegetable origin (such as fruit, grain and timber); those pests associated with the damage of man-made structures and the transmission of diseases of man and animals; and also nuisance pests (such as flies).

Examples of pest species which may be controlled by the compounds of formula (I)
 10 include: *Myzus persicae* (aphid), *Aphis gossypii* (aphid), *Aphis fabae* (aphid), *Lygus* spp. (capsids), *Dysdercus* spp. (capsids), *Nilaparvata lugens* (planthopper), *Nephotettix inciticeps* (leafhopper), *Nezara* spp. (stinkbugs), *Euschistus* spp. (stinkbugs), *Leptocoris* spp. (stinkbugs), *Frankliniella occidentalis* (thrip), *Thrips* spp. (thrips), *Leptinotarsa decemlineata* (Colorado potato beetle), *Anthonomus grandis* (boll weevil), *Aonidiella* spp.
 15 (scale insects), *Trialeurodes* spp. (white flies), *Bemisia tabaci* (white fly), *Ostrinia nubilalis* (European corn borer), *Spodoptera littoralis* (cotton leafworm), *Heliothis virescens* (tobacco budworm), *Helicoverpa armigera* (cotton bollworm), *Helicoverpa zea* (cotton bollworm), *Sylepta derogata* (cotton leaf roller), *Pieris brassicae* (white butterfly), *Plutella xylostella* (diamond back moth), *Agrotis* spp. (cutworms), *Chilo suppressalis* (rice stem borer), *Locusta migratoria* (locust), *Chortiocetes terminifera* (locust), *Diabrotica* spp. (rootworms),
 20 *Panonychus ulmi* (European red mite), *Panonychus citri* (citrus red mite), *Tetranychus urticae* (two-spotted spider mite), *Tetranychus cinnabarinus* (carmine spider mite), *Phyllocoptruta oleivora* (citrus rust mite), *Polyphagotarsonemus latus* (broad mite), *Brevipalpus* spp. (flat mites), *Boophilus microplus* (cattle tick), *Dermacentor variabilis* (American dog tick), *Ctenocephalides felis* (cat flea), *Liriomyza* spp. (leafminer), *Musca domestica* (housefly), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles* spp. (mosquitoes), *Culex* spp. (mosquitoes), *Lucillia* spp. (blowflies), *Blattella germanica* (cockroach), *Periplaneta americana* (cockroach), *Blatta orientalis* (cockroach), termites of the Mastotermitidae (for example *Mastotermes* spp.), the Kalotermitidae (for example *Neotermes* spp.), the
 25 Rhinotermitidae (for example *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus*, and *R. santonensis*) and the Termitidae (for example *Globitermes sulfureus*), *Solenopsis geminata* (fire ant), *Monomorium pharaonis* (pharaoh's ant),
 30 *Damalinea* spp. and *Linognathus* spp. (biting and sucking lice), *Meloidogyne* spp. (root knot

nematodes), *Globodera* spp. and *Heterodera* spp. (cyst nematodes), *Pratylenchus* spp. (lesion nematodes), *Rhodopholus* spp. (banana burrowing nematodes), *Tylenchulus* spp. (citrus nematodes), *Haemonchus contortus* (barber pole worm), *Caenorhabditis elegans* (vinegar eelworm), *Trichostrongylus* spp. (gastro intestinal nematodes) and *Deroceras reticulatum* (slug).

The invention therefore provides a method of controlling insects, acarines, nematodes or molluscs which comprises applying an insecticidally, acaricidally, nematocidally or molluscicidally effective amount of a compound of formula (I), or a composition containing a compound of formula (I), to a pest, a locus of pest, preferably a plant, or to a plant susceptible to attack by a pest. The compounds of formula (I) are preferably used against insects or acarines.

The term "plant" as used herein includes seedlings, bushes and trees.

Crops are to be understood as also including those crops which have been rendered tolerant to herbicides or classes of herbicides (e.g. ALS-, GS-, EPSPS-, PPO- and HPPD-inhibitors) by conventional methods of breeding or by genetic engineering. An example of a crop that has been rendered tolerant to imidazolinones, e.g. imazamox, by conventional methods of breeding is Clearfield® summer rape (canola). Examples of crops that have been rendered tolerant to herbicides by genetic engineering methods include e.g. glyphosate- and glufosinate-resistant maize varieties commercially available under the trade names RoundupReady® and LibertyLink®.

Crops are also to be understood as being those which have been rendered resistant to harmful insects by genetic engineering methods, for example Bt maize (resistant to European corn borer), Bt cotton (resistant to cotton boll weevil) and also Bt potatoes (resistant to Colorado beetle). Examples of Bt maize are the Bt 176 maize hybrids of NK® (Syngenta Seeds). Examples of transgenic plants comprising one or more genes that code for an insecticidal resistance and express one or more toxins are KnockOut® (maize), Yield Gard® (maize), NuCOTIN33B® (cotton), Bollgard® (cotton), NewLeaf® (potatoes), NatureGard® and Protexcta®.

Plant crops or seed material thereof can be both resistant to herbicides and, at the same time, resistant to insect feeding ("stacked" transgenic events). For example, seed can have the ability to express an insecticidal Cry3 protein while at the same time being tolerant to glyphosate.

Crops are also to be understood as being those which are obtained by conventional methods of breeding or genetic engineering and contain so-called output traits (e.g. improved storage stability, higher nutritional value and improved flavor).

In order to apply a compound of formula (I) as an insecticide, acaricide, nematocide or molluscicide to a pest, a locus of pest, or to a plant susceptible to attack by a pest, a compound of formula (I) is usually formulated into a composition which includes, in addition to the compound of formula (I), a suitable inert diluent or carrier and, optionally, a surface active agent (SFA). SFAs are chemicals which are able to modify the properties of an interface (for example, liquid/solid, liquid/air or liquid/liquid interfaces) by lowering the interfacial tension and thereby leading to changes in other properties (for example dispersion, emulsification and wetting). It is preferred that all compositions (both solid and liquid formulations) comprise, by weight, 0.0001 to 95%, more preferably 1 to 85%, for example 5 to 60%, of a compound of formula (I). The composition is generally used for the control of pests such that a compound of formula (I) is applied at a rate of from 0.1g to 10kg per hectare, preferably from 1g to 6kg per hectare, more preferably from 1g to 1kg per hectare.

When used in a seed dressing, a compound of formula (I) is used at a rate of 0.0001g to 10g (for example 0.001g or 0.05g), preferably 0.005g to 10g, more preferably 0.005g to 4g, per kilogram of seed.

In another aspect the present invention provides an insecticidal, acaricidal, nematocidal or molluscicidal composition comprising an insecticidally, acaricidally, nematocidally or molluscicidally effective amount of a compound of formula (I) and a suitable carrier or diluent therefor. The composition is preferably an insecticidal or acaricidal composition.

The compositions can be chosen from a number of formulation types, including dustable powders (DP), soluble powders (SP), water soluble granules (SG), water dispersible granules (WG), wettable powders (WP), granules (GR) (slow or fast release), soluble concentrates (SL), oil miscible liquids (OL), ultra low volume liquids (UL), emulsifiable concentrates (EC), dispersible concentrates (DC), emulsions (both oil in water (EW) and water in oil (EO)), micro-emulsions (ME), suspension concentrates (SC), aerosols, fogging/smoke formulations, capsule suspensions (CS) and seed treatment formulations. The formulation type chosen in any instance will depend upon the particular purpose envisaged and the physical, chemical and biological properties of the compound of formula (I).

Dustable powders (DP) may be prepared by mixing a compound of formula (I) with one or more solid diluents (for example natural clays, kaolin, pyrophyllite, bentonite, alumina, montmorillonite, kieselguhr, chalk, diatomaceous earths, calcium phosphates, calcium and magnesium carbonates, sulfur, lime, flours, talc and other organic and inorganic solid carriers) and mechanically grinding the mixture to a fine powder.

Soluble powders (SP) may be prepared by mixing a compound of formula (I) with one or more water-soluble inorganic salts (such as sodium bicarbonate, sodium carbonate or magnesium sulfate) or one or more water-soluble organic solids (such as a polysaccharide) and, optionally, one or more wetting agents, one or more dispersing agents or a mixture of said agents to improve water dispersibility/solubility. The mixture is then ground to a fine powder. Similar compositions may also be granulated to form water soluble granules (SG).

Wettable powders (WP) may be prepared by mixing a compound of formula (I) with one or more solid diluents or carriers, one or more wetting agents and, preferably, one or more dispersing agents and, optionally, one or more suspending agents to facilitate the dispersion in liquids. The mixture is then ground to a fine powder. Similar compositions may also be granulated to form water dispersible granules (WG).

Granules (GR) may be formed either by granulating a mixture of a compound of formula (I) and one or more powdered solid diluents or carriers, or from pre-formed blank granules by absorbing a compound of formula (I) (or a solution thereof, in a suitable agent) in a porous granular material (such as pumice, attapulgite clays, fuller's earth, kieselguhr, diatomaceous earths or ground corn cobs) or by adsorbing a compound of formula (I) (or a solution thereof, in a suitable agent) on to a hard core material (such as sands, silicates, mineral carbonates, sulfates or phosphates) and drying if necessary. Agents which are commonly used to aid absorption or adsorption include solvents (such as aliphatic and aromatic petroleum solvents, alcohols, ethers, ketones and esters) and sticking agents (such as polyvinyl acetates, polyvinyl alcohols, dextrans, sugars and vegetable oils). One or more other additives may also be included in granules (for example an emulsifying agent, wetting agent or dispersing agent).

Dispersible Concentrates (DC) may be prepared by dissolving a compound of formula (I) in water or an organic solvent, such as a ketone, alcohol or glycol ether. These solutions may contain a surface active agent (for example to improve water dilution or prevent crystallization in a spray tank).

Emulsifiable concentrates (EC) or oil-in-water emulsions (EW) may be prepared by dissolving a compound of formula (I) in an organic solvent (optionally containing one or more wetting agents, one or more emulsifying agents or a mixture of said agents). Suitable organic solvents for use in ECs include aromatic hydrocarbons (such as alkylbenzenes or alkylnaphthalenes, exemplified by SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 and SOLVESSO 200; SOLVESSO is a Registered Trade Mark), ketones (such as cyclohexanone or methylcyclohexanone) and alcohols (such as benzyl alcohol, furfuryl alcohol or butanol), *N*-alkylpyrrolidones (such as *N*-methylpyrrolidone or *N*-octylpyrrolidone), dimethyl amides of fatty acids (such as C₈-C₁₀ fatty acid dimethylamide) and chlorinated hydrocarbons. An EC product may spontaneously emulsify on addition to water, to produce an emulsion with sufficient stability to allow spray application through appropriate equipment. Preparation of an EW involves obtaining a compound of formula (I) either as a liquid (if it is not a liquid at room temperature, it may be melted at a reasonable temperature, typically below 70°C) or in solution (by dissolving it in an appropriate solvent) and then emulsifying the resultant liquid or solution into water containing one or more SFAs, under high shear, to produce an emulsion. Suitable solvents for use in EWs include vegetable oils, chlorinated hydrocarbons (such as chlorobenzenes), aromatic solvents (such as alkylbenzenes or alkylnaphthalenes) and other appropriate organic solvents which have a low solubility in water.

Microemulsions (ME) may be prepared by mixing water with a blend of one or more solvents with one or more SFAs, to produce spontaneously a thermodynamically stable isotropic liquid formulation. A compound of formula (I) is present initially in either the water or the solvent/SFA blend. Suitable solvents for use in MEs include those hereinbefore described for use in ECs or in EWs. An ME may be either an oil-in-water or a water-in-oil system (which system is present may be determined by conductivity measurements) and may be suitable for mixing water-soluble and oil-soluble pesticides in the same formulation. An ME is suitable for dilution into water, either remaining as a microemulsion or forming a conventional oil-in-water emulsion.

Suspension concentrates (SC) may comprise aqueous or non-aqueous suspensions of finely divided insoluble solid particles of a compound of formula (I). SCs may be prepared by ball or bead milling the solid compound of formula (I) in a suitable medium, optionally with one or more dispersing agents, to produce a fine particle suspension of the compound. One or more wetting agents may be included in the composition and a suspending agent may be included to reduce the rate at which the particles settle. Alternatively, a compound of

formula (I) may be dry milled and added to water, containing agents hereinbefore described, to produce the desired end product.

Aerosol formulations comprise a compound of formula (I) and a suitable propellant (for example *n*-butane). A compound of formula (I) may also be dissolved or dispersed in a suitable medium (for example water or a water miscible liquid, such as *n*-propanol) to provide compositions for use in non-pressurized, hand-actuated spray pumps.

A compound of formula (I) may be mixed in the dry state with a pyrotechnic mixture to form a composition suitable for generating, in an enclosed space, a smoke containing the compound.

Capsule suspensions (CS) may be prepared in a manner similar to the preparation of EW formulations but with an additional polymerization stage such that an aqueous dispersion of oil droplets is obtained, in which each oil droplet is encapsulated by a polymeric shell and contains a compound of formula (I) and, optionally, a carrier or diluent therefor. The polymeric shell may be produced by either an interfacial polycondensation reaction or by a coacervation procedure. The compositions may provide for controlled release of the compound of formula (I) and they may be used for seed treatment. A compound of formula (I) may also be formulated in a biodegradable polymeric matrix to provide a slow, controlled release of the compound.

A composition may include one or more additives to improve the biological performance of the composition (for example by improving wetting, retention or distribution on surfaces; resistance to rain on treated surfaces; or uptake or mobility of a compound of formula (I)). Such additives include surface active agents, spray additives based on oils, for example certain mineral oils or natural plant oils (such as soy bean and rape seed oil), and blends of these with other bio-enhancing adjuvants (ingredients which may aid or modify the action of a compound of formula (I)).

A compound of formula (I) may also be formulated for use as a seed treatment, for example as a powder composition, including a powder for dry seed treatment (DS), a water soluble powder (SS) or a water dispersible powder for slurry treatment (WS), or as a liquid composition, including a flowable concentrate (FS), a solution (LS) or a capsule suspension (CS). The preparations of DS, SS, WS, FS and LS compositions are very similar to those of, respectively, DP, SP, WP, SC and DC compositions described above. Compositions for treating seed may include an agent for assisting the adhesion of the composition to the seed (for example a mineral oil or a film-forming barrier).

Wetting agents, dispersing agents and emulsifying agents may be surface SFAs of the cationic, anionic, amphoteric or non-ionic type.

Suitable SFAs of the cationic type include quaternary ammonium compounds (for example cetyltrimethyl ammonium bromide), imidazolines and amine salts.

5 Suitable anionic SFAs include alkali metals salts of fatty acids, salts of aliphatic monoesters of sulfuric acid (for example sodium lauryl sulfate), salts of sulfonated aromatic compounds (for example sodium dodecylbenzenesulfonate, calcium
10 dodecylbenzenesulfonate, butylnaphthalene sulfonate and mixtures of sodium di-*isopropyl*- and tri-*isopropyl*-naphthalene sulfonates), ether sulfates, alcohol ether sulfates (for example sodium laureth-3-sulfate), ether carboxylates (for example sodium laureth-3-carboxylate),
phosphate esters (products from the reaction between one or more fatty alcohols and phosphoric acid (predominately mono-esters) or phosphorus pentoxide (predominately di-
esters), for example the reaction between lauryl alcohol and tetraphosphoric acid;
additionally these products may be ethoxylated), sulfosuccinamates, paraffin or olefine
15 sulfonates, taurates and lignosulfonates.

Suitable SFAs of the amphoteric type include betaines, propionates and glycines.

Suitable SFAs of the non-ionic type include condensation products of alkylene oxides, such as ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide or mixtures thereof, with fatty
alcohols (such as oleyl alcohol or cetyl alcohol) or with alkylphenols (such as octylphenol,
20 nonylphenol or octylcresol); partial esters derived from long chain fatty acids or hexitol anhydrides; condensation products of said partial esters with ethylene oxide; block polymers (comprising ethylene oxide and propylene oxide); alkanolamides; simple esters (for example fatty acid polyethylene glycol esters); amine oxides (for example lauryl dimethyl amine
oxide); and lecithins.

25 Suitable suspending agents include hydrophilic colloids (such as polysaccharides, polyvinylpyrrolidone or sodium carboxymethylcellulose) and swelling clays (such as bentonite or attapulgate).

A compound of formula (I) may be applied by any of the known means of applying
pesticidal compounds. For example, it may be applied, formulated or unformulated, to the
30 pests or to a locus of the pests (such as a habitat of the pests, or a growing plant liable to infestation by the pests) or to any part of the plant, including the foliage, stems, branches or roots, to the seed before it is planted or to other media in which plants are growing or are to be planted (such as soil surrounding the roots, the soil generally, paddy water or hydroponic

culture systems), directly or it may be sprayed on, dusted on, applied by dipping, applied as a cream or paste formulation, applied as a vapor or applied through distribution or incorporation of a composition (such as a granular composition or a composition packed in a water-soluble bag) in soil or an aqueous environment.

5 A compound of formula (I) may also be injected into plants or sprayed onto vegetation using electrodynamic spraying techniques or other low volume methods, or applied by land or aerial irrigation systems.

Compositions for use as aqueous preparations (aqueous solutions or dispersions) are generally supplied in the form of a concentrate containing a high proportion of the active
10 ingredient, the concentrate being added to water before use. These concentrates, which may include DCs, SCs, ECs, EWs, MEs, SGs, SPs, WPs, WGs and CSs, are often required to withstand storage for prolonged periods and, after such storage, to be capable of addition to water to form aqueous preparations which remain homogeneous for a sufficient time to enable them to be applied by conventional spray equipment. Such aqueous preparations may
15 contain varying amounts of a compound of formula (I) (for example 0.0001 to 10%, by weight) depending upon the purpose for which they are to be used.

A compound of formula (I) may be used in mixtures with fertilizers (for example nitrogen-, potassium- or phosphorus-containing fertilizers). Suitable formulation types include granules of fertilizer. The mixtures preferably contain up to 25% by weight of the
20 compound of formula (I).

The invention therefore also provides a fertilizer composition comprising a fertilizer and a compound of formula (I).

The compositions of this invention may contain other compounds having biological activity, for example micronutrients or compounds having fungicidal activity or which
25 possess plant growth regulating, herbicidal, insecticidal, nematocidal or acaricidal activity.

The compound of formula (I) may be the sole active ingredient of the composition or it may be admixed with one or more additional active ingredients such as a pesticide, fungicide, synergist, herbicide or plant growth regulator where appropriate. An additional active ingredient may provide a composition having a broader spectrum of activity or
30 increased persistence at a locus; synergize the activity or complement the activity (for example by increasing the speed of effect or overcoming repellency) of the compound of formula (I); or help to overcome or prevent the development of resistance to individual

components. The particular additional active ingredient will depend upon the intended utility of the composition. Examples of suitable pesticides include the following:

- a) Pyrethroids, such as permethrin, cypermethrin, fenvalerate, esfenvalerate, deltamethrin, cyhalothrin (in particular lambda-cyhalothrin), bifenthrin, fenpropathrin, cyfluthrin, tefluthrin, fish safe pyrethroids (for example ethofenprox), natural pyrethrin, tetramethrin, S-bioallethrin, fenfluthrin, prallethrin or 5-benzyl-3-furylmethyl-(E)-(1R,3S)-2,2-dimethyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenemethyl)cyclopropane carboxylate;
- b) Organophosphates, such as profenofos, sulprofos, acephate, methyl parathion, azinphos-methyl, demeton-s-methyl, heptenophos, thiometon, fenamiphos, monocrotophos, profenofos, triazophos, methamidophos, dimethoate, phosphamidon, malathion, chlorpyrifos, phosalone, terbufos, fensulfothion, fonofos, phorate, phoxim, pirimiphos-methyl, pirimiphos-ethyl, fenitrothion, fosthiazate or diazinon;
- c) Carbamates (including aryl carbamates), such as pirimicarb, triazamate, cloethocarb, carbofuran, furathiocarb, ethiofencarb, aldicarb, thiofurox, carbosulfan, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, methomyl or oxamyl;
- d) Benzoyl ureas, such as diflubenzuron, triflumuron, hexaflumuron, flufenoxuron or chlorfluazuron;
- e) Organic tin compounds, such as cyhexatin, fenbutatin oxide or azocyclotin;
- f) Pyrazoles, such as tebufenpyrad and fenpyroximate;
- g) Macrolides, such as avermectins or milbemycins, for example abamectin, emamectin benzoate, ivermectin, milbemycin, spinosad, azadirachtin or spinetoram;
- h) Hormones or pheromones;
- i) Organochlorine compounds, such as endosulfan (in particular alpha-endosulfan), benzene hexachloride, DDT, chlordane or dieldrin;
- j) Amidines, such as chlordimeform or amitraz;
- k) Fumigant agents, such as chloropicrin, dichloropropane, methyl bromide or metam;
- l) Neonicotinoid compounds, such as imidacloprid, thiacloprid, acetamiprid, nitenpyram, dinotefuran, sulfoxaflor, thiamethoxam, clothianidin, nithiazine or flonicamid;
- m) Diacylhydrazines, such as tebufenozide, chromafenozide or methoxyfenozide;
- n) Diphenyl ethers, such as diofenolan or pyriproxifen;
- o) Indoxacarb;
- p) Chlorfenapyr;
- q) Pymetrozine;

- r) Spirotetramat, spiroticlofen or spiromesifen;
- s) Diamides, such as flubendiamide, chlorantraniliprole or cyantraniliprole;
- t) Sulfoxaflor; or
- u) Metaflumizone.

5 In addition to the major chemical classes of pesticide listed above, other pesticides having particular targets may be employed in the composition, if appropriate for the intended utility of the composition. For instance, selective insecticides for particular crops, for example stemborer specific insecticides (such as cartap) or hopper specific insecticides (such as buprofezin) for use in rice may be employed. Alternatively insecticides or acaricides
 10 specific for particular insect species/stages may also be included in the compositions (for example acaricidal ovo-larvicides, such as clofentezine, flubenzimine, hexythiazox or tetradifon; acaricidal motilicides, such as dicofol or propargite; acaricides, such as bromopropylate or chlorobenzilate; or growth regulators, such as hydramethylnon, cyromazine, methoprene, chlorfluazuron or diflubenzuron).

15 Examples of fungicidal compounds which may be included in the composition of the invention are (E)-*N*-methyl-2-[2-(2,5-dimethylphenoxy)methyl]phenyl]-2-methoxy-iminoacetamide (SSF-129), 4-bromo-2-cyano-*N,N*-dimethyl-6-trifluoromethylbenzimidazole-1-sulfonamide, α -[*N*-(3-chloro-2,6-xylyl)-2-methoxyacetamido]- γ -butyrolactone, 4-chloro-2-cyano-*N,N*-dimethyl-5-*p*-tolylimidazole-1-sulfonamide (IKF-916, cyamidazosulfamid),
 20 3-5-dichloro-*N*-(3-chloro-1-ethyl-1-methyl-2-oxopropyl)-4-methylbenzamide (RH-7281, zoxamide), *N*-allyl-4,5,-dimethyl-2-trimethylsilylthiophene-3-carboxamide (MON65500), *N*-(1-cyano-1,2-dimethylpropyl)-2-(2,4-dichlorophenoxy)propionamide (AC382042), *N*-(2-methoxy-5-pyridyl)-cyclopropane carboxamide, acibenzolar (CGA245704), alanycarb, aldimorph, anilazine, azaconazole, azoxystrobin, benalaxyl, benomyl, biloxazol, bitertanol,
 25 blasticidin S, bromuconazole, bupirimate, captafol, captan, carbendazim, carbendazim chlorhydrate, carboxin, carpropamid, carvone, CGA41396, CGA41397, chinomethionate, chlorothalonil, chlorozolate, clozylacon, copper-containing compounds such as copper oxychloride, copper oxyquinolate, copper sulfate, copper tallate and Bordeaux mixture, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, debacarb, di-2-pyridyl disulfide 1,1'-dioxide,
 30 dichlofluanid, diclomezine, dicloran, diethofencarb, difenoconazole, difenzoquat, diflumentorim, *O,O*-di-*iso*-propyl-*S*-benzyl thiophosphate, dimefluazole, dimetconazole, dimethomorph, dimethirimol, diniconazole, dinocap, dithianon, dodecyl dimethyl ammonium chloride, dodemorph, dodine, doguadine, edifenphos, epoxiconazole, ethirimol, ethyl-

(*Z*)-*N*-benzyl-*N*[(methyl(methyl-thioethylideneamino)oxycarbonyl)amino]thio)- β -alaninate, etridiazole, famoxadone, fenamidone (RPA407213), fenarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenhexamid (KBR2738), fenpiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin acetate, fentin hydroxide, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluoroimide, 5 fluquinconazole, flusilazole, flutolanil, flutriafol, folpet, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, guazatine, hexaconazole, hydroxyisoxazole, hymexazole, imazalil, imibenconazole, iminoctadine, iminoctadine triacetate, ipconazole, iprobenfos, iprodione, iprovalicarb (SZX0722), isopropanyl butyl carbamate, isoprothiolane, kasugamycin, kresoxim-methyl, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipyrim, mepronil, 10 metalaxyl, metconazole, metiram, metiram-zinc, metominostrobin, myclobutanil, neoasozin, nickel dimethyldithiocarbamate, nitrothal-*isopropyl*, nuarimol, ofurace, organomercury compounds, oxadixyl, oxasulfuron, oxolinic acid, oxpoconazole, oxycarboxin, pefurazoate, penconazole, pencycuron, phenazin oxide, phosetyl-Al, phosphorus acids, phthalide, picoxystrobin (ZA1963), polyoxin D, polyram, probenazole, prochloraz, procymidone, 15 propamocarb, propiconazole, propineb, propionic acid, pyrazophos, pyrifenoxy, pyrimethanil, pyroquilon, pyroxyfur, pyrrolnitrin, quaternary ammonium compounds, quinomethionate, quinoxifen, quintozone, sipconazole (F-155), sodium pentachlorophenate, spiroxamine, streptomycin, sulfur, tebuconazole, tecloftalam, tecnazene, tetraconazole, thiabendazole, thifluzamid, 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole, thiophanate-methyl, thiram, 20 timibenconazole, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazoxide, tricyclazole, tridemorph, trifloxystrobin (CGA279202), triforine, triflumizole, triticonazole, validamycin A, vapam, vinclozolin, zineb and ziram.

The compounds of formula (I) may be mixed with soil, peat or other rooting media for the protection of plants against seed-borne, soil-borne or foliar fungal diseases.

25 Examples of suitable synergists for use in the compositions include piperonyl butoxide, sesamex, safroxan and dodecyl imidazole.

Suitable herbicides and plant-growth regulators for inclusion in the compositions will depend upon the intended target and the effect required.

An example of a rice selective herbicide which may be included is propanil. An 30 example of a plant growth regulator for use in cotton is PIX™.

Some mixtures may comprise active ingredients which have significantly different physical, chemical or biological properties such that they do not easily lend themselves to the same conventional formulation type. In these circumstances other formulation types may be

prepared. For example, where one active ingredient is a water insoluble solid and the other a water insoluble liquid, it may nevertheless be possible to disperse each active ingredient in the same continuous aqueous phase by dispersing the solid active ingredient as a suspension (using a preparation analogous to that of an SC) but dispersing the liquid active ingredient as an emulsion (using a preparation analogous to that of an EW). The resultant composition is a suspoeulsion (SE) formulation.

Preparation Examples

The following abbreviations were used in this section: s = singlet; bs = broad singlet; d = doublet; dd = double doublet; dt = double triplet; t = triplet; tt = triple triplet; q = quartet, sept = septet; m = multiplet; Me = methyl; Et = ethyl; Pr = propyl; Bu = butyl; M.p. = melting point; RT = retention time, $[M+H]^+$ = molecular mass of the molecular cation, $[M-H]^-$ = molecular mass of the molecular anion.

The following LC-MS methods were used to characterize the compounds:

Method 1

MS	ZQ Mass Spectrometer from Waters (Single quadrupole mass spectrometer), ionization method: electrospray, polarity: positive ionization, capillary (kV) 3.00, cone (V) 30.00, source temperature (°C) 100, desolvation temperature (°C) 250, cone gas flow (L/Hr) 50, desolvation gas flow (L/Hr) 400, mass range: 150 to 1000 Da.		
LC	HP 1100 HPLC from Agilent: solvent degasser, quaternary pump, heated column compartment and diode-array detector. Column: Phenomenex Gemini C18, 3 μ m particle size, 110 Angstrom, 30 x 3 mm, temperature (°C) 60, DAD wavelength range (nm): 200 to 500, solvent gradient: A = water + 0.05% formic acid, B= acetonitrile / methanol (4:1, v/v) + 0.04% formic acid.		
	Time (min)	A%	B%
	0.00	95.0	5.0
	2.00	0.0	100.0
	2.80	0.0	100.0
	2.90	95.0	5.0
	3.10	95.0	5.0
			Flow (ml/min)
			1.700
			1.700
			1.700
			1.700
			1.700

Method 2

MS	ZQ Mass Spectrometer from Waters (Single quadrupole mass spectrometer), ionization method: electrospray, polarity: positive or negative ionization, capillary (kV) 3.10, cone (V) 30.00, source temperature (°C) 100, desolvation temperature (°C) 250, cone gas flow (L/Hr) 50, desolvation gas flow (L/Hr) 400, mass range: 150 to 1000 Da.			
LC	HP 1100 HPLC from Agilent: solvent degasser, binary pump, heated column compartment and diode-array detector. Column: Phenomenex Gemini C18, 3 µm particle size, 110 Angstrom, 30 x 3 mm, temperature (°C) 60, DAD wavelength range (nm): 200 to 500, solvent gradient: A = water + 0.05% formic acid, B= acetonitrile / methanol (4:1, v/v) + 0.04% formic acid.			
	Time (min)	A%	B%	Flow (ml/min)
	0.00	95.0	5.0	1.700
	2.00	0.0	100.0	1.700
	2.80	0.0	100.0	1.700
	2.90	95.0	5.0	1.700
	3.10	95.0	5.0	1.700

Method 3

MS	ZQ Mass Spectrometer from Waters (Single quadrupole mass spectrometer), Instrument Parameter: Ionisation method: Electrospray , Polarity: positive ions Capillary (kV) 3.00, Cone (V) 30.00; Extractor (V) 2.00, Source Temperature (°C) 100, Desolvation Temperature (°C) 250, Cone Gas Flow (L/Hr) 50, Desolvation Gas Flow (L/Hr) 400 , Mass range: 150 to 1000 Da			
LC	HP 1100 HPLC from Agilent: solvent degasser, quaternary pump (ZCQ) / binary pump (ZDQ), heated column compartment and diode-array detector. Column: Phenomenex Gemini C18, 3 µm particle size, 110 Angström, 30 x 3 mm, Temp: 60 °C, DAD Wavelength range (nm): 200 to 500, Solvent Gradient: A = water + 0.05 % HCOOH, B= Acetonitril/Methanol (4:1, v:v) + 0.04 % HCOOH			
	Time	A%	B%	Flow (ml/min)
	0.00	95.0	5.0	1.700
	2.00	0.0	100.0	1.700
	2.80	0.0	100.0	1.700
	2.90	95.0	5.0	1.700
	3.00	95.0	5.0	1.700

5 Method 4

MS	ZMD Mass Spectrometer from Micromass (Single quadrupole mass spectrometer), ionization method: electrospray, polarity: positive ionization, capillary (kV) 3.80, cone (V) 30.00, source temperature (°C) 80, desolvation temperature (°C) 200, desolvation gas flow (L/Hr) 600, mass range: 150 to 1000 Da.		
----	---	--	--

LC	HP 1100 HPLC from Agilent: solvent degasser, binary pump, heated column compartment and wavelength detector. Column: Phenomenex Gemini C18, 3 μm particle size, 110 Angstrom, 30 x 3 mm; temperature (°C) 60, solvent gradient: A = water + 0.05% formic acid, B= acetonitrile / methanol (4:1, v/v) + 0.04% formic acid.			
	Time (min)	A%	B%	Flow (ml/min)
	0.00	95.0	5.0	1.700
	2.00	0.0	100.0	1.700
	2.80	0.0	100.0	1.700
	2.90	95.0	5.0	1.700
	3.10	95.0	5.0	1.700

Method 5

MS	ZQ Mass Spectrometer from Waters (Single quadrupole mass spectrometer) Instrument Parameter: Ionisation method: Electrospray , Polarity: positive (or negative) ions, Capillary (kV) 3.00, Cone (V) 30.00 (AIDA: 45V), Extractor (V) 2.00, Source Temperature (°C) 100, Desolvation Temperature (°C) 250, Cone Gas Flow (L/Hr) 50, Desolvation Gas Flow (L/Hr) 400, Mass range: 100 to 900 Da			
LC	HP 1100 HPLC from Agilent: solvent degasser, quaternary pump (ZCQ) / binary pump (ZDQ), heated column compartment and diode-array detector. Column: Phenomenex Gemini C18, 3 µm particle size, 110 Angström, 30 x 3 mm, Temp: 60 °C, DAD Wavelength range (nm): 200 to 500, Solvent Gradient: A = water + 0.05 % HCOOH, B= Acetonitril/Methanol (4:1, v:v) + 0.04 % HCOOH			
	Time	A%	B%	Flow (ml/min)
	0.00	95.0	5.0	1.700
	2.00	0.0	100.0	1.700
	2.80	0.0	100.0	1.700
	2.90	95.0	5.0	1.700
	3.00	95.0	5.0	1.700

5 Method D

MS	ZQ Mass Spectrometer from Waters (Single quadrupole mass spectrometer), ionization method: electrospray, polarity: positive ionization, capillary (kV) 3.00, cone (V) 30.00, source temperature (°C) 150, desolvation temperature (°C) 350, cone gas flow (L/Hr) 50, desolvation gas flow (L/Hr) 400, mass range: 150 to 1000 Da.			
LC	HP 1100 HPLC from Agilent: solvent degasser, quaternary pump, heated column compartment and diode-array detector. Column: Phenomenex Gemini C18, 3 µm particle size, 110 Angstrom, 30 x 3 mm, temperature (°C) 60, DAD wavelength range (nm): 200 to 500, solvent gradient: A = water + 0.05% formic acid, B= acetonitrile / methanol (4:1, v/v) + 0.04% formic acid.			
	Time (min)	A%	B%	Flow (ml/min)

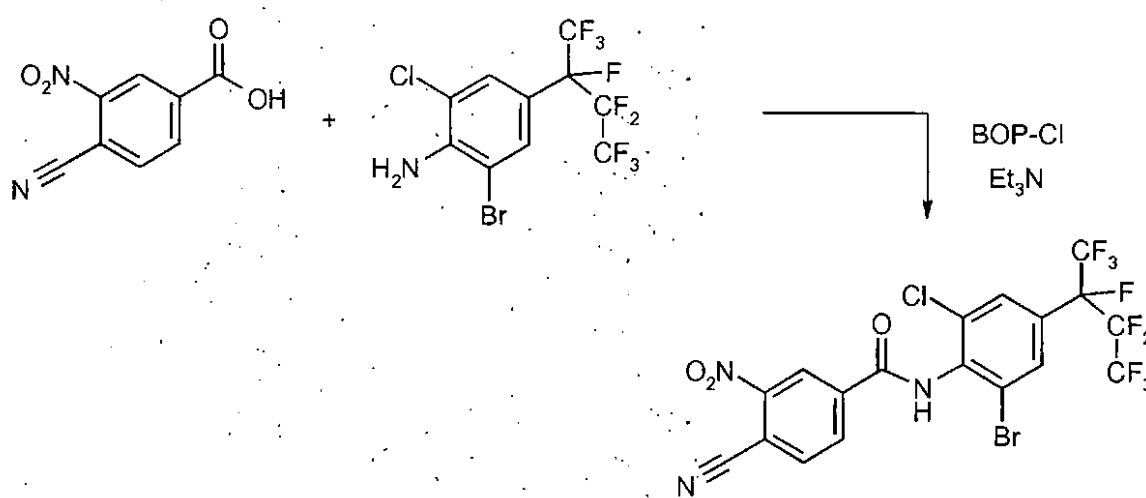
WO 2010/127926

PCT/EP2010/054862

0.00	95.0	5.0	1.700
2.00	0.0	100.0	1.700
2.80	0.0	100.0	1.700
2.90	95.0	5.0	1.700
3.10	95.0	5.0	1.700

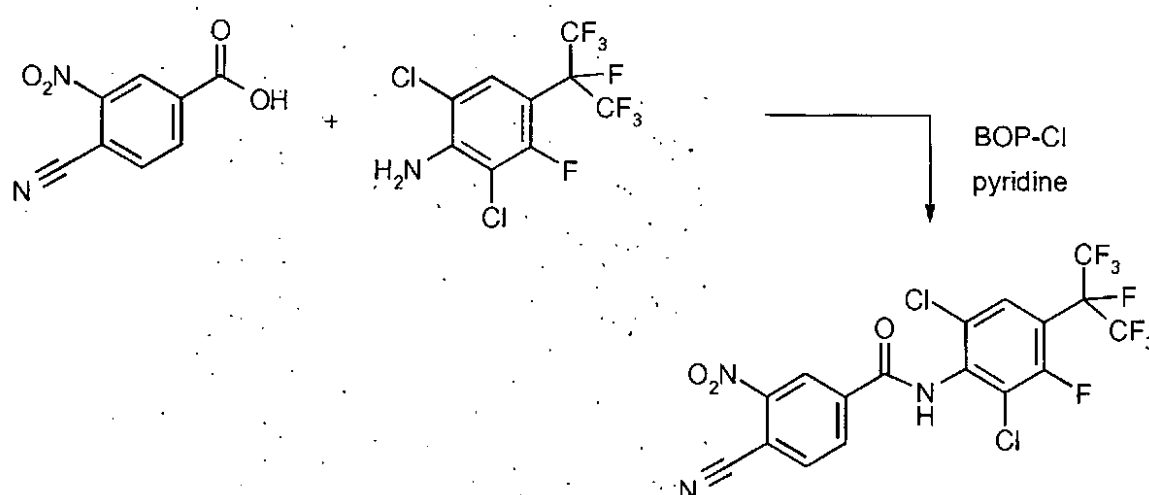
1. Preparation of intermediates

Example 1.1: N-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-phenyl]-4-cyano-3-nitrobenzamide



To a suspension of 2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenylamine (Example 3.3) (70 g, 165 mmol) in 1,2-dichloroethane (660 ml) was added triethylamine (50.09 g, 495 mmol), followed by 4-cyano-3-nitrobenzoic acid (made as in WO 2008/074427) (63.4 g, 330 mmol) and bis(2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphonic chloride ("BOP-Cl") (84 g, 330 mmol). The reaction mixture was stirred at 90°C for 6 hours. The reaction was quenched by addition of aqueous hydrochloric acid (1M) (500 ml) and the phases were separated. The organic phase was washed with saturated aqueous sodium hydrogen carbonate and brine. The aqueous phase was extracted twice with 1,2-dichloroethane. The combined organic extracts were dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane / ethyl acetate 7:3) to give N-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-3-nitrobenzamide (89 g, 90% yield). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.89 (s, 1H), 8.40 (d, 1H), 8.12 (d, 1H), 7.88 (m, 2H), 7.72 (s, 1H).

Example 1.2: 4-cyano-N-[2,6-dichloro-3-fluoro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethyl-ethyl)phenyl]-3-nitrobenzamide



To a solution of 2,6-dichloro-3-fluoro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)-phenylamine (Example 3.2) (3.48 g, 10 mmol) and 4-cyano-3-nitrobenzoic acid (made as in WO 2008/074427) (3.84 g, 20 mmol) in dichloromethane (40 ml) was added pyridine (4.17 ml, 30 mmol) and bis(2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphonic chloride ("BOP-Cl") (5.09 g, 20 mmol). The reaction mixture was heated to reflux for 6 hours. The reaction mixture was cooled to ambient temperature and quenched by addition of aqueous hydrochloric acid (1N) (50 ml). The mixture was then extracted three times with dichloromethane. The combined organic extracts were washed with saturated aqueous sodium hydrogen carbonate, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane / ethyl acetate 7:3) to give 4-cyano-N-[2,6-dichloro-3-fluoro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]-3-nitrobenzamide (4.76 g, 91% yield). LC-MS (Method 2): RT = 2.08, [M-H]⁻ = 520.

Similarly, 4-cyano-N-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethyl-propyl)phenyl]-2,3-difluorobenzamide was made from 2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenylamine (Example 3.2) and 4-cyano-2,3-difluorobenzoic acid (made as in WO 2008/074427). LC-MS (Method 2): RT = 2.11, [M-H]⁻ = 543.

Similarly, 4-cyano-N-[2-ethyl-6-methyl-4-(2,2,3,3,3-pentafluoro-1-hydroxy-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-3-nitrobenzamide was made from 2-(4-amino-3-ethyl-5-

methylphenyl)-1,1,1,3,3,4,4,4-octafluorobutan-2-ol (Example 3.5) and 4-cyano-3-nitrobenzoic acid (made as in WO 2008/074427). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.85 (s, 1H), 8.37 (dd, 1H), 8.09 (d, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.52 (s, 2H), 3.82 (bs, 1H), 2.64 (q, 2H), 2.30 (s, 3H), 1.20 (t, 3H).

5

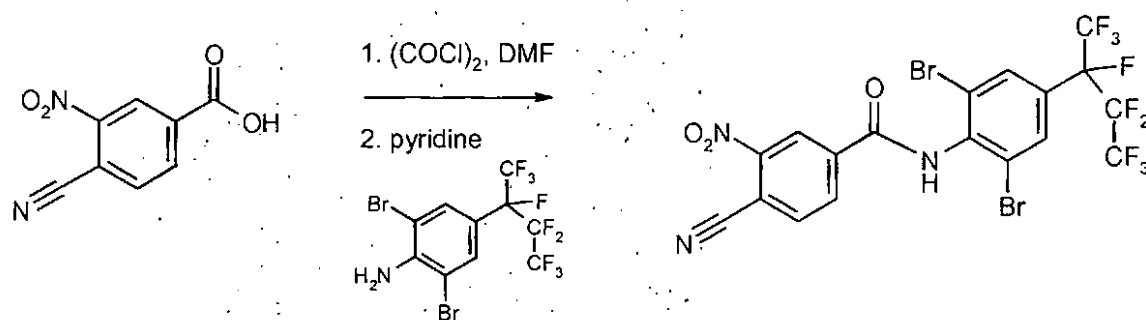
Similarly, benzoic acid 1-[3-bromo-5-chloro-4-(4-cyano-3-nitrobenzoylamino)-phenyl]-2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethylethyl ester was made from benzoic acid 1-(4-amino-3-bromo-5-chlorophenyl)-2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethylethyl ester (Example 3.8) and 4-cyano-3-nitrobenzoic acid (made as in WO 2008/074427). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

10 8.85 (s, 1H), 8.37 (d, 1H), 8.12 (m, 3H), 7.78-7.65 (m, 3H), 7.57 (m, 3H).

Similarly, N-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)-phenyl]-4-cyano-3-nitrobenzamide was made from 2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenylamine (Example 3.3) and 4-cyano-3-nitrobenzoic acid (made as

15 in WO 2008/074427). The compound was used without extra purification after work up.

Example 1.3: 4-cyano-N-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-phenyl]-3-nitrobenzamide



20

To a suspension of 4-cyano-3-nitrobenzoic acid (prepared as described in WO 2008/074427) (30 g, 156 mmol) in dichloromethane (150 ml) was added oxalyl chloride (15.88 ml, 187 mmol) at ambient temperature, followed by *N,N*-dimethylformamide ("DMF") (0.2 ml). The reaction mixture was stirred for 30 minutes at ambient temperature and then heated to reflux for 30 minutes. The reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature, concentrated and the residue was suspended in tetrahydrofuran (150 ml). A solution of 2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-

25

phenylamine (Example 3.2) (55 g, 117.3 mmol) in a mixture of tetrahydrofuran (150 ml) and pyridine (12.57 ml, 156.4 mmol) was cooled to 0°C and the solution of 4-cyano-3-nitrobenzoyl chloride was added. The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 12 hours. Saturated aqueous sodium hydrogen carbonate (300 ml) was added and the organic phase extracted twice with ethyl acetate (2x 200 ml). The combined organic extracts were dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane / ethyl acetate 4:1) to give 4-cyano-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-3-nitrobenzamide (28 g, 37% yield). LC-MS (Method 2): RT = 2.24, [M-H]⁻ = 642.

10

Similarly, 4-cyano-*N*-[2-methoxy-6-methyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-3-nitrobenzamide was made from 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-2-methoxy-6-methylphenylamine (Example 3.1) and 4-cyano-3-nitrobenzoic acid (prepared as described in WO 2008/074427).

15 LC-MS (Method 2): RT = 2.04, [M-H]⁻ = 528.

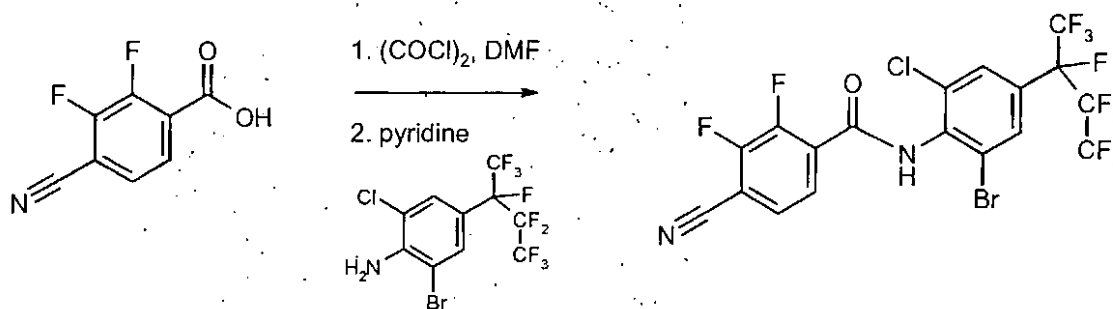
Similarly, 4-cyano-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-3-nitrobenzamide was made from 2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenylamine (Example 3.2) and 4-cyano-3-nitrobenzoic acid (prepared as described in WO 2008/074427). LC-MS (Method 2): RT = 2.08, [M-H]⁻ = 553.

20

Similarly, 4-cyano-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]-3-nitrobenzamide was made from 2,6-dichloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenylamine (prepared as described in WO 2009/030457) and 4-cyano-3-nitrobenzoic acid (prepared as described in WO 2008/074427). LC-MS (Method 3): RT = 2.06, [M-H]⁻ = 502 (M-H⁺).

25

Example 1.4: *N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-phenyl]-4-cyano-2,3-difluorobenzamide



5

To a solution of 4-cyano-2,3-difluorobenzoic acid (prepared as described in WO 2008/074427) (1.831 g, 10 mmol) and *N,N*-dimethylformamide ("DMF") (2 drops) in dichloromethane (100 ml) under a nitrogen atmosphere was added oxalyl chloride (1.27 ml, 15 mmol). The reaction mixture was stirred for one hour at ambient temperature and then at 60°C for 1.5 hours. The reaction mixture was concentrated and the residue dissolved in tetrahydrofuran (75 ml). The solution was added dropwise to a solution of 2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenylamine (Example 3.3) (4.245 g, 10 mmol) in a mixture of pyridine (1.6 ml, 20 mmol) and tetrahydrofuran (25 ml). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 16 hours. The reaction mixture was poured into aqueous sodium hydrogen carbonate (1M) and the mixture extracted three times with ethyl acetate. The combined organic phases were dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane / ethyl acetate 8:2) to give *N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-2,3-difluorobenzamide (4.18 g, 71% yield).

LC-MS (Method 2): RT = 2.14, [M-H]⁻ = 587.

20

Similarly, 4-cyano-*N*-(2,6-dimethyl-4-undecafluorocyclohexylphenyl)-3-nitrobenzamide was made from 2,6-dimethyl-4-undecafluorocyclohexylphenylamine (Example 3.1) and 4-cyano-3-nitrobenzoic acid (prepared as described in WO 2008/074427).

LC-MS (Method 2): RT = 2.16, [M-H]⁻ = 574.

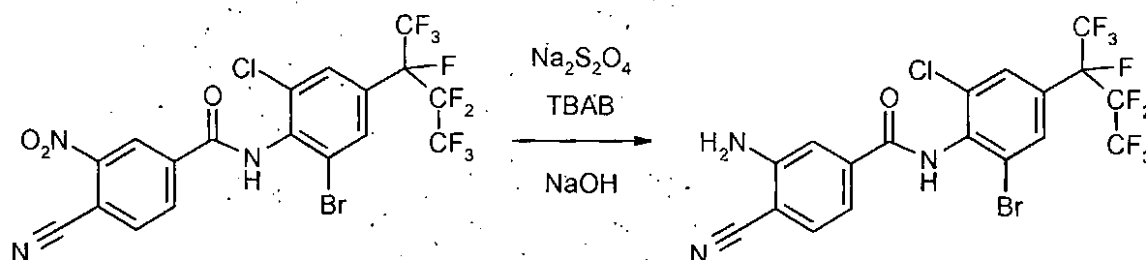
25

Similarly, 4-cyano-*N*-[2,6-dimethyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-3-nitrobenzamide was made from 2,6-dimethyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-

trifluoromethylpropyl)phenylamine (Example 3.1) and 4-cyano-3-nitrobenzoic acid (prepared as described in WO 2008/074427). LC-MS (Method 2): RT = 2.07, [M-H]⁻ = 512.

Similarly, *N*-[2-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-6-methylthiophenyl]-4-cyano-3-nitrobenzamide was made from 2-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-6-methylthiophenylamine (Example 3.4) and 4-cyano-3-nitrobenzoic acid (prepared as described in WO 2008/074427). LC-MS (Method 2): RT = 2.12, [M-H]⁻ = 564.

10 Example 1.5: 3-amino-*N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyanobenzamide



15 To a solution of *N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-3-nitrobenzamide (Example 1.1) (92.7 g, 154.8 mmol) in tetrahydrofuran (800 ml) was added aqueous sodium hydroxide (0.1 M) (270 ml), sodium hydrosulfite (80.9 g, 464.4 mmol) and tetrabutylammonium bromide ("TBAB") (4.99 g, 15.5 mmol). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 90 minutes. The phases were separated. The aqueous phase was extracted twice with ethyl acetate. The combined organic extracts were washed with water, aqueous sodium hydrogen carbonate (10% w/v) (400 ml) and brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane / ethyl acetate 5:1) to give 3-amino-*N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyanobenzamide (69 g, 78.4% yield). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.82 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.51 (m, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.21 (m, 1H), 4.7 (s, 2H).

20

25

Similarly, 3-amino-4-cyano-*N*-[2,6-dichloro-3-fluoro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]benzamide was made from 4-cyano-*N*-[2,6-dichloro-3-fluoro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]-3-nitrobenzamide (Example 1.2).

LC-MS (Method 2): RT = 2.00, $[M-H]^- = 490$.

5

Similarly, 3-amino-4-cyano-*N*-[2-ethyl-6-methyl-4-(2,2,3,3,3-pentafluoro-1-hydroxy-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide was made from 4-cyano-*N*-[2-ethyl-6-methyl-4-(2,2,3,3,3-pentafluoro-1-hydroxy-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-3-nitrobenzamide (Example 1.2). LC-MS (Method 2): RT = 1.87, $[M+H]^+ = 498$.

10

Similarly, 3-amino-4-cyano-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide was made from 4-cyano-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-3-nitrobenzamide (Example 1.3). LC-MS (Method 2): RT = 2.06, $[M+H]^+ = 614$.

15

Similarly, 3-amino-4-cyano-*N*-[2-methoxy-6-methyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide was made from 4-cyano-*N*-[2-methoxy-6-methyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-3-nitrobenzamide (Example 1.3). LC-MS (Method 1): RT = 1.99, $[M-H]^- = 498$.

20

Similarly, 3-amino-4-cyano-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide was made from 4-cyano-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-3-nitrobenzamide (Example 1.3). LC-MS (Method 2): RT = 2.01, $[M+H]^+ = 524 / 526$.

25

Similarly, 3-amino-4-cyano-*N*-(2,6-dimethyl-4-undecafluorocyclohexylphenyl)-benzamide was made from 4-cyano-*N*-(2,6-dimethyl-4-undecafluorocyclohexylphenyl)-3-nitrobenzamide (Example 1.4). LC-MS (Method 2): RT = 2.10, $[M+H]^+ = 546$.

30

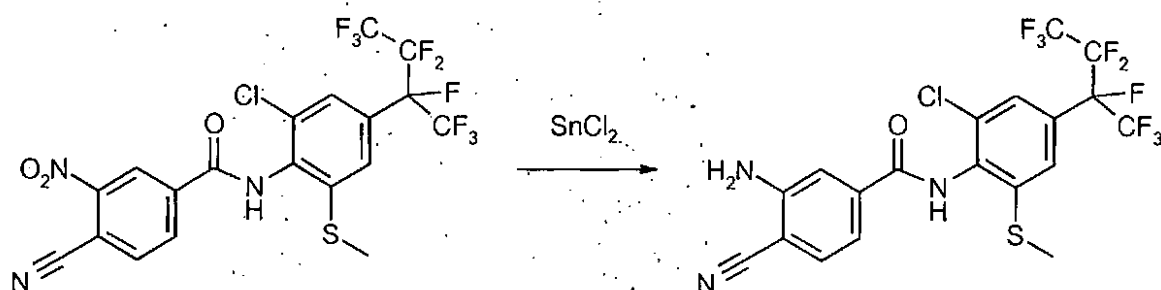
Similarly, 3-amino-4-cyano-*N*-[4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-2,6-dimethylphenyl]benzamide was made from 4-cyano-*N*-[2,6-dimethyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-3-nitrobenzamide (Example 1.4). LC-MS (Method 2): RT = 2.00, $[M-H]^- = 482$.

Similarly, benzoic acid 1-[4-(3-amino-4-cyanobenzoylamino)-3-bromo-5-chloro-phenyl]-2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethylethyl ester was made from benzoic acid 1-[3-bromo-5-chloro-4-(4-cyano-3-nitrobenzoylamino)phenyl]-2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethylethyl ester (Example 1.2). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 8.12 (d, 2H), 7.72 (m, 1H), 7.68 (s, 1H), 7.51-7.59 (m, 4H), 7.32 (s, 1H), 7.20 (d, 1H), 4.64 (bs, 2H).

Similarly, 3-amino-4-cyano-N-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]benzamide was made from 4-cyano-N-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]-3-nitrobenzamide (Example 1.3). LC-MS (Method 3, positive): RT = 1.98, [M-H]⁻ = 474 (M+H⁺).

Similarly, 3-amino-N-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]-4-cyanobenzamide was made from N-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]-4-cyano-3-nitrobenzamide (Example 1.2). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.83 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.54 (m, 2H), 7.32 (s, 1H), 7.22 (d, 1H), 4.64 (bs, 2H).

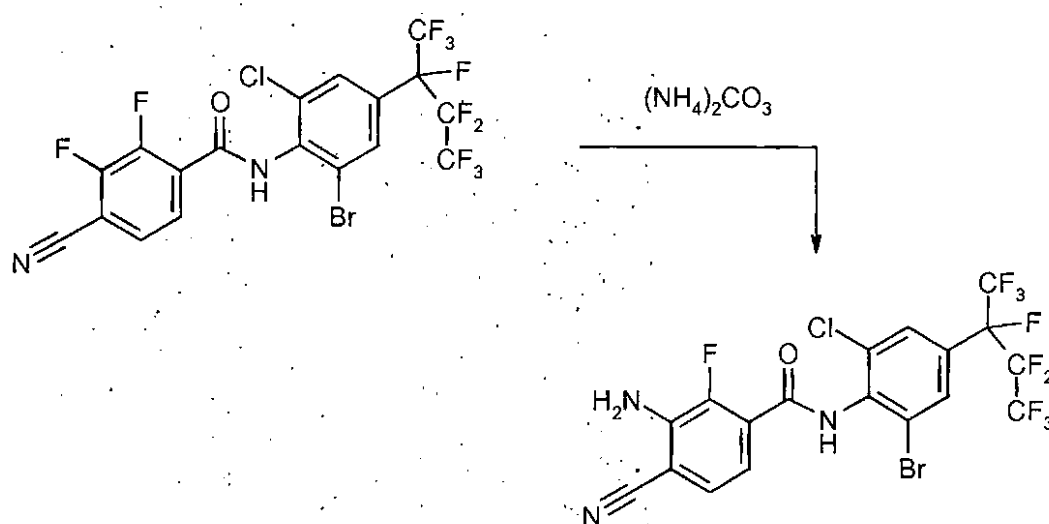
Example 1.6: 3-amino-N-[2-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-6-methylthiophenyl]-4-cyanobenzamide



To a solution of N-[2-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-6-methylthiophenyl]-4-cyano-3-nitrobenzamide (Example 1.4) (13.0 g, 23 mmol) in isopropanol (110 ml) was added tin chloride (15.69 g, 82.8 mmol). The mixture was cooled to 0°C and aqueous hydrochloric acid (37% w/v) (22 ml) was added slowly. The mixture was stirred at 80°C for 1 hours. About one third of the total volume of isopropanol was evaporated. Water (100 ml) was added to the mixture followed by aqueous sodium

hydroxide (4N) to adjust the pH to 8 to 9. The aqueous phase was extracted three times with ethyl acetate (20 ml). The combined organic extracts were dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / cyclohexane 1:2 to 1:1) to give 3-amino-*N*-[2-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-6-methylthiophenyl]-4-cyanobenzamide (5.65g, 45.8% yield). LC-MS (Method 1): RT = 2.03, [M-H]⁻ = 536.

Example 1.7: 3-amino-*N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-2-fluorobenzamide



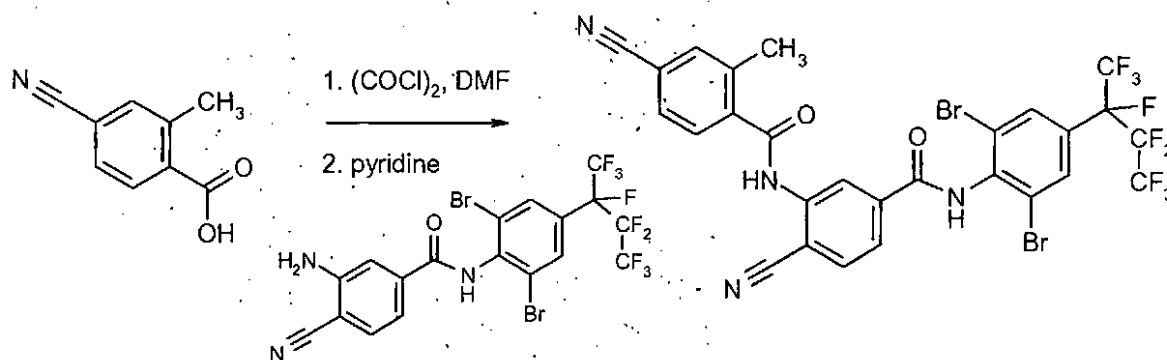
To a solution of *N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-2,3-difluorobenzamide (Example 1.4) (4.08 g, 6.92 mmol) in dimethylsulfoxide (69 ml) was added ammonium carbonate (1.529 g, 15.92 mmol). The reaction mixture was heated to 100°C for 16 hours. The reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature and then partitioned between water and ethyl acetate. The organic phase was dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane / ethyl acetate 8:2) to give 3-amino-*N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-2-fluorobenzamide (1.88 mg, 46.3% yield). LC-MS (Method 2): RT = 2.06, [M-H]⁻ = 584.

Similarly, 3-amino-4-cyano-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-2-fluorobenzamide was made from 4-cyano-*N*-[2,6-dichloro-

4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-2,3-difluorobenzamide (Example 1.2). LC-MS (Method 2): RT = 2.03, $[M-H]^- = 540$.

2. Preparation of compounds of formula (I)

- 5 Example 2.1: 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-N-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide
(Compound No. A4 of Table A)



10

To a suspension of 4-cyano-2-methylbenzoic acid (Example 3.7) (0.5 g, 3.10 mmol) in dichloromethane (5 ml) was added oxalyl chloride (0.315 ml, 3.72 mmol) at ambient temperature, followed by *N,N*-dimethylformamide ("DMF") (2 drops). The reaction mixture was stirred for 30 minutes at ambient temperature and then heated to reflux for 30 minutes.

- 15 The reaction mixture was allowed to cool to ambient temperature, concentrated and the residue suspended in tetrahydrofuran (5 ml). A solution of 3-amino-4-cyano-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide (Example 1.5) (1.43 g, 2.30 mmol) in a mixture of tetrahydrofuran (5 ml) and pyridine (0.498 ml, 6.2 mmol) was cooled to 0°C and the solution of 4-cyano-2-methylbenzoyl chloride was added. The
20 reaction mixture was stirred at ambient temperature for 30 minutes, then the mixture reaction was stirred at 80°C for 16 hours. Saturated aqueous sodium hydrogen carbonate (30 ml) was added and the mixture extracted twice with ethyl acetate (2x 20 ml). The combined organic extracts were dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane / ethyl acetate 4:1) to give
25 Compound No. A4 of Table A (0.752 g, 43% yield).

Similarly, 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2-ethyl-6-methyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide (Compound No. A1 of Table A) was made from 3-amino-4-cyano-*N*-[2-ethyl-6-methyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide (made as in WO 2008/074427).

Similarly, *N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)benzamide (Compound No. A2 of Table A) was made from 3-amino-*N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyanobenzamide (Example 1.5).

Similarly, 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]benzamide (Compound No. A3 of Table A) was made from 3-amino-4-cyano-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]benzamide (prepared as described in WO 2008/074427).

Similarly, *N*-[2-bromo-6-ethyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)benzamide (Compound No. A5 of Table A) was made from 3-amino-*N*-[2-bromo-6-ethyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyanobenzamide (prepared as described in WO 2008/074427).

Similarly, *N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-2-fluorobenzamide (Compound No. A6 of Table A) was made from 3-amino-*N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-2-fluorobenzamide (Example 1.7).

Similarly, 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide (Compound No. A8 of Table A) was made from 3-amino-4-cyano-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide (Example 1.5).

Similarly, 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-2-methoxymethyl-6-methylphenyl]benzamide

(Compound No. A9 of Table A) was made from 3-amino-4-cyano-*N*-[4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-2-methoxymethyl-6-methylphenyl]benzamide (prepared as described in WO 2008/074427).

5 Similarly, *N*-[2-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-6-methylthiophenyl]-4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)benzamide (Compound No. A10 of Table A) was made from 3-amino-*N*-[2-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-6-methylthiophenyl]-4-cyanobenzamide (Example 1.6).

10 Similarly, 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2-methoxy-6-methyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide (Compound No. A11 of Table A) was made from 3-amino-4-cyano-*N*-[2-methoxy-6-methyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide (Example 1.5).

15 Similarly, benzoic acid 1-{3-bromo-5-chloro-4-[4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)benzoylamino]phenyl}-2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethylethyl ester (Compound No. A12 of Table A) was made from benzoic acid 1-[4-(3-amino-4-cyano-benzoylamino)-3-bromo-5-chlorophenyl]-2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethylethyl ester (Example 1.5). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 9.08 (s, 1H), 8.11 (m, 3H), 7.78 (s, 1H), 7.88
20 (m, 1H), 7.82 (m, 1H), 7.52-7.75 (m, 8H), 2.60 (s, 3H).

Similarly, 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dichloro-3-fluoro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]benzamide (Compound No. A14 of Table A) was made from 3-amino-4-cyano-*N*-[2,6-dichloro-3-fluoro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]benzamide (Example 1.5).
25

Similarly, 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2-ethyl-6-methyl-4-(2,2,3,3,3-pentafluoro-1-hydroxy-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide (Compound No. A15 of Table A) was made from 3-amino-4-cyano-*N*-[2-ethyl-6-methyl-4-(2,2,3,3,3-pentafluoro-1-hydroxy-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide (Example 1.5).
30

Similarly, 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dimethyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide (Compound No. A16 of

Table A) was made from 3-amino-4-cyano-*N*-[2,6-dimethyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide (Example 1.5).

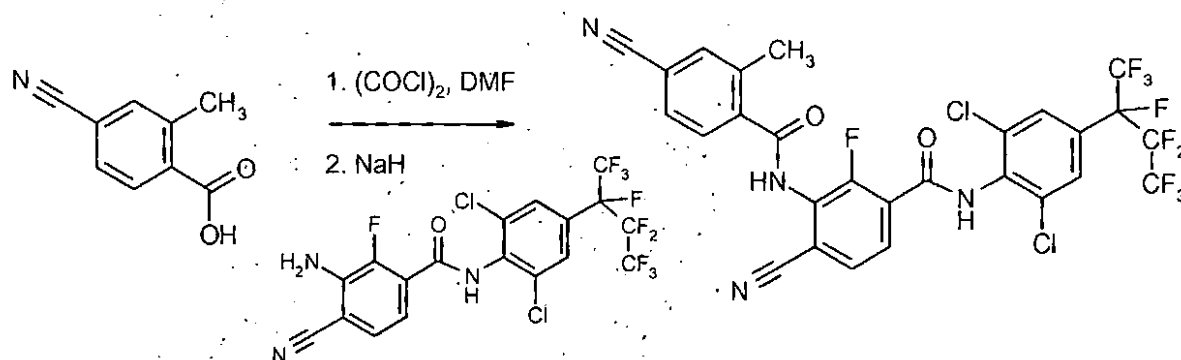
Similarly, 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dimethyl-4-(undecafluorocyclohexyl)phenyl]benzamide (Compound No. A17 of Table A) was made from 3-amino-4-cyano-*N*-[2,6-dimethyl-4-(undecafluorocyclohexyl)phenyl]benzamide (Example 1.5).

Similarly, 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]benzamide (Compound No. A19 of Table A) was made from 3-amino-4-cyano-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]benzamide (Example 1.5).

Similarly, 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]benzamide (Compound No. A20 of Table A) was made from 3-amino-*N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]-4-cyanobenzamide (Example 1.5).

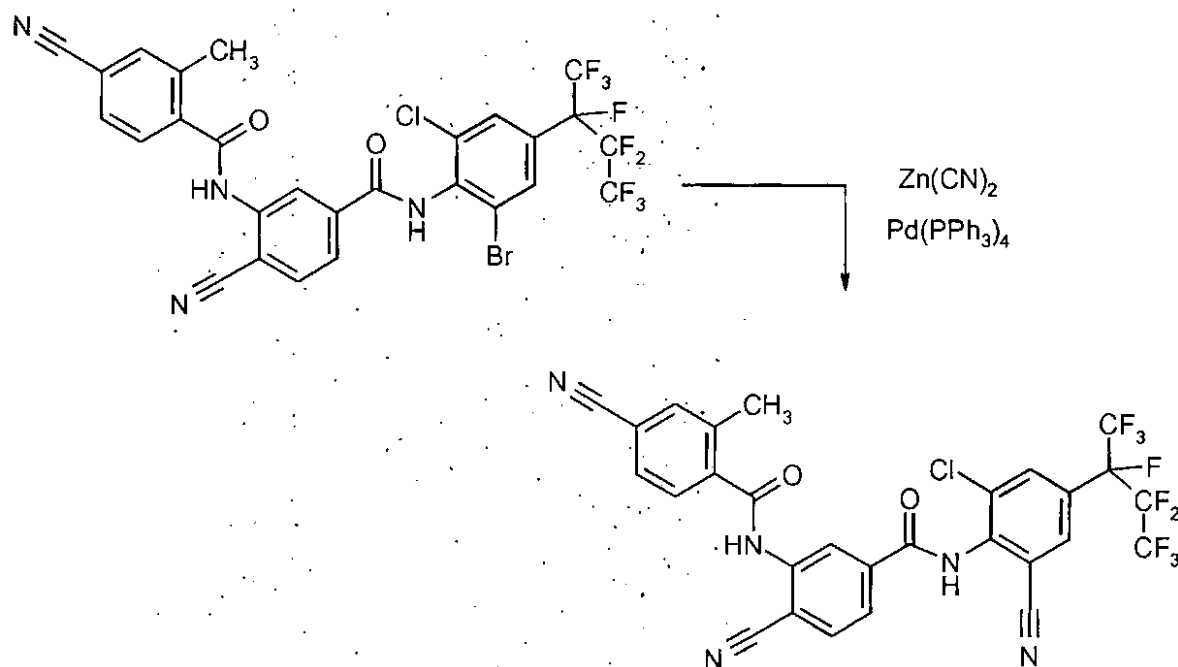
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 9.08 (s, 1H), 8.24 (sb, 1H), 8.15 (sb, 1H), 7.92-7.82 (m, 3H), 7.74 (s, 1H), 7.68 (m, 1H), 7.62 (m, 2H), 2.59 (s, 3H).

Example 2.2: 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-2-fluorobenzamide
(Compound No. A18 of Table A)



To a suspension of 3-amino-4-cyano-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-2-fluorobenzamide (Example 1.7) (0.054 g, 0.10 mmol) in *N,N*-dimethylacetamide ("DMA") (1 ml) was added sodium hydride (55% w/v) (0.018 g, 0.40 mmol). The reaction mixture was stirred for 30 minutes at ambient temperature and then 4-cyano-2-methylbenzoyl chloride (see first part of Example 2.1) (0.10 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 16 hours. Saturated aqueous sodium hydrogen carbonate (30 ml) was added and the organic phase extracted twice with ethyl acetate (2x 20 ml). The combined organic extracts were dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane / ethyl acetate 7:3) to give Compound No. A18 of Table A (0.010 g, 15% yield).

Example 2.3: *N*-[2-chloro-6-cyano-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)benzamide
(Compound No. A7 of Table A)

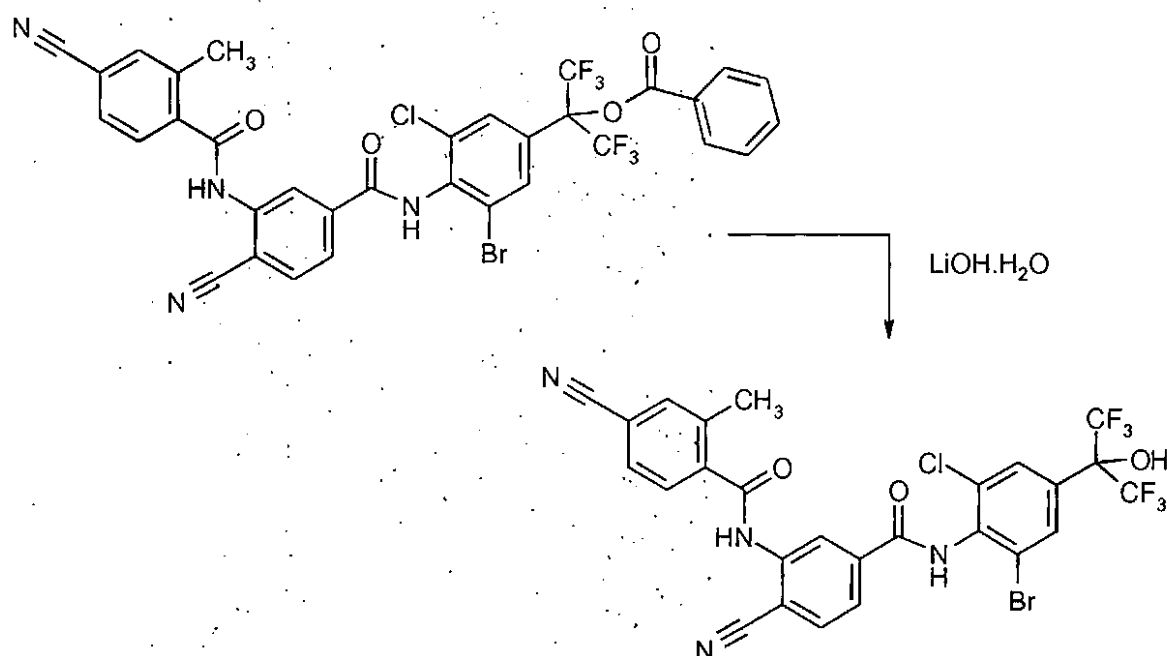


To a solution of Compound No. A2 of Table A (Example 2.1) (1 g, 1.4 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (12 ml) under a nitrogen atmosphere was added zinc (II) cyanide (0.26 g, 2.25 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.195 g, 0.17 mmol). The reaction mixture was stirred at 130°C for 2 hours. The reaction mixture was diluted with

toluene and the phases were separated. The aqueous phase was extracted twice with toluene. The combined organic phases were washed with brine and saturated aqueous ammonium hydroxide, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / cyclohexane 1:5) to give Compound No. A7 of Table A (0.421 g, 45.5% yield).

Example 2.4: N-[2-bromo-6-chloro-4-[1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol]phenyl]-4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)benzamide
(Compound No. A13 of Table A)

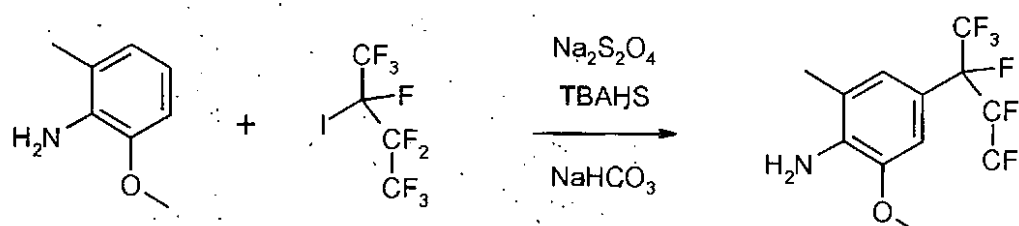
10



To a solution of Compound No. A12 of Table A (Example 2.1) (0.252 g, 0.33 mmol) in a mixture of tetrahydrofuran (10 ml) and water (2.5 ml) was added lithium hydroxide (0.030 g). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 16 hours. The reaction mixture was diluted with water and ethyl acetate and the phases were separated. The aqueous phase was extracted twice with ethyl acetate. The combined organic phases were dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / cyclohexane 1:3) to give Compound No. A13 of Table A (0.09 g, 41% yield). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 9.09 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.82-7.93 (m, 4H), 7.62-7.70 (m, 3H), 4.02 (bs, OH), 2.62 (s, 3H).

3. Preparation of building blocks

Example 3.1: 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-2-methoxy-6-methylphenylamine



To a solution of 2-methoxy-6-methylphenylamine (8.23 g, 60 mmol) in a mixture of water (60 ml) and *tert*-butyl methyl ether (60 ml) was added, successively
 10 2-iodononafluorobutane (24.9 g, 11.86 ml, 72 mmol), sodium hydrosulfite (15.29 g, 72 mmol), sodium hydrogen carbonate (6.05 g, 72.0 mmol) and tetrabutyl ammonium hydrogen sulfate ("TBAHS") (2.24 g, 6.60 mmol). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 16 hours. The mixture was filtered and the filtrate was extracted twice with
 15 *tert*-butyl methyl ether. The combined organic phases were washed with aqueous hydrochloric acid (1N), dried over sodium sulfate and concentrated to give 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-2-methoxy-6-methylphenylamine which was used without further purification. LC-MS (Method 2): RT = 2.05, [M+H]⁺ = 356.

Similarly, 3-fluoro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenylamine was
 20 made from 3-fluorophenylamine and 2-iodohexafluoropropane.
 LC-MS (Method 2): RT = 1.86, [M+H]⁺ = 280.

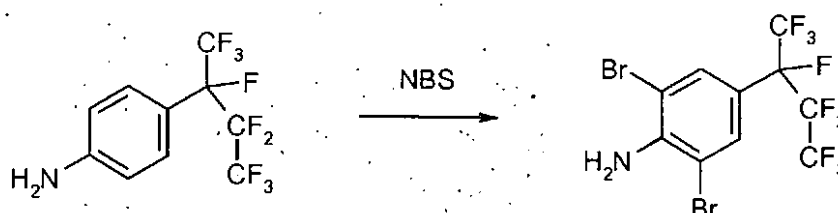
Similarly, 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-2-methylthiophenylamine was made from 2-methylthiophenylamine and 2-iodononafluorobutane.
 25 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.59 (s, 1H), 7.29 (m, 1H), 6.79 (d, 1H).

Similarly, 2,6-dimethyl-4-undecafluorocyclohexylphenylamine was made from 2,6-dimethylphenylamine and iodoperfluorocyclohexane.
 LC-MS (Method 2): RT = 2.18, [M+H]⁺ = 402.

Similarly, 2,6-dimethyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-phenylamine was made from 2,6-dimethylphenylamine and 2-iodononafluorobutane.

LC-MS (Method 2): RT = 2.06, $[M+H]^+ = 340$.

5 Example 3.2: 2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenylamine

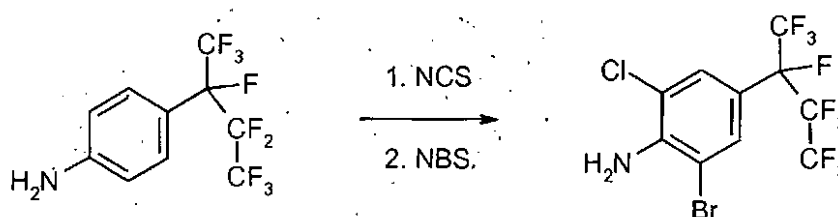


To a solution of 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenylamine
 10 (prepared as described in EP 1,006,102) (56 g, 180 mmol) in dichloromethane (500 ml) was added *N*-bromo-succinimide ("NBS") (76.9 g, 432 mmol). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 2 hours. The reaction mixture was concentrated and the residue partitioned between ethyl acetate (200 ml) and water (200 ml). The phases were separated and the aqueous phase was extracted twice with ethyl acetate. The combined organic
 15 extracts were dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane / ethyl acetate 8:2) to give 2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenylamine (51.6 g, 61.1% yield). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.58 (s, 2H), 4.90 (bs, 2H).

20 Similarly, 2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-phenylamine was made from 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-phenylamine (prepared as described in EP 1,006,102) and *N*-chlorosuccinimide ("NCS"). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.39 (s, 2H), 4.76 (bs, 2H).

25 Similarly, 2,6-dichloro-3-fluoro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)-phenylamine was made from 3-fluoro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)-phenylamine (Example 3.1) and *N*-chlorosuccinimide ("NCS"). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.40 (d, 1H), 4.92 (bs, 2H).

Example 3.3: 2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-phenylamine



5

4-(1,2,2,3,3,3-Hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenylamine (prepared as described in EP 1,006,102) (175.8 g, 565 mmol) was dissolved in acetonitrile (1000 ml) and *N*-chloro-succinimide ("NCS") (76.2 g, 570.7 mmol) was added. The reaction mixture was heated to reflux for 90 minutes. The reaction mixture was concentrated, the residue

10 suspended in diethyl ether and the solids removed via filtration. The filtrate was concentrated and the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane / dichloromethane 9:1) to give 2-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenylamine. The same procedure was repeated using

15 *N*-bromosuccinimide ("NBS") (100.5 g, 565 mmol) as reagent. This time the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane / dichloromethane 2:1) to give 2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenylamine (143.3 g, 59.7% yield). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.70 (s, 1H), 7.42 (s, 1H), 4.82 (s, 2H).

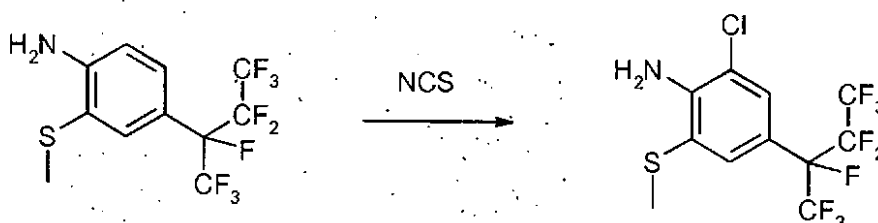
Similarly, 2-(4-amino-3-bromo-5-chlorophenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol

20 was made from [4-[2,2,2-trifluoro-1-hydroxy-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl]amine. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.68 (s, 1H), 7.46 (s, 1H), 4.72 (bs, 2H).

Similarly, 2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)-phenylamine was made from 4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenylamine (prepared as described in EP 1,006,102).

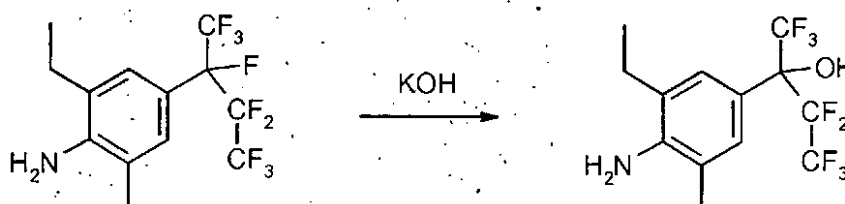
25 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.58 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 4.82 (bs, 2H).

Example 3.4: 2-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-6-methylthio-phenylamine



To a solution of 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-2-methylthiophenylamine (Example 3.1) (21.85 g, 61.16 mmol) in acetonitrile (170 ml) was added *N*-chlorosuccinimide ("NCS") (8.578g, 64.22 mmol). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 16 hours. The reaction mixture was concentrated and the residue partitioned between ethyl acetate (100 ml) and water (100 ml). The phases were separated and the aqueous phase was extracted twice with ethyl acetate. The combined organic extracts were dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: cyclohexane / ethyl acetate 4:1) to give 2-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-6-methylthiophenylamine (12.0 g, 50% yield). LC-MS (Method 2): RT = 2.17, [M-H]⁻ = 392.

Example 3.5: 2-(4-amino-3-ethyl-5-methylphenyl)-1,1,1,3,3,4,4,4-octafluorobutan-2-ol

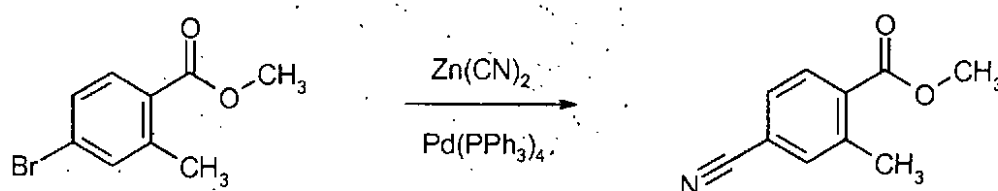


To a solution of 2-ethyl-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-6-methylthiophenylamine (prepared as described in WO 2008/074427) (3.88 g, 11 mmol) in a mixture of acetonitrile (320 ml) and water (80 ml) was added potassium hydroxide (46.2 g, 827 mmol). The reaction mixture was stirred at 70°C for 2 days. The reaction mixture was diluted with water (200 ml) and the mixture extracted three times with ethyl acetate (200 ml). The combined organic extracts were dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / cyclohexane 1:3) to

give 2-(4-amino-3-ethyl-5-methylphenyl)-1,1,1,3,3,4,4,4-octafluorobutan-2-ol (2.31 g, 60% yield). LC-MS (Method 1): RT = 1.87, [M-H]⁻ = 352.

Example 3.6: Preparation of 4-cyano-2-methylbenzoic acid methyl ester

5



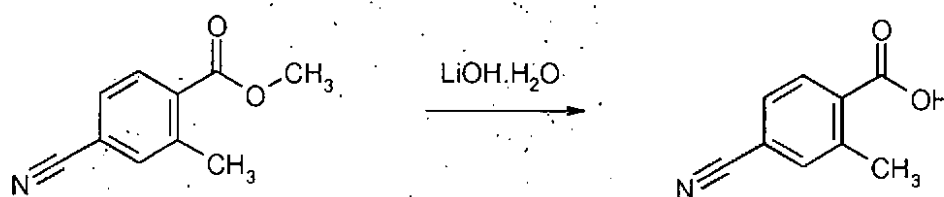
To a solution of 4-bromo-2-methylbenzoic acid methyl ester (108 g, 471 mmol) in *N,N*-dimethylformamide (4 l) under a nitrogen atmosphere was added zinc (II) cyanide (88.5 g, 753.6 mmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (65 g, 56.60 mmol). The reaction mixture was stirred at 100°C for 16 hours. The reaction mixture was diluted with toluene and the phases were separated. The aqueous phase was extracted twice with toluene. The combined organic phases were washed with brine and saturated aqueous ammonium hydroxide, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / cyclohexane 1:5) to give 4-cyano-2-methylbenzoic acid methyl ester (73 g, 89% yield).

15

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.78 (d, 1H), 7.52 (m, 2H), 3.92 (s, 3H), 2.62 (s, 3H).

Example 3.7: 4-cyano-2-methyl-benzoic acid

20



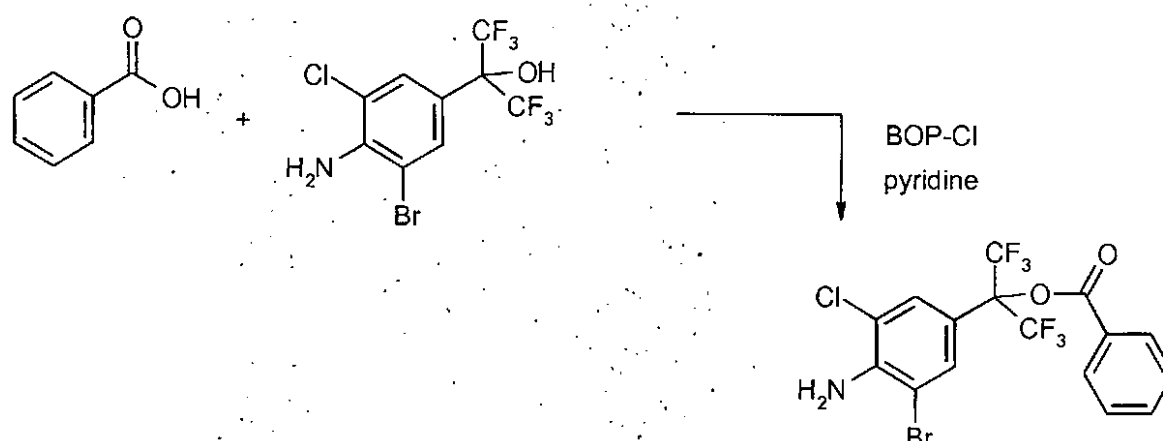
25

To a solution of 4-cyano-2-methylbenzoic acid methyl ester (Example 3.6) (61 g, 348 mmol) in a mixture of water (0.360 ml) and tetrahydrofuran (1.4 l) was added lithium hydroxide hydrate (31.4 g, 748.2 mmol). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 3 hours. The reaction mixture was concentrated. The residue was acidified by addition of aqueous hydrochloric acid (1N) and extracted with a mixture of methanol and chloroform (5:95). The organic phase was dried over sodium sulfate and concentrated. The

residue was crystallized in a mixture of ethyl acetate and cyclohexane to give 4-cyano-2-methylbenzoic acid (55.5 g, 99% yield).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 7.89 (d, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.72 (d, 1H), 2.51 (s, 3H).

5 Example 3.8: benzoic acid 1-(4-amino-3-bromo-5-chlorophenyl)-2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethylethyl ester

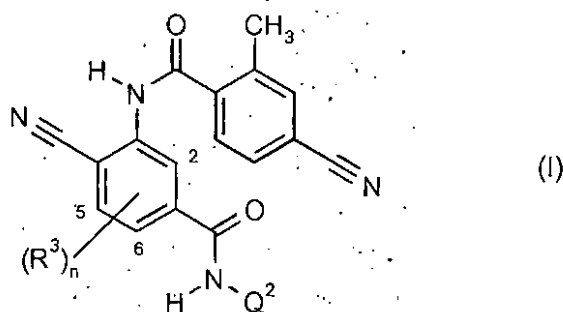


10 To a solution of 2-(4-amino-3-bromo-5-chlorophenyl)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol (Example 3.3) (3.725 g, 10.0 mmol) and benzoic acid (1.28 g, 10.5 mmol) in dichloromethane (30 ml) was added pyridine (4.18 ml, 30 mmol) and bis(2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphonic chloride ("BOP-Cl") (2.80 g, 11 mmol). The reaction mixture was heated to reflux for 24 hours. The reaction mixture was cooled to ambient temperature and

15 quenched by addition of aqueous hydrochloric acid (1N) (50 ml). The mixture was then extracted three times with dichloromethane. The combined organic extracts were washed with saturated aqueous sodium hydrogen carbonate, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by column chromatography on silica gel (Buchi fraction collector C-660, prepacked cartridges Silicagel 60, particle size: 40-63 μm , D 40x150 mm, Gradient 99 to 1% methanol in toluene over 15 min, 60 mL/min, fraction 20

20 mL) to give benzoic acid 1-(4-amino-3-bromo-5-chlorophenyl)-2,2,2-trifluoro-1-trifluoromethylethyl ester (2 g, 42% yield). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): 8.18 (d, 1H), 8.11 (d, 1H), 7.68 (m, 1H), 7.53 (m, 2H), 7.41 (s, 1H), 7.29 (s, 1H), 4.74 (bs, 2H).

Table A:



Comp. No.	R ³	n	Q ² / ¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz)	RT (min)	[M+H] ⁺ or [M-H] ⁻	LC-MS Method No.
A1	-	0	2-ethyl-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl	2.14	641(+)	2
A2	-	0	2-bromo-6-chloro-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl	2.13	711(-)	2
A3	-	0	2,6-dibromo-4-(heptafluoroprop-2-yl)phenyl	2.08	705(-)	2
A4	-	0	2,6-dibromo-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl	2.14	755(-)	2
A5	-	0	2-bromo-6-ethyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl	2.16	707(+)	2
A6	2-F	1	2-bromo-6-chloro-4-(nonafluorobut-2-yl)-phenyl-	2.11	729(-)	2
A7	-	0	2-chloro-6-cyano-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl	2.03	656(-)	2
A8	-	0	2,6-dichloro-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl	2.11	665(-)	2
A9	-	0	2-methoxymethyl-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl	2.06	657(+)	2
A10	-	0	2-chloro-6-methylthio-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl	2.12	677(-)	2
A11	-	0	2-methoxy-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl	2.11	643(+)	1
A12	-	0	2-bromo-6-chloro-4-(hexafluoro-2-benzoyloxyprop-2-yl)phenyl 9.08 (s, 1H), 8.11 (m, 3H), 7.78 (s, 1H), 7.88 (m, 1H), 7.82 (m, 1H), 7.52-7.75 (m, 8H), 2.60 (s, 3H)	-		

Comp. No.	R ³	n	Q ² / ¹ H NMR (CDCl ₃ , 400 MHz)	RT (min)	[M+H] ⁺ or [M-H] ⁻	LC-MS Method No.
A13	-	0	2-bromo-6-chloro-4-(hexafluoro-2-hydroxyprop-2-yl)phenyl 9.09 (s,1H), 8.08 (s,1H), 7.95 (s,1H), 7.82-7.93 (m,4H), 7.62-7.70 (m,3H), 4.02 (bs,OH), 2.62 (s,3H)	-		
A14	-	0	2,6-dichloro-3-fluoro-4-(heptafluoroprop-2-yl)phenyl	2.08	633(-)	2
A15	-	0	2-ethyl-6-methyl-4-(octafluoro-2-hydroxybut-2-yl)phenyl	1.97	639(+)	2
A16	-	0	2,6-dimethyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl	2.08	625(-)	2
A17	-	0	2,6-dimethyl-4-(undecafluorocyclohexyl)phenyl	2.16	689(+)	2
A18	2-F	1	2,6-dichloro-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl	2.09	663(-)	2
A19	-	0	2,6-dichloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl	2.04	615(-)	3
A20	-	0	2-bromo,6-chloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl 9.08 (s,1H), 8.24 (sb,1H), 8.15 (sb,1H), 7.92-7.82 (m,3H), 7.74 (s,1H), 7.68 (m,1H), 7.62 (m,2H), 2.59 (s,3H)	-	-	

Biological examples

These Examples illustrate the insecticidal and acaricidal properties of the compounds of formula (I). The tests were performed as follows:

Spodoptera littoralis (Egyptian cotton leafworm):

Cotton leaf discs were placed on agar in a 24-well microtiter plate and sprayed with test solutions at an application rate of 200 ppm. After drying, the leaf discs were infested with 5 L1 larvae. The samples were checked for mortality, feeding behavior, and growth regulation 3 days after treatment (DAT).

The following compound gave at least 80% control of *Spodoptera littoralis*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A14, A15, A16, A17, A18, A19, A20.

Heliothis virescens (Tobacco budworm):

Eggs (0-24 h old) were placed in 24-well microtiter plate on artificial diet and treated with test solutions at an application rate of 200 ppm (concentration in well 18 ppm) by pipetting.

- 5 After an incubation period of 4 days, samples were checked for egg mortality, larval mortality, and growth regulation.

The following compound gave at least 80% control of *Heliothis virescens*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A14, A15, A16, A17, A18, A19, A20.

10 *Plutella xylostella* (Diamond back moth):

24-well microtiter plate (MTP) with artificial diet was treated with test solutions at an application rate of 200 ppm (concentration in well 18 ppm) by pipetting. After drying, the MTP's were infested with L2 larvae (7-12 per well). After an incubation period of 6 days, samples were checked for larval mortality and growth regulation.

- 15 The following compound gave at least 80% control of *Plutella xylostella*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A15, A16, A17, A18, A19, A20.

Diabrotica balteata (Corn root worm):

- A 24-well microtiter plate (MTP) with artificial diet was treated with test solutions at an application rate of 200 ppm (concentration in well 18 ppm) by pipetting. After drying, the MTP's were infested with L2 larvae (6-10 per well). After an incubation period of 5 days, samples were checked for larval mortality and growth regulation.

The following compound gave at least 80% control of *Diabrotica balteata*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A16, A17, A18, A19, A20.

25

Thrips tabaci (Onion thrips):

- Sunflower leaf discs were placed on agar in a 24-well microtiter plate and sprayed with test solutions at an application rate of 200 ppm. After drying, the leaf discs were infested with an aphid population of mixed ages. After an incubation period of 7 days, samples were checked for mortality.

30

The following compounds gave at least 80% control of *Thrips tabaci*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A14, A16, A17, A18, A19, A20.

Tetranychus urticae (Two-spotted spider mite):

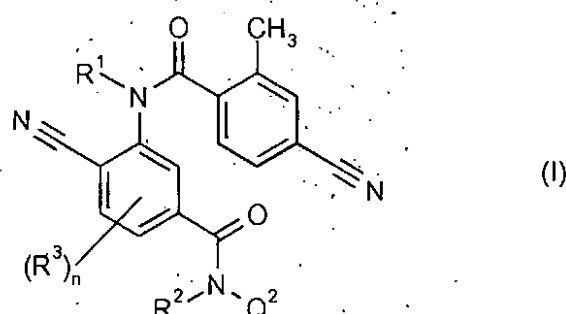
Bean leaf discs on agar in 24-well microtiter plates were sprayed with test solutions at an application rate of 200 ppm. After drying, the leaf discs are infested with mite populations of mixed ages. 8 days later, discs are checked for egg mortality, larval mortality, and adult mortality.

The following compounds gave at least 80% control of *Tetranychus urticae*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A15, A16, A17, A19, A20.

The comparative data between the compounds having a 2-methyl-4-cyano phenyl and compounds having a 2-methyl phenyl or a 4-cyano phenyl demonstrate that compounds having a 2-methyl-4-cyano phenyl have unexpectedly greater insecticidal activity.

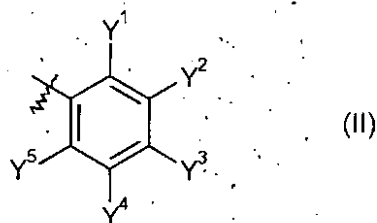
CLAIMS

1. A compound of formula (I)



wherein

- 5 R^1 is hydrogen, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 alkylcarbonyl, or C_1 - C_8 alkoxycarbonyl;
 R^2 is hydrogen, C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 alkylcarbonyl, or C_1 - C_8 alkoxycarbonyl;
 each R^3 is independently halogen;
 n is 0, 1, 2 or 3;
 Q^2 is a group of formula (II)



10

Y^1 and Y^5 are each independently selected from halogen, cyano, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 haloalkoxy, C_1 - C_4 alkoxy- C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_3 alkylthio, C_1 - C_3 haloalkylthio, C_1 - C_3 alkylsulfinyl, C_1 - C_3 haloalkylsulfinyl, C_1 - C_3 alkylsulfonyl and C_1 - C_3 haloalkylsulfonyl;

- 15 Y^3 is selected from C_2 - C_6 perfluoroalkyl, C_2 - C_6 perfluorocycloalkyl, hydroxy- C_2 - C_6 perfluoroalkyl, C_1 - C_4 alkylcarbonyloxy- C_2 - C_6 perfluoroalkyl, C_1 - C_4 haloalkylcarbonyloxy- C_2 - C_6 perfluoroalkyl, C_1 - C_6 perfluoroalkylthio, C_1 - C_6 perfluoroalkylsulfinyl, C_1 - C_6 perfluoroalkylsulfonyl, arylcarbonyloxy- C_2 - C_6 perfluoroalkyl and arylcarbonyloxy- C_2 - C_6 perfluoroalkyl in which the aryl group may
 20 be substituted by one to five R^4 groups, which may be the same or different;

Y^2 and Y^4 are each independently selected from hydrogen, halogen and C_1 - C_4 alkyl;
 and

R^4 is halogen, cyano, nitro, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 haloalkyl, C_1 - C_4 alkoxy or C_1 - C_4 haloalkoxy;
or an agrochemically acceptable salt or N-oxides thereof.

- 5 2. A compound according to claim 1 wherein R^1 and R^2 are both hydrogen.
3. A compound according to either claim 1 or claim 2 wherein R^3 is fluoro.
4. A compound according to any one of claims 1 to 3 wherein n is 0 or 1.
- 10 5. A compound according to any one of claims 1 to 4 wherein Y^1 and Y^5 are each independently selected fluoro, chloro, bromo, cyano, methyl, ethyl, methoxy, methylthio, and methoxymethyl.
- 15 6. A compound according to any one of claims 1 to 5 wherein Y^2 and Y^4 are each independently selected from hydrogen, chloro, fluoro and methyl.
7. A compound according to any one of claims 1 to 6 wherein Y^3 is heptafluoropropyl, nonafluorobutyl, undecafluorocyclohexyl, heptafluoropropylthio, heptafluoropropylsulfinyl, or heptafluoropropylsulfonyl.
- 20 8. A compound according to any one of claims 1 to 7 wherein Q^2 is selected from
- 2-bromo-6-chloro-4-(hexafluoro-2-benzoyloxyprop-2-yl)phenyl,
2-bromo-6-chloro-4-(hexafluoro-2-hydroxyprop-2-yl)phenyl,
25 2-bromo-6-chloro-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
2-bromo-6-ethyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
2-chloro-6-cyano-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
2-chloro-6-methylthio-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
2,6-dibromo-4-(heptafluoroprop-2-yl)phenyl,
2,6-dibromo-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
30 2,6-dichloro-3-fluoro-4-(heptafluoroprop-2-yl)phenyl,
2,6-dichloro-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
2,6-dimethyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,

2,6-dimethyl-4-(undecafluorocyclohexyl)phenyl,
 2-ethyl-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl,
 2-ethyl-6-methyl-4-(octafluoro-2-hydroxybut-2-yl)phenyl,
 2-methoxymethyl-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl, and
 2-methoxy-6-methyl-4-(nonafluorobut-2-yl)phenyl.

9. A compound according to claim 1, which is selected from
 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)-phenyl]-benzamide;
 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-2-fluorobenzamide;
N-[2-chloro-6-cyano-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)benzamide;
N-[2-bromo-6-chloro-4-[1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol)phenyl]-4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)benzamide;
N-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]-4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)benzamide;
 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluoro-1-trifluoromethylpropyl)phenyl]benzamide;
 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2,6-dichloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]benzamide; and
 4-cyano-3-(4'-cyano-2'-methylbenzoylamino)-*N*-[2-bromo-6-chloro-4-(1,2,2,2-tetrafluoro-1-trifluoromethylethyl)phenyl]benzamide.

10. A method of controlling insects, acarines, nematodes or molluscs which comprises applying to a pest, to a locus of a pest, or to a plant susceptible to attack by a pest a compound of formula (I) as defined in any one of claims 1 to 9.

11. An insecticidal, acaricidal, nematocidal or molluscicidal composition comprising a compound of formula (I) as defined in any one of claims 1 to 9 together with an agrochemically acceptable diluent or carrier.

12. A composition according to claim 11 which further comprises one or more additional insecticidal, acaricidal, nematocidal or molluscicidal compounds.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/054862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C255/58 A01P7/04 A01P7/00 A01P9/00 A01P5/00 ADD.		
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) C07C A01P		
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, WPI 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 2008/074427 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH]; JUNG PIERRE [FR]; GODFREY CHRISTOPHER) 26 June 2008 (2008-06-26) cited in the application examples P1, C43, D4, D24, C41, E4, E26, E45, A44, A63 examples A84, A104, A144, A166, A182, A187, A189, A199 examples A212, A213 examples E2, E7, E24, E28, E44, E47 examples C2, C25, D2, D40, A4, A42, A82, A102, A122, A142, A164, A168 Formula (I) where A1 = C-CN, Q1 = aryl substituted with 1-5, R6 and R6 equals CN, alkyl, ... claim 1 Use in pest control: claims 16-17 ----- -/--	1-12
☒ 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 28 July 2010		Date of mailing of the international search report 11/08/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lange, Tim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/054862

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 714 958 A1 (MITSUI CHEMICALS INC [JP]) 25 October 2006 (2006-10-25) cited in the application page 50; example 656 General formula (I), where X = H, Hal, CF ₃ : claim 1 Use in pest control: claims 12-13	1-12
A	WO 2008/000438 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH]; MAIENFISCH PETER [CH]; ZAMBACK WERNER) 3 January 2008 (2008-01-03) cited in the application General formula (I) where the Phenyl ring formed by A1-A4 contains at least one substituent that is not H or Hal: claim 1 tables A-D	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/054862

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008074427 A1	26-06-2008	AR 064490 A1	08-04-2009
		AU 2007334936 A1	26-06-2008
		EA 200970609 A1	30-12-2009
		EP 2120556 A1	25-11-2009
		JP 2010513346 T	30-04-2010
		KR 20090101903 A	29-09-2009
		US 2010056639 A1	04-03-2010
EP 1714958 A1	25-10-2006	AR 047456 A1	18-01-2006
		AU 2004315003 A1	11-08-2005
		BR PI0418471 A	05-06-2007
		CA 2554437 A1	11-08-2005
		WO 2005073165 A1	11-08-2005
		KR 20060110001 A	23-10-2006
		KR 20080052692 A	11-06-2008
		NZ 548793 A	24-12-2009
		US 2007275980 A1	29-11-2007
WO 2008000438 A1	03-01-2008	CN 101489990 A	22-07-2009
		EP 2044006 A1	08-04-2009
		JP 2009541390 T	26-11-2009
		US 2010048715 A1	25-02-2010

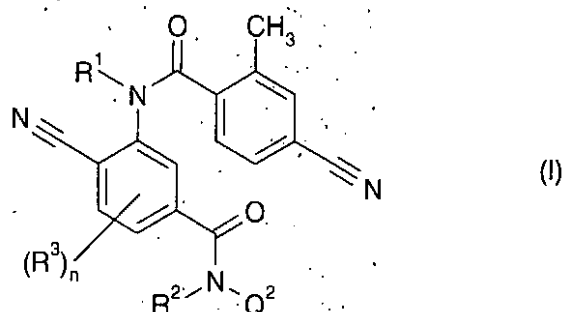
4-CYANO-3-BENZOILAMINO-FENIL-N-BENZAMIDA PARA SU UTILIZACIÓN EN
CONTROL DE PLAGAS

La presente invención se refiere a derivados de bis-amida novedosos que
5 tienen actividad insecticida, a los procesos e intermediarios para prepararlos, a los
métodos para usarlos para controlar plagas de insectos, ácaros, nemátodos y
moluscos y a las composiciones insecticidas, acaricidas, nematicidas y
molusquicidas que los comprenden.

Los compuestos que tienen propiedades insecticidas se revelan en
10 EP 1.714.958, JP 2006/306771, WO 2006/137376, EP 1.916.236, WO
2007/017075, WO 2008/000438, WO 2008/074427 y WO 2009/049845. Existe la
necesidad de métodos alternativos para el control de plagas. Preferentemente, los
nuevos compuestos pueden poseer propiedades insecticidas mejoradas, tales
como eficacia mejorada, selectividad mejorada, menor tendencia para generar
15 resistencia o actividad contra un rango más amplio de plagas. Los compuestos
pueden ser formulados de manera más ventajosa o pueden proporcionar una
administración o retención más eficaz en los sitios de acción o pueden ser más
fácilmente biodegradables.

Sorpresivamente ahora se ha hallado que los derivados de bis-amida que
20 tienen un patrón de sustitución particular en un grupo fenilo terminal tienen
excelentes propiedades insecticidas que inesperadamente son superiores a los
compuestos previamente revelados.

En consecuencia, la presente invención proporciona un compuesto de la
fórmula (I)



donde

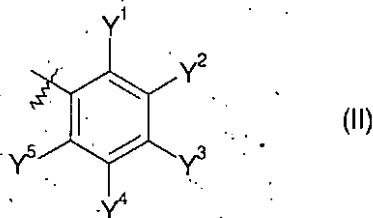
R^1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , alquilcarbonilo C_1-C_8 o alcóxicarbonilo C_1-C_8 ;

5 R^2 es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , alquilcarbonilo C_1-C_8 o alcóxicarbonilo C_1-C_8 ;

cada R^3 es de manera independiente halógeno;

n es 0, 1, 2 ó 3;

Q^2 es un grupo de la fórmula (II)



10

Y^1 e Y^5 cada uno de manera independiente se seleccionan de halógeno, ciano, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_3 , haloalquiltio C_1-C_3 , alquilsulfinilo C_1-C_3 , haloalquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 y haloalquilsulfonilo C_1-C_3 ;

15

Y^3 se selecciona de perfluoralquilo C_2-C_6 , perfluorcicloalquilo C_2-C_6 , hidroxiperfluoralquilo C_2-C_6 , alquilcarboniloxi C_1-C_4 -perfluoralquilo C_2-C_6 , haloalquilcarboniloxi C_1-C_4 -perfluoralquilo C_2-C_6 , perfluoralquiltio C_1-C_6 , perfluoralquilsulfinilo C_1-C_6 , perfluoralquilsulfonilo C_1-C_6 , arilcarboniloxi-perfluoralquilo C_2-C_6 y arilcarboniloxi-perfluoralquilo C_2-C_6 en donde el grupo arilo puede estar sustituido por uno a cinco grupos R^4 , que pueden ser iguales o diferentes;

20

Y^2 e Y^4 cada uno de manera independiente se seleccionan de hidrógeno, halógeno y alquilo C_1-C_4 ; y

R^4 es halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o haloalcoxi C_1-C_4 ;

5 O una sal agroquímicamente aceptable o sus N-óxidos.

Los compuestos de la fórmula (I) pueden existir en diferentes isómeros geométricos u ópticos (enantiómeros y/o diastereoisómeros) o formas tautoméricas. Esta invención cubre todos dichos isómeros y tautómeros y sus mezclas en todas las proporciones, así como también formas isotópicas tales como compuestos
10 deuterados.

A menos que se señale lo contrario, alquilo, por sí solo o como parte de otro grupo, tal como alcoxi, alquilcarbonilo o alcoxicarbonilo, puede ser una cadena recta o ramificada y puede contener de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente 1 a 6, con más preferencia por 1 a 4, y con la máxima preferencia 1 a 3. Los
15 ejemplos de alquilo incluyen metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *iso*-butilo y *ter*-butilo.

Hidroxialquilo son grupos alquilo, que están sustituidos por uno o más grupos hidroxilo, e incluyen, por ejemplo, hidroximetilo y 1,3-dihidroxipropilo.

Halógeno quiere decir flúor, cloro, bromo o yodo.

20 Los grupos haloalquilo pueden contener uno o más átomos de halógeno idénticos o diferentes, e incluyen, por ejemplo, difluormetilo, trifluormetilo, clorodifluormetilo, 2,2,2-trifluoretilo y 2,2-difluoretilo. Los grupos perfluoralquilo son grupos alquilo que están completamente sustituidos con átomos de flúor e incluyen, por ejemplo, trifluormetilo, pentafluoretilo, heptafluorprop-2-il y
25 nonafluorbut-2-il.

Los grupos hidroxiperfluoralquilo son grupos hidroxialquilo que están sustituidos en cada posición disponible por un átomo de flúor, e incluyen, por ejemplo, hexafluor-2-hidroxiprop-2-il y octafluor-2-hidroxibut-2-il.

Los grupos cicloalquilo pueden ser monocíclicos o bicíclicos y pueden preferentemente contener de 3 a 8 átomos de carbono, con más preferencia por 4 a 7 y con la mayor preferencia por 5 a 6, e incluyen, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo y biciclo[2.2.1]heptan-2-il.

5 Los grupos perfluorcicloalquilo son grupos cicloalquilo que están sustituidos en cada posición disponible por un átomo de flúor, e incluyen, por ejemplo, undecafluorciclohexilo.

Arilo incluye fenilo, naftilo, antraceno, indenilo, fenantrenilo y bifenilo, siendo preferido el fenilo.

10 Los valores preferidos de R^1 , R^2 , R^3 , n , Q^2 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 , Y^5 y R^4 están, en cualquier combinación, como se establecen a continuación.

Preferentemente, R^1 es hidrógeno.

Preferentemente, R^2 es hidrógeno.

Preferentemente, R^3 es flúor.

15 En un aspecto preferido, n es 0.

En otro aspecto preferido, n es 1. Cuando n es 1, el grupo R^3 es preferentemente sustituido en la posición 2 del anillo fenilo.

Preferentemente, Y^1 es halógeno, ciano, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 o alquiltio C_1-C_3 . Con más preferencia, Y^1 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio, o metoximetilo. Con la mayor
20 preferencia, Y^1 es cloro, bromo, metilo, etilo, o ciano.

Preferentemente, Y^2 es hidrógeno, cloro, flúor o metilo. Con más preferencia, Y^2 es hidrógeno o flúor. Con la mayor preferencia, Y^2 es hidrógeno.

Preferentemente, Y^3 es perfluoralquilo C_2-C_6 , perfluorcicloalquilo C_2-C_6 ,
25 hidroxi-perfluoralquilo C_2-C_6 , arilcarboniloxi-perfluoralquilo C_2-C_6 , o arilcarboniloxi-perfluoralquilo C_2-C_6 en donde el grupo arilo puede estar sustituido por uno a cinco grupos R^4 , que pueden ser iguales o diferentes. Con más preferencia, Y^3 es heptafluorpropilo, nonafluorbutilo, undecafluorciclohexilo,

heptafluorpropiltio, heptafluorpropilsulfinilo, o heptafluorpropilsulfonilo. Aún con más preferencia, Y^3 es heptafluorprop-1-il, heptafluorprop-2-il, nonafluorbut-2-il o undecafluorciclohexilo. Con la mayor preferencia, Y^3 es heptafluorprop-2-il, nonafluorbut-2-il o undecafluorciclohexilo.

5 Preferentemente, Y^4 es hidrógeno, cloro, flúor o metilo. Con más preferencia, Y^4 es hidrógeno o flúor. Con la mayor preferencia, Y^4 es hidrógeno.

Preferentemente, Y^5 es halógeno, ciano, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 o alquiltio C_1-C_3 . Con más preferencia, Y^5 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio, o metoximetilo. Con la mayor
10 preferencia, Y^5 es cloro, bromo, metilo, etilo, o ciano.

Preferentemente, R^4 es cloro, flúor, ciano, nitro, metilo, etilo, trifluormetilo, metoxi o trifluormetoxi.

Con la mayor preferencia, Q^2 se selecciona de

- 2-bromo-6-cloro-4-(hexafluor-2-benzoiloxiprop-2-il)fenil,
- 15 2-bromo-6-cloro-4-(hexafluor-2-hidroxioprop-2-il)fenil,
- 2-bromo-6-cloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenil,
- 2-bromo-6-etilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenil,
- 2-cloro-6-ciano-4-(nonafluorbut-2-il)fenil,
- 2-cloro-6-metiltio-4-(nonafluorbut-2-il)fenil,
- 20 2,6-dibromo-4-(heptafluorprop-2-il)fenil,
- 2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenil,
- 2,6-dicloro-3-fluor-4-(heptafluorprop-2-il)fenil,
- 2,6-dicloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenil,
- 2,6-dimetilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenil,
- 25 2,6-dimetilo-4-(undecafluorciclohexil)fenil,
- 2-etilo-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenil,
- 2-etilo-6-metilo-4-(octafluor-2-hidroxibut-2-il)fenil,
- 2-metoximetilo-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenil, y

2-metoxi-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenil.

En una realización de preferencia de la invención,

R^1 y R^2 son ambos hidrógeno;

n es 0 ó 1;

5 Y^1 es halógeno, ciano, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 o alquiltio C_1-C_3 ;

Y^2 y Y^4 son ambos hidrógeno;

Y^3 es heptafluorpropil, nonafluorbutil, undecafluorciclohexil, heptafluorpropiltio, heptafluorpropilsulfinil, o heptafluorpropilsulfonil; y

10 Y^5 es halógeno, ciano, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 o alquiltio C_1-C_3 .

En una realización de mayor preferencia de la invención,

R^1 y R^2 son ambos hidrógeno;

n es 0 ó 1;

15 Y^1 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio, o metoximetilo;

Y^2 y Y^4 son ambos hidrógeno;

Y^3 es heptafluorprop-1-il, heptafluorprop-2-il, nonafluorbut-2-il o undecafluorciclohexil; e

Y^5 es flúor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio, o metoximetilo.

20

En una realización de aún mayor preferencia de la invención,

R^1 y R^2 son ambos hidrógeno;

n es 0 ó 1;

R^3 es flúor;

25 Y^1 es cloro, bromo, metilo, etilo, o ciano;

Y^2 y Y^4 son ambos hidrógeno;

Y^3 es heptafluorprop-2-il, nonafluorbut-2-il o undecafluorciclohexil; y

Y^5 es cloro, bromo, metilo, etilo, o ciano.

En un primer aspecto de preferencia de la invención,

R^1 y R^2 son ambos hidrógeno;

n es 1;

R^3 es 2-flúor; y

5 Q^2 se selecciona de

2-bromo-6-cloro-4-(hexafluor-2-benzoiloxiprop-2-il)fenilo,

2-bromo-6-cloro-4-(hexafluor-2-hidroxiprop-2-il)fenilo,

2-bromo-6-cloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,

2-bromo-6-etilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,

10 2-cloro-6-ciano-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,

2-cloro-6-metiltio-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,

2,6-dibromo-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo,

2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,

2,6-dicloro-3-fluor-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo,

15 2,6-dicloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,

2,6-dimetilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,

2,6-dimetilo-4-(undecafluorciclohexil)fenilo,

2-etilo-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,

2-etilo-6-metilo-4-(octafluoro-2-hidroxibut-2-il)fenilo,

20 2-metoximetilo-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, y

2-metoxi-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo.

En un segundo aspecto de preferencia de la invención,

R^1 y R^2 son ambos hidrógeno;

n es 0; y

25 Q^2 se selecciona de

2-bromo-6-cloro-4-(hexafluor-2-benzoiloxiprop-2-il)fenilo,

2-bromo-6-cloro-4-(hexafluor-2-hidroxiprop-2-il)fenilo,

2-bromo-6-cloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,

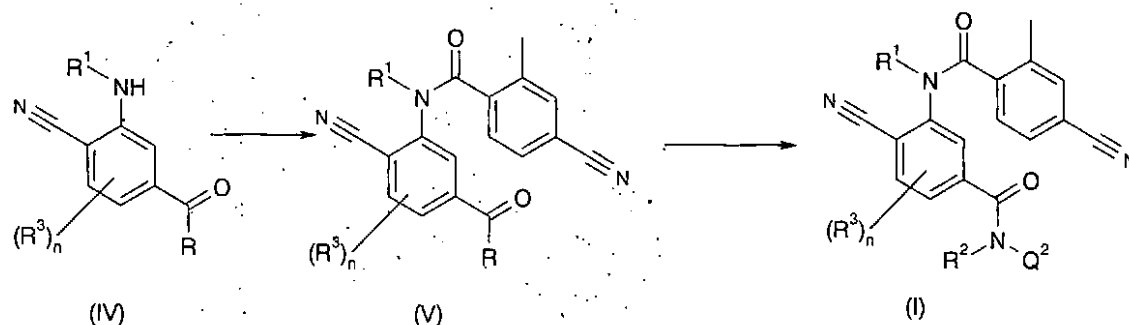
- 2-bromo-6-etilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 2-cloro-6-ciano-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 2-cloro-6-metiltio-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 2,6-dibromo-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo,
 5 2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 2,6-dicloro-3-fluor-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo,
 2,6-dicloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 2,6-dimetilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 2,6-dimetilo-4-(undecafluorciclohexil)fenilo,
 10 2-etilo-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 2-etilo-6-metilo-4-(octafluor-2-hidroxibut-2-il)fenilo
 2-metoximetilo-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo, y
 2-metoxi-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo.

- Los compuestos de mayor preferencia de la fórmula (I) se seleccionan de
- 15 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilo-benzoilamino)-N-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilo-propil)-fenil]-benzamida;
- 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilopropil)fenil]-2-fluorbenzamida;
 N-[2-cloro-6-ciano-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilopropil)fenil]-
- 20 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)benzamida;
 N-[2-bromo-6-cloro-4-[1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-2-ol)fenil]-4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)benzamida;
- N-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilopropil)fenil]-4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)benzamida;
- 25 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilopropil)fenil]benzamida;
- 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiloetilo)fenil]benzamida; y

4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiloetilo)fenil]benzamida.

Los compuestos de la invención se pueden elaborar mediante una variedad de métodos, por ejemplo, los métodos que se describen en WO 2008/074427.

- 5 1) Los compuestos de la fórmula (I) se pueden elaborar mediante el tratamiento de compuestos de la fórmula (V), donde R es OH, alcoxi C₁-C₆, Cl, F o Br con una amina de la fórmula NHR²Q².



Cuando R es OH, dichas reacciones se pueden llevar a cabo en presencia de un reactivo de acoplamiento, tal como DCC (N,N'-diciclohexilcarbodiimida), EDC (clorhidrato de 1-etilo-3-[3-dimetiloamino-propil]carbodiimida) o BOP-Cl (cloruro fosfónico de bis(2-oxo-3-oxazolidinil)), en la presencia de una base, tal como piridina, trietiloamina, 4-(dimetiloamino)-piridina o diisopropiletiloamina, y, opcionalmente, en presencia de un catalizador nucleofílico, tal como hidroxibenzotriazol. Cuando R es Cl, dichas reacciones se pueden llevar a cabo bajo condiciones básicas, por ejemplo en presencia de piridina, trietiloamina, 4-(dimetiloamino)-piridina o diisopropiletiloamina, opcionalmente en presencia de un catalizador nucleofílico. De manera alternativa, la reacción se puede conducir en un sistema bifásico que comprende un solvente orgánico, preferentemente acetato de etilo, y un solvente acuoso, preferentemente una solución de bicarbonato de sodio. Cuando R es alcoxi C₁-C₆, el éster se puede convertir directamente a la amida mediante calentamiento del éster y la amina juntos en un proceso térmico.

- 2) Los haluros ácidos de la fórmula (V), donde R es Cl, F o Br, pueden hacerse a partir de ácidos carboxílicos de la fórmula (V), donde R es OH, bajo

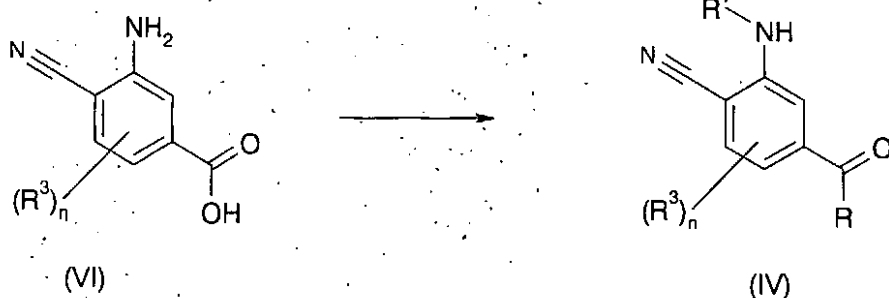
condiciones estándar, tal como tratamiento con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo.

3) Los ácidos carboxílicos de la fórmula (V), donde R es OH, se pueden formar a partir de ésteres de la fórmula (V), donde R es alcoxi C_1-C_6 , mediante
5 tratamiento del éster con un hidróxido alcalino, tal como hidróxido de sodio, en un solvente, tal como etanol y/o agua.

4) Ésteres de la fórmula (V), donde R es alcoxi C_1-C_6 , se pueden hacer a partir del tratamiento de los compuestos de la fórmula (IV), donde R es alcoxi C_1-C_6 , mediante acilación con el ácido 2-metilo-4-cianobenzoico o un haluro ácido
10 derivado de ácido 2-metilo-4-cianobenzoico, donde el haluro es Cl, F o Br, bajo condiciones estándar según se describe en 1).

5) Los ácidos de la fórmula (V), donde R es alcoxi C_1-C_6 , se pueden hacer mediante el tratamiento de los compuestos de la fórmula (IV), donde R es OH, mediante acilación con ácido 2-metilo-4-cianobenzoico o un haluro ácido
15 derivado de ácido 2-metilo-4-cianobenzoico, donde el haluro es Cl, F o Br, bajo condiciones estándar según se describe en 1).

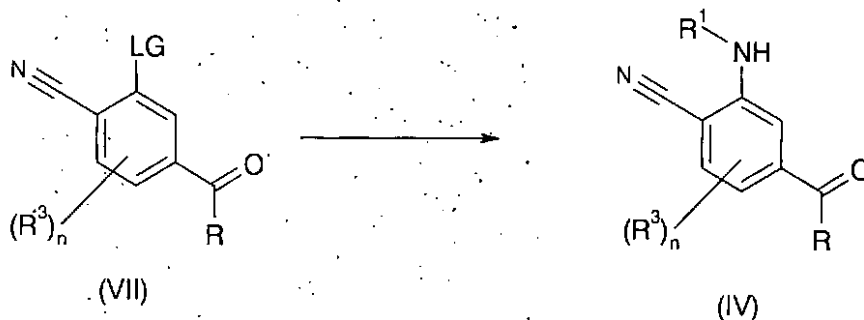
6) Los compuestos de la fórmula (IV), donde R es alcoxi C_1-C_6 , se pueden hacer a partir de los compuestos de la fórmula (VI) mediante el tratamiento
20 secuencial con un alcohol $R-OH$ bajo condiciones ácidas y luego la formación del enlace $N-R^1$.



Por ejemplo, se pueden usar las reacciones que se basan en versiones oxidizadas de los alcoholes tal como los correspondientes aldehídos y cetonas o basados en análogos más activados de los alcoholes, tal como los

correspondientes haluros o sulfonatos. De manera alternativa, la aminación reductiva se puede lograr mediante el tratamiento de la amina con un aldehído o cetona y un agente de reducción tal como el cianoborohidruro de sodio o borohidruro de sodio. De manera alternativa, la alquilación se puede lograr mediante el tratamiento de la amina con un agente de alquilación tal como un alquil haluro, opcionalmente en presencia de una base. De manera alternativa, la arilación se puede lograr mediante el tratamiento de la amina con un aril haluro o sulfonato en presencia de un sistema catalizador/ligando adecuado, a menudo un complejo paladio (0). Los compuestos de la fórmula (VI) y los alcoholes de la fórmula $R-OH$ pueden ser compuestos conocidos o pueden hacerse mediante métodos conocidos que resulten familiares para una persona con experiencia en la materia.

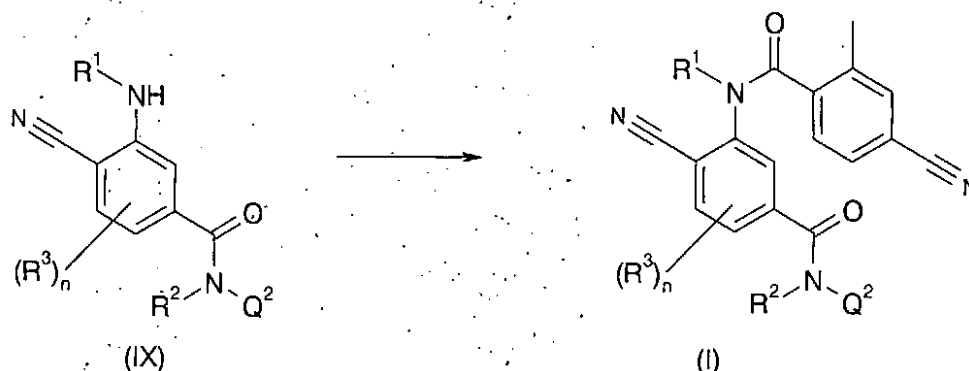
7) De manera alternativa, los compuestos de la fórmula (IV), donde R es alcoxi C_1-C_6 , se pueden hacer a partir de un compuesto de la fórmula (VII), donde R es alcoxi C_1-C_6 y LG (siglas en inglés para grupo saliente) es un grupo saliente, tal como flúor, cloro o sulfonato, mediante desplazamiento nucleofílico del grupo saliente por una amina de la fórmula R^1-NH_2 .



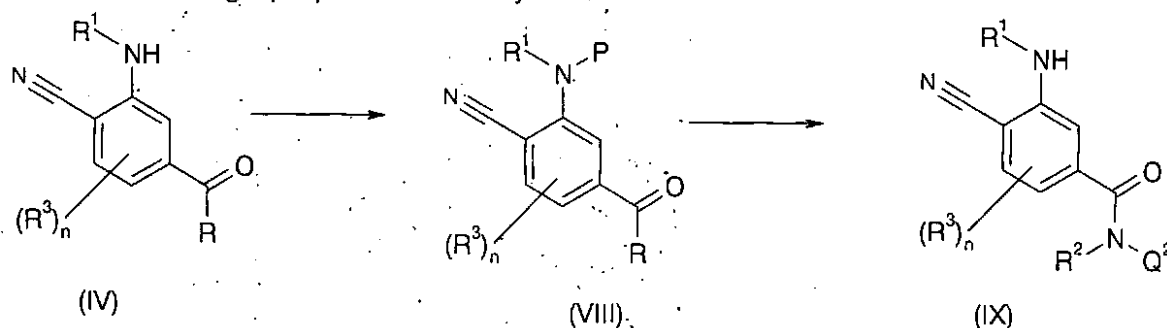
Los compuestos de la fórmula (VII) y aminas de la fórmula R^1-NH_2 pueden ser compuestos conocidos o pueden hacerse mediante métodos conocidos que resulten familiares para aquellos con experiencia en la materia.

8) De manera alternativa, los compuestos de la fórmula (I), se pueden hacer mediante el tratamiento de compuestos de la fórmula (IX) con el ácido 2-metilo-4-cianobenzoico o un haluro ácido derivado de ácido 2-metilo-4-

cianobenzoico, donde el haluro es Cl, F o Br, bajo condiciones estándar según se describe en 1).



- 9) Los compuestos de la fórmula (IX) se pueden formar a partir de compuestos de la fórmula (VIII), donde P es un grupo protector adecuado y R es OH, Cl o alcoxi C₁-C₆, mediante formación de enlace amida con una amina de la fórmula NHR²Q² bajo condiciones estándar según se describe en 1), seguido de la eliminación del grupo protector P bajo condiciones estándar.



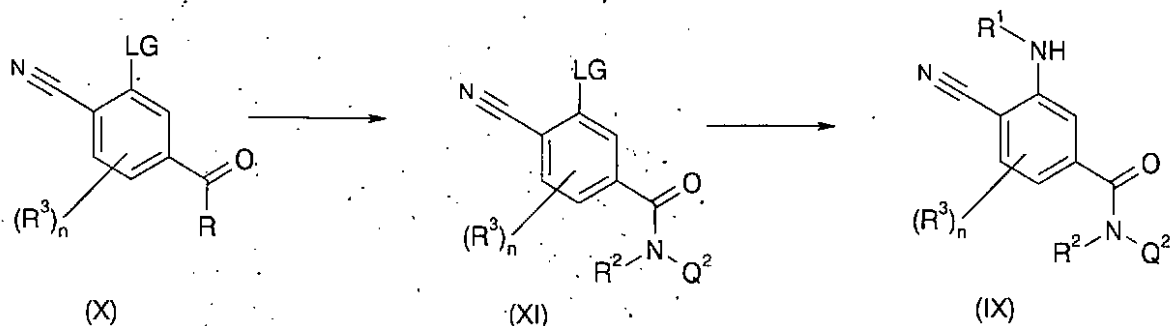
- 10) Los compuestos de la fórmula (VIII), donde R es OH o alcoxi C₁-C₆, se pueden hacer mediante la protección de la funcionalidad amina en los compuestos de la fórmula (IV), donde R es OH o alcoxi C₁-C₆. Los grupos protectores adecuados incluyen a carbamatos, tales como *ter*-butiloxycarbonil, aliloxycarbonil y benziloxycarbonil, grupos trialquilsilil, tales como *ter*-butildimetilosilil, y grupos acilo, tal como acetil. La formación y eliminación de dichos grupos se informa ampliamente en materiales de referencia y es conocida por una persona con experiencia en la materia.

- 11) Para los compuestos de la fórmula (VIII) y los compuestos de la fórmula (IV), los ésteres, donde R es alcoxi C₁-C₆, se pueden hidrolizar en los ácidos, donde R es OH, mediante tratamiento con un hidróxido alcalino, tal como

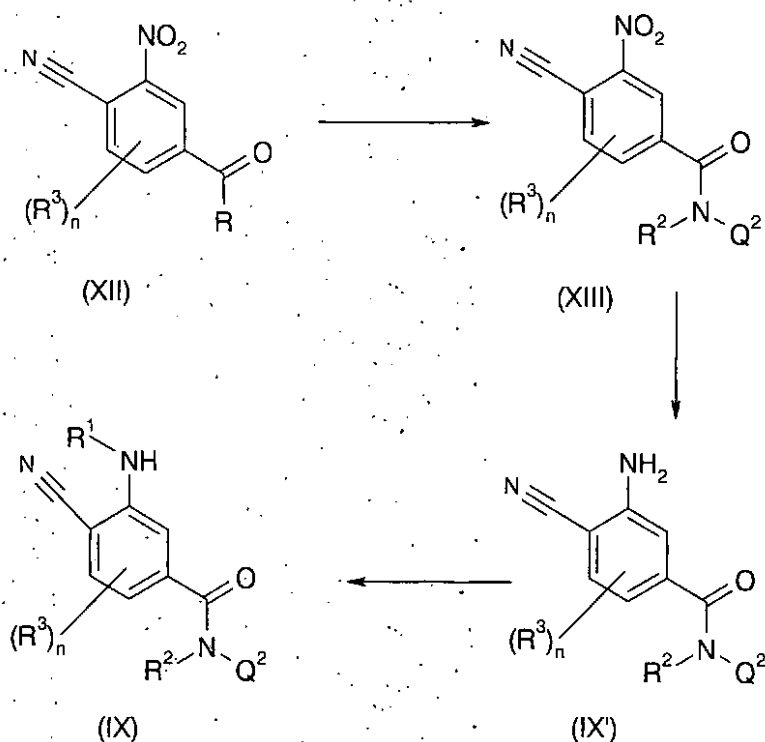
hidróxido de sodio, en un solvente, tal como etanol. Los ácidos se pueden convertir en los cloruros ácidos, donde R es Cl, mediante un tratamiento con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo según se describe en 2) y 3).

12) De manera alternativa, los compuestos de la fórmula (IV), donde R es OH, Cl, F, Br o alcoxi C_1-C_6 , se pueden convertir directamente en los compuestos de la fórmula (IX) mediante la formación de enlace amida con una amina de la fórmula NHR^2Q^2 bajo condiciones estándar según se describe en 1).

13) De manera alternativa, los compuestos de la fórmula (IX) se pueden preparar a partir de los compuestos de la fórmula (XI), donde LG es un grupo saliente tal como yodo, bromo, cloro o sulfonato, mediante desplazamiento del grupo saliente con un compuesto de la fórmula R^1-NH_2 u otro análogo imina con un catalizador metálico, seguido de hidrólisis. Ver por ejemplo: Chemical Communications (2009), (14), 1891–1893 o Journal of Organic Chemistry (2000), 65(8), 2612–2614. Los compuestos de la fórmula (X) y fórmula (IV) pueden ser compuestos conocidos o se pueden preparar mediante métodos conocidos por una persona con experiencia en la materia.



14) De manera alternativa, los compuestos de la fórmula (IX) se pueden preparar mediante formación de un enlace $N-R^1$ en un compuesto de la fórmula (IX') utilizando los métodos según se describe en 6).

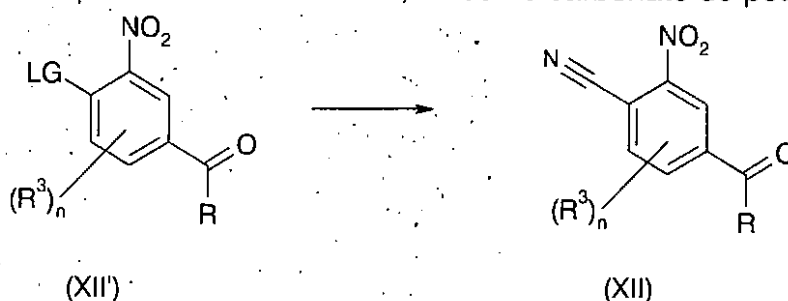


15) Los compuestos de la fórmula (IX') se pueden hacer mediante la reducción de un compuesto nitro de la fórmula (XIII), tal como mediante tratamiento con cloruro de estaño bajo condiciones ácidas o hidrogenación catalizada mediante un metal noble tal como paladio sobre carbono.

16) Los compuestos de la fórmula (XIII) se pueden derivar de compuestos de la fórmula (XII), donde R es OH, Cl, o alcoxi C_1-C_6 , a través de acilación con una amina de la fórmula NHR^2Q^2 bajo las condiciones estándar según se describe en 1).

17) Para los compuestos de la fórmula (XII), los ésteres, donde R es alcoxi C_1-C_6 , se pueden hidrolizar en los ácidos, donde R es OH, mediante tratamiento con un hidróxido alcalino, tal como hidróxido de sodio, en un solvente, tal como etanol según se describe en 3). Los ácidos se pueden convertir en los cloruros ácidos, donde R es Cl, mediante tratamiento con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo según se describe en 2). Los compuestos de la fórmula (XII) pueden ser compuestos conocidos o se pueden preparar mediante métodos conocidos por una persona con experiencia en la materia.

18) Los compuestos de la fórmula (XII) se pueden hacer a partir de un compuesto de la fórmula (XII'), donde LG es halógeno, tal como fluoruro o cloruro, mediante reacción con una sal de cianuro, tal como cianuro de potasio, u opcionalmente en presencia de una base, tal como carbonato de potasio.



Este desplazamiento de un halógeno con cianuro también se puede llevar a cabo en intermediarios de la fórmula (XIII) donde el grupo ciano se reemplaza por un grupo saliente tal como fluoruro o cloruro. En ambos casos, la presencia del grupo nitro facilita el desplazamiento del grupo saliente por el ión de cianuro.

19) Los compuestos de la fórmula (XII) se pueden hacer a partir de un compuesto de la fórmula (XII'), donde LG es una amina, mediante reacción con una sal de cianuro, tal como cianuro de cobre, a través de una reacción de diazotización. El desplazamiento de una amina con cianuro también se puede llevar a cabo en intermediarios de la fórmula (XIII), donde el grupo ciano se reemplaza por un grupo saliente tal como amina.

20) Los compuestos de la fórmula (XII) se pueden hacer a partir de un compuesto de la fórmula (XII'), donde LG es un halógeno tal como Br o I, mediante reacción con una sal de cianuro, tal como cianuro de cobre o cianuro Zinc a través de reacción del catalizador metálico, tal como catalizador de paladio. Ver por ejemplo: Synthetic Communications (1994), 24(6), 887-90). El desplazamiento del halógeno con cianuro también se puede llevar a cabo en intermediarios de la fórmula (XIII), donde el grupo ciano se reemplaza por un grupo saliente tal como bromo o yodo.

21) Los compuestos de la fórmula (I), (V), (IV), (VI), (VII), (IX), (VIII) se pueden hacer a partir de compuestos de la fórmula (I), (V), (IV), (VI), (VII), (IX), (VIII) donde el grupo ciano se reemplaza por un grupo saliente tal como bromo o yodo mediante la misma reacción que se describe en 20).

5

Los compuestos de la fórmula (I) se pueden usar para controlar las infestaciones de plagas de insectos tales como Lepidoptera, Diptera, Hemiptera, Thysanoptera, Orthoptera, Dictyoptera, Coleoptera, Siphonaptera, Hymenoptera e Isoptera y también otras plagas de invertebrados, como por ejemplo, plagas de ácaros, nematodos y moluscos. Los insectos, ácaros, nematodos y moluscos son en adelante mencionados en forma colectiva como plagas. Las plagas que se pueden controlar mediante el uso de los compuestos de la invención incluyen aquellas plagas asociadas con la agricultura (cuyo término incluye el crecimiento de cultivos para productos alimenticios y fibras), horticultura y cría de animales, animales de compañía, forestación y almacenamiento de productos de origen vegetal (tal como frutas, granos y madera); aquellas plagas asociadas con el daño de estructuras fabricadas por el hombre y la transmisión de enfermedades del hombre y los animales; así como también plagas molestas (tales como moscas).

Los ejemplos de especies de plagas que se pueden controlar mediante los compuestos de la fórmula (I) incluyen: *Myzus persicae* (pulgón), *Aphis gossypii* (pulgón), *Aphis fabae* (pulgón), *Lygus* spp. (chinchas), *Dysdercus* spp. (pulgas), *Nilaparvata lugens* (saltamontes), *Nephotettix inciticeps* (salta hojas), *Nezara* spp. (chinchas), *Euschistus* spp. (chinchas), *Leptocoris* spp. (chinchas), *Frankliniella occidentalis* (trips), *Thrips* spp. (trips), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la patata), *Anthonomus grandis* (picudo del algodón), *Aonidiella* spp. (cochinilla roja), *Trialeurodes* spp. (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Ostrinia nubilalis* (barrenador europeo del maíz), *Spodoptera littoralis* (rosquilla negra del algodón), *Heliothis virescens* (gusano del tabaco), *Helicoverpa armigera* (gusano

25

del algodón), *Helicoverpa zea* (oruga capullera), *Sylepta derogata* (rizador de la hoja), *Pieris brassicae* (mariposa blanca), *Plutella xylostella* (palomilla dorso de diamante), *Agrotis* spp. (gusanos cortadores), *Chilo suppressalis* (barrenador del tallo del arroz), *Locusta migratoria* (langosta), *Chortiocetes terminifera* (langosta),

5 *Diabrotica* spp. (tortuguillas), *Panonychus ulmi* (arañuela roja europea), *Panonychus citri* (arañuela de los citrus), *Tetranychus urticae* (arañuela roja común), *Tetranychus cinnabarinus* (arañuela color carmín), *Phyllocoptruta oleivora* (ácaro del tostado), *Polyphagotarsonemus latus* (ácaro blanco), *Brevipalpus* spp. (ácaros planos), *Boophilus microplus* (garrapata del ganado), *Dermacentor*

10 *variabilis* (garrapata americana del perro), *Ctenocephalides felis* (pulga del gato), *Liriomyza* spp. (mosca minadora de las hojas), *Musca domestica* (mosca común), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Culex* spp. (mosquitos), *Lucilia* spp. (moscas), *Blattella germanica* (cucaracha), *Periplaneta americana* (cucaracha), *Blatta orientalis* (cucaracha), térmitas de la familia Mastotermitidae

15 (por ejemplo *Mastotermes* spp.), Kalotermitidae (por ejemplo *Neotermes* spp.), Rhinotermitidae (por ejemplo *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R. speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus*, y *R. santonensis*) y Termitidae (por ejemplo *Globitermes sulfureus*), *Solenopsis geminata* (hormiga de fuego), *Monomorium pharaonis* (hormiga faraona), *Damalinea* spp. y *Linognathus* spp. (piojo masticador

20 y chupador), *Meloidogyne* spp. (nematodos formadores de quistes en la raíz), *Globodera* spp. y *Heterodera* spp. (nematodos formadores de quistes), *Pratylenchus* spp. (nematodos lesionadores), *Rhodopholus* spp. (nematodo barrenador de la banana), *Tylenchulus* spp. (nematodos de los citrus), *Haemonchus contortus* (gusano alambre), *Caenorhabditis elegans* (nematodo),

25 *Trichostrongylus* spp. (nematodos gastrointestinales) y *Deroceras reticulatum* (babosa).

Por lo tanto, la invención proporciona un método para controlar insectos, ácaros, nematodos o moluscos que comprende aplicar una cantidad eficaz desde

el punto de vista insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de un compuesto de la fórmula (I), o una composición que contiene un compuesto de la fórmula (I), a una plaga, un lugar de la plaga, preferentemente una planta, o a una planta susceptible de atacar por una plaga. Los compuestos de la fórmula (I) son
5 preferentemente usados contra insectos o ácaros.

El término "planta" tal como se utiliza en el presente incluye plántulas, arbustos y árboles.

Se deberá entender a los cultivos como que también incluyen aquellos cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ej.
10 inhibidores ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) mediante métodos convencionales de reproducción o mediante manipulación genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha tornado tolerante a imidazolinonas, por ej. imazamox, mediante métodos convencionales de reproducción es la colza de verano Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas mediante métodos
15 de manipulación genética incluyen, por ej., variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales de RoundupReady® y LibertyLink®.

También se deberá entender que los cultivos son aquellos que se han vuelto resistentes a insectos perjudiciales mediante métodos de manipulación
20 genética, por ejemplo maíz Bt (resistente al barrenador europeo del maíz), algodón Bt (resistente al picudo del algodón) y también papas Bt (resistentes al escarabajo de la patata). Los ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). Los ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican resistencia insecticida y expresan
25 una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®.

Los cultivos de plantas o su material de semilla pueden ser tanto resistentes a herbicidas como a la alimentación de insectos (eventos transgénicos "apilados").

Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una proteína insecticida Cry3 mientras que al mismo tiempo es tolerante al glifosato.

También se debe entender que los cultivos son aquellos que se obtienen mediante métodos convencionales de reproducción o manipulación genética y
5 contienen las denominadas características de productividad (por ej. estabilidad de almacenamiento mejorada, valor nutricional más alto y sabor mejorado).

A fin de aplicar un compuesto de la fórmula (I) como un insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida a una plaga, un lugar de la plaga o a una planta susceptible de ser atacada por una plaga, un compuesto de la fórmula (I) es
10 generalmente formulado dentro de una composición que incluye, además del compuesto de la fórmula (I), un portador o diluyente inerte adecuado y, opcionalmente, un agente tensioactivo (SFA, por sus siglas en inglés). Los SFA son químicos capaces de modificar las propiedades de una interfaz (por ejemplo, interfaces líquido/sólido, líquido/aire o líquido/líquido) mediante la disminución de
15 la tensión de interfaz y de este modo generar cambios en otras propiedades (por ejemplo, dispersión, emulsificación y humectación). Se prefiere que todas las composiciones (tanto las formulaciones sólidas como líquidas) comprendan, en peso, 0,0001 a 95%, con más preferencia por 1 a 85%, por ejemplo 5 a 60%, de un compuesto de la fórmula (I). Por lo general, la composición se utiliza para el
20 control de plagas de manera tal que un compuesto de la fórmula (I) es aplicado en una proporción de 0,1 g a 10 kg por hectárea, preferentemente de 1 g a 6 kg por hectárea, con mayor preferencia de 1 g a 1 kg por hectárea.

Cuando se utiliza en un revestimiento de semilla, un compuesto de la fórmula (I) se utiliza en una proporción de 0,0001 g a 10 g (por ejemplo 0,001 g o
25 0,05 g), preferentemente 0,005 g a 10 g, con mayor preferencia por 0,005 g a 4 g, por kilogramo de semilla.

En otro aspecto, la presente invención provee una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida que comprende una cantidad eficaz desde el

punto de vista insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de un compuesto de la fórmula (I) y un portador o diluyente adecuado para el mismo. La composición es preferentemente una composición insecticida o acaricida.

Las composiciones se pueden seleccionar entre un número de tipos de formulación, incluyendo polvos espolvoreables (DP, por sus siglas en inglés),
5 polvos solubles (SP, por sus siglas en inglés), gránulos solubles en agua (SG, por sus siglas en inglés), gránulos dispersables en agua (WG, por sus siglas en inglés), polvos humectables (WP, por sus siglas en inglés), gránulos (GR) (de liberación lenta o rápidas), concentrados solubles (SL, por sus siglas en inglés),
10 líquidos miscibles en aceite (OL, por sus siglas en inglés), líquidos de volumen ultra bajo (UL, por sus siglas en inglés), concentrados emulsionables (EC, por sus siglas en inglés), concentrados dispersables (DC, por sus siglas en inglés), emulsiones (tanto aceite en agua (EW, por sus siglas en inglés) y agua en aceite (EO, por sus siglas en inglés)), micro-emulsiones (ME, por sus siglas en inglés),
15 concentrados en suspensión (SC, por sus siglas en inglés), aerosoles, formulaciones en forma de niebla/humo, suspensiones en cápsulas (CS, por sus siglas en inglés) y formulaciones de tratamiento de semilla. El tipo de formulación elegido en cualquier caso dependerá del propósito particular en cuestión y las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de la fórmula (I).

20 Los polvos espolvoreables (DP) se pueden preparar mediante la mezcla de un compuesto de la fórmula (I) con uno o más diluyentes sólidos (por ejemplo, arcillas naturales, caolín, pirofilita, bentonita, alúmina, montmorillonita, kieselguhr, tizas, tierras de diatomeas, fosfatos cálcicos, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas, talco y otros portadores sólidos orgánicos e inorgánicos) y
25 moliendo mecánicamente la mezcla en un polvo fino.

Los polvos solubles (SP) se pueden preparar mediante la mezcla de un compuesto de la fórmula (I) con una o más sales inorgánicas solubles en agua (tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio o sulfato de magnesio) o

uno o más sólidos orgánicos solubles en agua (tales como un polisacárido) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes a fin de mejorar la dispersabilidad/solubilidad en agua. La mezcla luego se muele en un polvo fino. También se pueden granular
5 composiciones similares para formar gránulos solubles en agua (SG).

Los polvos humectables (WP) se pueden preparar mediante la mezcla de un compuesto de la fórmula (I) con uno o más portadores o diluyentes sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferentemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión a fin de facilitar la dispersión
10 en líquidos. La mezcla luego se muele en un polvo fino. También se pueden granular composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (WG).

Los gránulos (GR) se pueden formar tanto mediante la granulación de una mezcla de un compuesto de la fórmula (I) y uno o más diluyentes o portadores
15 sólidos en polvo, como a partir de gránulos vacíos preformados mediante la absorción de un compuesto de la fórmula (I) (o una solución del mismo, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcilla atapulgita, tierra de fuller, kieselguhr, tierras de diatomeas o mazorcas de maíz molidas) o mediante la absorción de un compuesto de la fórmula (I) (o una
20 solución del mismo, en un agente adecuado) sobre un material de núcleo duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y el secado en caso de ser necesario. Los agentes que se utilizan generalmente para ayudar a la absorción o adsorción incluye solventes (tales como solventes de petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes de
25 adherencia (tales como polivinil acetatos, polivinil alcoholes, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También se pueden incluir uno o más de otros aditivos en gránulos (por ejemplo, un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

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

Los concentrados emulsionables (EC) o las emulsiones de aceite en agua (EW) se pueden preparar mediante la disolución de un compuesto de la fórmula (I) en un solvente orgánico (opcionalmente que incluye uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes).

10 Los solventes orgánicos adecuados para usar en los EC incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una marca registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol furfuril o butanol), *N*-alquilpirrolidonas (tales
15 como *N*-metilpirrolidona o *N*-octilpirrolidona), dimetilo amidas de ácidos grasos (tales como dimetiloamida de ácidos grasos C₈-C₁₀) e hidrocarburos clorinados. Un producto EC puede emulsionar de manera espontánea al agregar al agua para producir una emulsión con estabilidad suficiente como para permitir la aplicación en spray a través del equipamiento apropiado. La preparación de un EW incluye
20 obtener un compuesto de la fórmula (I) tanto como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, se puede fundir a una temperatura razonable, típicamente debajo de 70°C) como en solución (mediante su disolución en un solvente apropiado) y luego emulsionar el líquido o solución resultante en agua que contiene uno o más SFA, con una gran agitación, a fin de producir una emulsión.

25 Los solventes adecuados para usar en los EW incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorinados (tales como clorobencenos), solventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros solventes orgánicos apropiados que tienen una baja solubilidad en agua.

Las microemulsiones (ME) se pueden preparar mediante la mezcla de agua con una mezcla de uno o más solventes con uno o más SFA, a fin de producir de manera espontánea una formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto de la fórmula (I) se encuentra presente inicialmente tanto en agua como en la mezcla de solvente/SFA. Los solventes adecuados para usar en las ME incluyen a aquellos descritos aquí con anterioridad para usar en los EC o en los EW. Una ME puede ser tanto un sistema de aceite en agua como de agua en aceite (qué sistema se encuentra presente se puede determinar mediante medidas de conductividad) y puede ser adecuado para mezclar pesticidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para dilución en agua, tanto que permanezca como una microemulsión como formando una emulsión convencional aceite en agua.

Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de la fórmula (I). Los SC se pueden preparar triturando en bolas o perlas el compuesto sólido de la fórmula (I) en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agentes dispersantes para producir una suspensión de partículas finas del compuesto. Se pueden incluir uno o más agentes humectantes en la composición y un agente de suspensión a fin de reducir la proporción en la cual las partículas se establecen. De manera alternativa, un compuesto de la fórmula (I) se puede triturar en seco y agregarse al agua, que contenga agentes descritos aquí con anterioridad, para producir el producto final deseado.

Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de la fórmula (I) y un propulsor adecuado (por ejemplo, *n*-butano). Un compuesto de la fórmula (I) también se puede disolver o dispersar en un medio adecuado (por ejemplo, agua o un líquido miscible en agua, tal como *n*-propanol) a fin de proporcionar composiciones para usar en bombas de rociado no-presurizadas, accionadas a mano.

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

Las suspensiones en cápsulas (CS) se pueden preparar de un modo similar a la preparación de las formulaciones EW pero con un paso adicional de polimerización de manera tal que se obtenga una dispersión acuosa de pequeñas gotas de aceite, en donde cada pequeña gota de aceite se encapsula por medio de una cubierta polimérica y contiene un compuesto de la fórmula (I) y, opcionalmente, un portador o diluyente del mismo. La cubierta polimérica se puede producir tanto por una reacción de policondensación de interfaz como por un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar la liberación controlada del compuesto de la fórmula (I) y se pueden usar para el tratamiento de semilla. Un compuesto de la fórmula (I) también se puede formular en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta y controlada del compuesto.

Una composición puede incluir uno o más aditivos para mejorar el rendimiento biológico de la composición (por ejemplo, mediante la mejora de la humectación, retención o distribución en superficies; resistencia a la lluvia en superficies tratadas o captación o movilidad de un compuesto de la fórmula (I)). Dichos aditivos incluyen agentes tensioactivos, aditivos en spray en base a aceites; por ejemplo, ciertos aceites minerales o aceites de plantas naturales (tales como aceite de soja y aceite de colza) y mezclas de estos con otros adyuvantes bio-potenciadores (ingredientes que pueden asistir o modificar la acción de un compuesto de la fórmula (I)).

Un compuesto de la fórmula (I) también se puede formular para usar como un tratamiento de semilla; por ejemplo, como una composición en polvo, incluyendo un polvo para el tratamiento de semilla seco (DS), un polvo soluble en agua (SS) o un polvo dispersable en agua para el tratamiento en suspensión (WS)

o como una composición líquida, incluyendo un concentrado dispersable (FS), una solución (LS) o una suspensión en cápsula (CS). Las preparaciones de las composiciones DS, SS, WS, FS y LS son muy similares a aquellas de, respectivamente, las composiciones de DP, SP, WP, SC y DC que se describieron con anterioridad. Las composiciones para tratar semillas pueden incluir un agente para asistir a la adhesión de la composición a la semilla (por ejemplo un aceite mineral o una barrera formadora de película).

Los agentes humectantes, agentes dispersantes y agentes emulsionantes pueden ser SFA de superficie del tipo catiónico, aniónico, anfotérico o no-iónico.

10 Los SFA adecuados del tipo catiónico incluyen compuestos de amonio cuaternario (por ejemplo bromuro de cetil trimetil amonio), imidazolinas y sales de amina.

Los SFA aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo, 15 lauril sulfato de sodio), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo, dodecylbencenosulfonato de sodio, dodecylbencenosulfonato de calcio, butilnaftalen sulfonato y mezclas de di-isopropil- y tri-isopropil-naftalen sulfonatos de sodio), éter sulfatos, alcohol-éter sulfatos (por ejemplo laureth-3-sulfato de sodio), éter carboxilatos (por ejemplo laureth-3-carboxilato de sodio), 20 fosfato ésteres (productos de la reacción entre uno o más alcoholes grasos y ácido fosfórico (predominantemente mono-ésteres) o pentóxido de fósforo (predominantemente di-ésteres), por ejemplo la reacción entre lauril alcohol y ácido tetrafosfórico; adicionalmente estos productos se pueden etoxilar), sulfosuccinamatos, parafina u olefin sulfonatos, tauratos y lignosulfonatos.

25 Los SFA adecuados del tipo anfotérico incluyen betaínas, propionatos y glicinatos.

Los SFA adecuados del tipo no-iónico incluye productos de condensación de óxidos de alquileo, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de

butileno o mezclas de los mismos, con alcoholes grasos (tales como oleil alcohol o cetil alcohol) o con alquilfenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; polímeros de bloque (que comprenden óxido de etileno y óxido de propileno); alcanolamidas, ésteres simples (por ejemplo, politilen gliol ésteres de ácido graso); óxidos de amina (por ejemplo, óxido de lauril dimetil amina) y lecitinas.

Los agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrofílicos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa de sodio) y arcillas expansivas (tales como bentonita o atapulgita).

Un compuesto de la fórmula (I) se puede aplicar mediante cualquiera de los medios conocidos de aplicación de compuestos pesticidas. Por ejemplo, se puede aplicar, formulado o sin formular, a las plagas o a un lugar de las plagas (tal como un hábitat de las plagas o una planta en crecimiento propensa a infestación por parte de las plagas) o a cualquier parte de la planta, incluyendo el follaje, los tallos, las ramificaciones o las raíces, a la semilla antes de ser plantada o a otro medio en el cual las plantas se encuentran creciendo o van a ser plantadas (tal como la tierra que rodea las raíces, la tierra en general, el agua de arrozal o los sistemas de cultivo hidropónico) de manera directa, o se puede rociar, aplicar polvo, aplicar mediante inmersión, aplicar mediante una crema o formulación en pasta, aplicar como un vapor o aplicar a través de distribución o incorporación de una composición (tal como una composición granular o una composición envasada en una bolsa soluble en agua) en la tierra o en un entorno acuoso.

Un compuesto de la fórmula (I) también se puede inyectar dentro de las plantas o rociarse sobre la vegetación utilizando técnicas de rociado electrodinámico u otros métodos de volumen bajo, o bien aplicarse por tierra o sistemas de irrigación aéreos.

Las composiciones para usar como preparaciones acuosas (soluciones o dispersiones acuosas) se suministran generalmente en forma de un concentrado que contiene una alta proporción del ingrediente activo, siendo agregado el concentrado al agua antes de usar. Estos concentrados, que pueden incluir DC, SC, EC, EW, ME, SG, SP, WP, WG y CS, son con frecuencia requeridos para resistir el almacenamiento por períodos prolongados y, después de dicho almacenamiento, ser capaces de agregar al agua para formar preparaciones acuosas que permanecen homogéneas durante un tiempo suficiente para posibilitar que sean aplicados mediante equipamiento de rociado convencional.

10 Dichas preparaciones acuosas pueden contener cantidades variadas de un compuesto de la fórmula (I) (por ejemplo 0,0001 a 10%, en peso) en base al propósito para el cual van a ser utilizadas.

Un compuesto de la fórmula (I) se puede usar en mezclas con fertilizantes (por ejemplo, fertilizantes que contienen nitrógeno, potasio o fósforo). Los tipos de formulaciones adecuadas incluyen gránulos de fertilizante. Las mezclas contienen preferentemente hasta un 25% en peso del compuesto de la fórmula (I).

15

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

Las composiciones de esta invención pueden contener otros compuestos que tienen actividad biológica, como por ejemplo micronutrientes o compuestos que poseen actividad fungicida o reguladores de crecimiento de plantas, actividad herbicida, insecticida, nematocida o acaricida.

20

El compuesto de la fórmula (I) puede ser el único ingrediente activo de la composición o se puede mezclar con uno o más ingredientes activos adicionales tales como un pesticida, fungicida, sinergista, herbicida o regulador del crecimiento de plantas de resultar apropiado. Un ingrediente activo adicional puede: proveer una composición que tiene un espectro más amplio de actividad o persistencia aumentada en un lugar; coordinar la actividad o complementar la actividad (por

25

ejemplo mediante el aumento de la velocidad de efecto o superar la repelencia) del compuesto de la fórmula (I) o ayudar a superar o prevenir el desarrollo de resistencia a componentes individuales. El ingrediente activo adicional particular dependerá de la utilidad que se pretende de la composición. Los ejemplos de
5 pesticidas adecuados incluyen los siguientes:

- a) Piretroides; tales como permetrina, cipermetrina, fenvalerato, esfenvalerato, deltametrina, cihalotrina (en particular lambda-cihalotrina), bifentrina, fenpropatrina, ciflutrina, teflutrina, piretroides seguros para los peces (por ejemplo etofenprox), piretrina natural, tetrametrina, S-bioaletrina, fenflutrina, praletrina o 5-bencil-3-furilmetilo-(E)-(1R,3S)-2,2-dimetilo-3-(2-oxotiolan-3-ilidenometilo)ciclopropano carboxilato;
10 b) Organofosfatos, tales como profenofos, sulprofos, acefato, metilo paration, azinfos-metilo, demeton-s-metilo, heptenofos, tiometon, fenamifos, monocrotofos, profenofos, triazofos, metamidofos, dimetoato, fosfamidon, malation, clorpirifos,
15 fosalona, terbufos, fensulfotion, fonofos, forato, foxim, pirimifos-metilo, pirimifos-etilo, fenitrothion, fostiazato o diazinon;
- c) Carbamatos (incluyendo aril carbamatos), tales como pirimicarb, triazamato, cloetocarb, carbofuran, furatiocarb, etiofencarb, aldicarb, tiofurox, carbosulfan, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, metomil o oxamil;
- 20 d) Benzoil ureas, tales como diflubenzuron, triflumuron, hexaflumuron, flufenoxuron o clorfluazuron;
- e) Compuestos de estaño orgánico, tales como cihexatin, óxido de fenbutatin o azociclotin;
- f) Pirazoles, tales como tebufenpirad y fenpiroximato;
- 25 g) Macrólidos, tales como avermectinas o milbemicinas, por ejemplo abamectin, benzoato de emamectin, ivermectin, milbemicin, spinosad, azadiractin o spinetoram;
- h) Hormonas o feromonas;

- i) Compuestos organoclorados, tales como endosulfan (en particular alfa-endosulfan), hexacloruro de benceno, DDT, clordane o dieldrin;
- j) Amidinas, tales como clordimeform o amitraz;
- k) Agentes para fumigar, tales como cloropicrin, dicloropropano, bromuro de metilo
5 o metam;
- l) Compuestos neonicotinoides, tales como imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid, nitenpiram, dinotefuran, sulfoxaflor, tiametoxam, clothanidin, nitiazin o flonicamid;
- m) Diacilhidrazinas, tales como tebufenozida, cromafenozida o metoxifenozida;
- n) Difenil éteres, tales como diofenolan o piriproxifen;
- 10 o) Indoxacarb;
- p) Clorfenapir;
- q) Pimetrozina;
- r) Spirotetramat, spiroticlofen o spiromesifen;
- s) Diamidas, tales como flubendiamida, clorantraniliprol o ciantraniliprol;
- 15 t) Sulfoxaflor; o
- u) Metaflumizona.

Además de las principales clases químicas de pesticidas enumeradas anteriormente, se pueden emplear en la composición otros pesticidas que tengan objetivos particulares, en caso de ser necesario para la utilidad pretendida de la
20 composición. Por ejemplo, se pueden emplear insecticidas selectivos para cultivos particulares, tales como insecticidas específicos de barrenador del brote (tal como cartap) o insecticidas específicos de insectos saltarines (tal como buprofezin) para usar en arroz. De manera alternativa, también se pueden incluir en las composiciones insecticidas o acaricidas específicos para especies de
25 insectos/etapas particulares (por ejemplo acaricida ovo-larvicidas, tales como, clofentezin, flubenzimin, hexitiazox o tetradifon; acaricida motilicidas, tales como dicofol o propargita; acaricidas, tales como bromopropilato o clorobenzilato; o

reguladores del crecimiento, tales como hidrametilonon, ciromazina, metopreno, clorfluazuron o diflubenzuron).

Los ejemplos de compuestos funguicidas que se pueden incluir en la composición de la invención son (E)-N-metilo-2-[2-(2,5-
 5 dimetilofenoximetilo)fenil]-2-metoxi-iminoacetamida (SSF-129), 4-bromo-2-ciano-N,N-dimetilo-6-trifluormetilobencimidazol-1-sulfonamida, α -[N-(3-cloro-2,6-xilil)-2-metoxiacetamido]- γ -butirolactona, 4-cloro-2-ciano-N,N-dimetilo-5-p-tolilimidazol-1-sulfonamida (IKF-916, ciamidazosulfamid),
 3-5-dicloro-N-(3-cloro-1-etilo-1-metilo-2-oxopropil)-4-metilbenzamida (RH-
 10 7281, zoxamida), N-allyl-4,5-dimetilo-2-trimetilsililtiofeno-3-carboxamida (MON65500), N-(1-ciano-1,2-dimetilopropil)-2-(2,4-diclorofenoxi)propionamida (AC382042), N-(2-metoxi-5-piridil)-ciclopropano carboxamida, acibenzolar (CGA245704), alanicarb, aldimorf, anilazina, azaconazol, azoxistrobin, benalaxil, benomil, biloxazol, bitertanol, blasticidin S, bromuconazol, bupirimato, captafol,
 15 captan, carbendazim, carbendazim clorhidrato, carboxin, carpropamid, carvona, CGA41396, CGA41397, cinometionato, clorotalonil, clorozolinato, clozilacon, compuestos que contienen cobre, tales como oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre y mezcla Bordeaux, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, debacarb, di-2-piridil disulfuro 1,1'-dióxido, diclofluanid,
 20 diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat, diflumetorim, O,O-di-iso-propil-S-bencil tiofosfato, dimefluazol, dimetconazol, dimetomorf, dimetirimol, diniconazol, dinocap, ditianon, cloruro de dodecil dimetil amonio, dodemorf, dodina, doguadina, edifenfos, epoxiconazol, etirimol, etil-(Z)-N-bencil-N([metil(metil-tioetilidenaminooxycarbonil)amino]tio)- β -alaninato, etridiazol,
 25 famoxadona, fenamidona (RPA407213), fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid (KBR2738), fenciclonil, fenpropidin, fenpropimorf, fentin acetato, fentin hidróxido, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluorimida, fluquinconazol, flusilazol, flutolanil, flutriafol, folpet, fuberidazol, furalaxil,

furametpir, guazatina, hexaconazol, hidroxiisoxazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, iminoctadina, iminoctadina triacetato, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb (SZX0722), isopropanil butil carbamato, isoprotiolano, kasugamicin, kresoxim-metilo, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, 5 maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepronil, metalaxil, metconazol, metiram, metiram-zinc, metominostrobin, miclobutanil, neoasozin, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropil, nuarimol, ofurace, compuestos de organomercurio, oxadixil, oxasulfuron, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxin, pefurazoato, penconazol, pencicuron, óxido de fenazin, fosetil-Al, ácidos de fósforo, ftalide, 10 picoxistrobin (ZA1963), polioxin D, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, ácido propiónico, pirazofos, pirifenox, pirimetanil, piroquilon, piroxifur, pirrolnitrin, compuestos de amonio cuaternarios, quinometionato, quinoxifen, quintozeno, sipconazol (F-155), pentaclorofenato de sodio, spiroxamina, streptomycin, azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnazeno, 15 tetraconazol, tiabendazol, tifulamid, 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, tiofanato-metilo, tiram, timibenconazol, tolclofos-metilo, tolilfluand, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazoxide, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobin (CGA279202), triforina, triflumizol, triticonazol, validamicin A, vapam, vinclozolin, zineb y ziram.

Los compuestos de la fórmula (I) se pueden mezclar con tierra, turba u otro 20 medio de enraizamiento para proteger a las plantas contra enfermedades fúngicas presentes en las semillas, en la tierra o en las hojas.

Los ejemplos de sinergistas adecuados para usar en las composiciones incluyen butóxido de piperonilo, sesamex, safroxan y dodecil imidazol.

Los herbicidas adecuados y reguladores del crecimiento de las plantas para 25 incluir en las composiciones dependerán del objetivo pretendido y el efecto que se requiere.

Un ejemplo de un herbicida selectivo de arroz que se puede incluir es propanil. Un ejemplo de un regulador del crecimiento de plantas para usar en algodón es PIX™.

Algunas mezclas pueden incluir ingredientes activos que poseen
5 propiedades físicas, químicas o biológicas significativamente diferentes, de manera tal que no son fácilmente propicias al mismo tipo de formulación convencional. En estas circunstancias se pueden preparar otros tipos de formulación. Por ejemplo, cuando un ingrediente activo es un sólido insoluble en agua y el otro un líquido insoluble en agua, puede sin embargo ser posible
10 dispersar cada ingrediente activo en la misma fase acuosa continua mediante la dispersión del ingrediente activo sólido como una suspensión (usando una preparación análoga a la de un SC), pero dispersando el ingrediente activo líquido como una emulsión (usando una preparación análoga a la de un EW). La composición resultante es una formulación de suspoemulsión (SE, por sus siglas
15 en inglés).

Ejemplos de preparación

Las siguientes abreviaciones se utilizaron en esta sección: s = singlete; bs =
singlete ancho; d = doblete; dd = doble dobléte; dt = doble triplete; t = triplete, tt =
20 triple triplete; q = quarteto; sept = septeto; m = multiplete; Me = metilo; Et = etilo; Pr
= propil; Bu = butilo; M.p. = punto de fusión; RT = tiempo de retención, $[M+H]^+$ =
masa molecular del catión molecular; $[M-H]^-$ = masa molecular del anión
molecular.

25 Los siguientes métodos de LC-MS se utilizaron para caracterizar los compuestos:

Método 1

MS	Espectrómetro de Masa ZQ de Waters (espectrómetro de masa único cuadrupolo), método de ionización: electrospray, polaridad: ionización positiva, capilaridad (kV) 3,00, cono (V) 30,00, temperatura fuente (°C) 100, temperatura de desolvatación (°C) 250, flujo de gas del cono (L/Hr) 50, flujo de gas de desolvatación (L/Hr) 400, rango de masas: 150 a 1000 Da.			
LC	HP 1100 HPLC de Agilent: desgasificador de solvente, bomba cuaternaria, compartimiento de columna climatizado y detector de haz de diodos. Columna: Phenomenex Gemini C18; tamaño de partícula 3 µm, 110 Angstrom, 30 x 3 mm, temperatura (°C) 60, rango de longitud de onda DAD (nm): 200 a 500, gradiente de solvente: A = agua + 0,05% ácido fórmico, B= acetonitrilo / metanol (4:1, v/v) + 0,04% ácido fórmico.			
	Tiempo (min.)	A%	B%	Flujo (ml/min.)
	0,00	95,0	5,0	1,700
	2,00	0,0	100,0	1,700
	2,80	0,0	100,0	1,700
	2,90	95,0	5,0	1,700
	3,10	95,0	5,0	1,700

5 Método 2

MS	Espectrómetro de Masa ZQ de Waters (espectrómetro de masa único cuadrupolo), método de ionización: electrospray, polaridad: ionización positiva o negativa, capilaridad (kV) 3;10, cono (V) 30,00, temperatura fuente (°C) 100, temperatura de desolvatación (°C) 250, flujo de gas de cono (L/Hr) 50, flujo de gas de desolvatación (L/Hr) 400, rango de masas: 150 a 1000 Da.			
LC	HP 1100 HPLC de Agilent: desgasificador de solventes, bomba binaria, compartimiento de columna climatizado y detector de haz de diodos. Columna: Phenomenex Gemini C18, tamaño de partícula 3 µm, 110 Angstrom, 30 x 3 mm, temperatura (°C) 60, rango de longitud de onda DAD (nm): 200 a 500, gradiente de solvente: A = agua + 0,05% ácido fórmico, B= acetonitrilo / metanol (4:1, v/v) + 0,04% ácido fórmico.			
	Tiempo (min.)	A%	B%	Flujo (ml/min.)
	0,00	95,0	5,0	1,700
	2,00	0,0	100,0	1,700
	2,80	0,0	100,0	1,700
	2,90	95,0	5,0	1,700
	3,10	95,0	5,0	1,700

Método 3

MS	Espectrómetro de Masa ZQ de Waters (espectrómetro de masa único cuadrupolo), Parámetro de Instrumento: método de ionización: Electrospray, Polaridad: iones positivos Capilaridad (kV) 3,00, Cono (V) 30,00, Extractor (V) 2.00, Temperatura Fuente (°C) 100, Temperatura de Desolvatación (°C) 250, Flujo de Gas de Cono (L/Hr) 50, Flujo de Gas de Desolvatación (L/Hr) 400, rango de masas: 150 a 1000 Da																										
LC	HP 1100 HPLC de Agilent: desgasificador de solventes, bomba cuaternaria (ZCQ) / bomba binaria (ZDQ), compartimiento de columna climatizado y detector de haz de diodos. Columna: Phenomenex Gemini C18, tamaño de partícula 3 µm, 110 Angström, 30 x 3 mm, Temp: 60 °C, rango de longitud de onda DAD (nm): 200 a 500, Gradiente de Solvente :A = agua + 0,05 % HCOOH, B= Acetonitril/Metanol (4:1, v:v) + 0,04 % HCOOH <table> <tr> <th>Tiempo (min.)</th><th>A%</th><th>B%</th><th>Flujo (ml/min.)</th></tr> <tr> <td>0,00</td><td>95,0</td><td>5,0</td><td>1,700</td></tr> <tr> <td>2,00</td><td>0,0</td><td>100,0</td><td>1,700</td></tr> <tr> <td>2,80</td><td>0,0</td><td>100,0</td><td>1,700</td></tr> <tr> <td>2,90</td><td>95,0</td><td>5,0</td><td>1,700</td></tr> <tr> <td>3,00</td><td>95,0</td><td>5,0</td><td>1,700</td></tr> </table>			Tiempo (min.)	A%	B%	Flujo (ml/min.)	0,00	95,0	5,0	1,700	2,00	0,0	100,0	1,700	2,80	0,0	100,0	1,700	2,90	95,0	5,0	1,700	3,00	95,0	5,0	1,700
Tiempo (min.)	A%	B%	Flujo (ml/min.)																								
0,00	95,0	5,0	1,700																								
2,00	0,0	100,0	1,700																								
2,80	0,0	100,0	1,700																								
2,90	95,0	5,0	1,700																								
3,00	95,0	5,0	1,700																								

Método 4

5

MS	Espectrómetro de Masa ZMD de Micromass (espectrómetro de masa único cuadrupolo), método de ionización : electrospray, polaridad: ionización positiva, capilaridad (kV) 3,80, cono (V) 30,00, temperatura fuente (°C) 80, temperatura de desolvatación (°C) 200, flujo de gas de desolvatación (L/Hr) 600, rango de masa : 150 a 1000 Da.																										
LC	HP 1100 HPLC de Agilent: desgasificador de solvente, bomba binaria, compartimiento de columna calentada y detector de longitud de onda. Columna: Phenomenex Gemini C18, tamaño de partícula 3 µm, 110 Angstrom, 30 x 3 mm, temperatura (°C) 60, gradiente de solvente : A = agua + 0,05% ácido fórmico, B= acetónitrilo / metanol (4:1, v/v) + 0,04% ácido fórmico. <table> <tr> <th>Tiempo (min.)</th><th>A%</th><th>B%</th><th>Flujo (ml/min.)</th></tr> <tr> <td>0,00</td><td>95,0</td><td>5,0</td><td>1,700</td></tr> <tr> <td>2,00</td><td>0,0</td><td>100,0</td><td>1,700</td></tr> <tr> <td>2,80</td><td>0,0</td><td>100,0</td><td>1,700</td></tr> <tr> <td>2,90</td><td>95,0</td><td>5,0</td><td>1,700</td></tr> <tr> <td>3,10</td><td>95,0</td><td>5,0</td><td>1,700</td></tr> </table>			Tiempo (min.)	A%	B%	Flujo (ml/min.)	0,00	95,0	5,0	1,700	2,00	0,0	100,0	1,700	2,80	0,0	100,0	1,700	2,90	95,0	5,0	1,700	3,10	95,0	5,0	1,700
Tiempo (min.)	A%	B%	Flujo (ml/min.)																								
0,00	95,0	5,0	1,700																								
2,00	0,0	100,0	1,700																								
2,80	0,0	100,0	1,700																								
2,90	95,0	5,0	1,700																								
3,10	95,0	5,0	1,700																								

Método 5

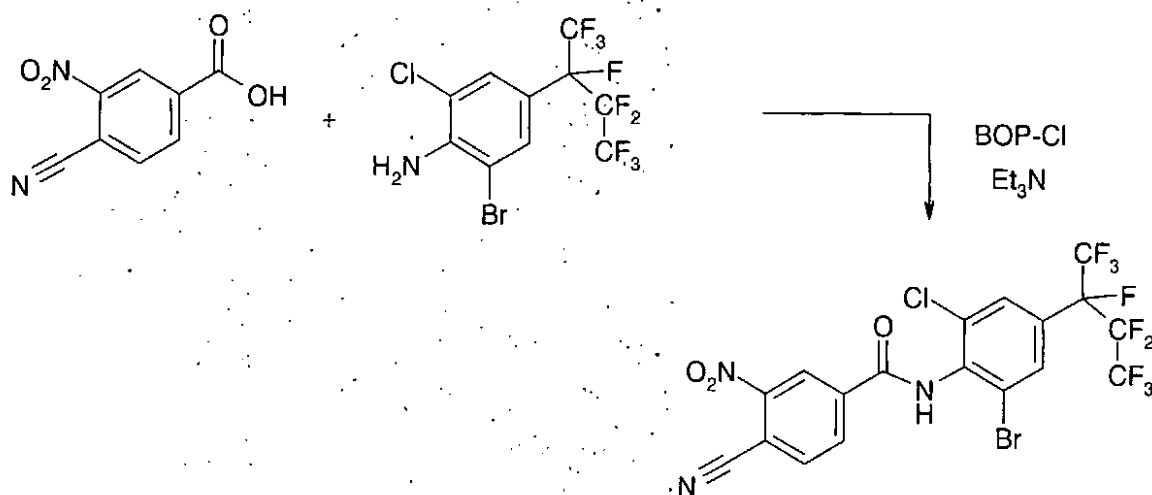
MS	Espectrómetro de Masa ZQ de Waters (espectrómetro de masa único cuadrupolo) Parámetro de Instrumento : método de ionización: Electrospray , Polaridad: iones positivos (o negativos) , Capilaridad (kV) 3,00, Cono (V) 30,00 (AIDA: 45V), Extractor (V) 2,00, Temperatura Fuente (°C) 100, Temperatura de Desolvatación (°C) 250, Flujo de Gas de Cono (L/Hr) 50; Flujo de Gas de Desolvatación (L/Hr) 400, rango de masa: 100 a 900 Da			
LC	HP 1100 HPLC de Agilent: desgasificador de solvente, bomba cuaternaria (ZCQ) / bomba binaria (ZDQ), compartimiento de columna climatizado y detector de haz de diodos. Columna: Phenomenex Gemini C18, tamaño de partícula 3 µm , 110 Angström, 30 x 3 mm, Temp: 60 °C, rango de longitud de onda DAD (nm): 200 a 500, Gradiente de Solvente: A = agua + 0,05 % HCOOH, B= Acetonitril/Metanol (4:1, v:v) + 0,04 % HCOOH			
	Tiempo (min.)	A%	B%	Flujo (ml/min.)
	0,00	95,0	5,0	1,700
	2,00	0,0	100,0	1,700
	2,80	0,0	100,0	1,700
	2,90	95,0	5,0	1,700
	3,00	95,0	5,0	1,700

5 Método D

MS	Espectrómetro de Masa ZQ de Waters (espectrómetro de masa único cuadrupolo), método de ionización : electrospray, polaridad: ionización positiva, capilaridad (kV) 3,00, cono (V) 30,00, temperatura fuente (°C) 150, temperatura de desolvatación (°C) 350, flujo de gas de cono (L/Hr) 50, flujo de gas de desolvatación (L/Hr) 400, rango de masa : 150 a 1000 Da.			
LC	HP 1100 HPLC de Agilent: desgasificador de solvente, bomba cuaternaria, compartimiento de columna climatizado y detector de haz de diodos. Columna: Phenomenex Gemini C18, tamaño de partícula 3 µm , 110 Angstrom, 30 x 3 mm, temperatura (°C) 60, rango de longitud de onda DAD (nm): 200 a 500, gradiente de solvente : A = agua + 0,05% ácido fórmico, B= acetonitrilo / metanol (4:1, v/v) + 0,04% ácido fórmico.			
	Tiempo (min.)	A%	B%	Flujo (ml/min.)
	0,00	95,0	5,0	1,700
	2,00	0,0	100,0	1,700
	2,80	0,0	100,0	1,700
	2,90	95,0	5,0	1,700
	3,10	95,0	5,0	1,700

1. Preparación de intermediarios

Ejemplo 1.1: *N*-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-fenil]-4-ciano-3-nitrobenzamida



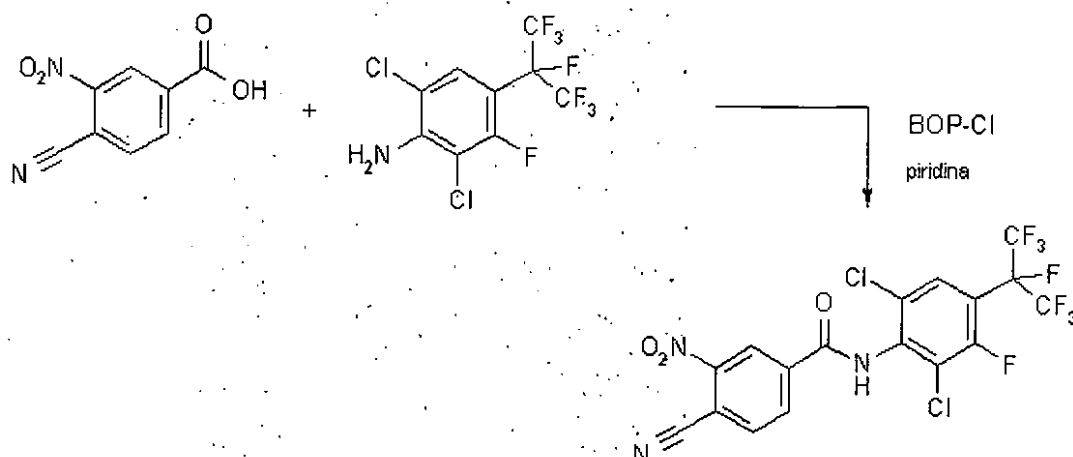
5

A una suspensión de 2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilo-propil)fenilamina (Ejemplo 3,3) (70 g, 165 mmol) en 1,2-dicloroetano (660 ml) se agregó trietilamina (50,09 g, 495 mmol), seguido de ácido 4-ciano-3-nitrobenzoico (realizado como en WO 2008/074427) (63,4 g, 330 mmol) y cloruro de bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico ("BOP-Cl") (84 g, 330 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 90°C durante 6 horas. La reacción se templó mediante el agregado de ácido clorhídrico acuoso (1M) (500 ml) y las fases fueron separadas. La fase orgánica se lavó con bicarbonato de sodio acuoso saturado y salmuera. La fase acuosa se extrajo dos veces con 1,2-dicloroetano. Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 7:3) a fin de proporcionar *N*-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-4-ciano-3-nitrobenzamida (89 g, rendimiento 90%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,89 (s, 1H), 8,40 (d, 1H), 8,12 (d, 1H), 7,88 (m, 2H), 7,72 (s, 1H).

15

20

Ejemplo 1.2: 4-ciano-N-[2,6-dicloro-3-flúor-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetilo-etilo)fenil]-3-nitrobenzamida



5 A una solución de 2,6-dicloro-3-flúor-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiloetilo)-fenilamina (Ejemplo 3,2) (3,48 g, 10 mmol) y ácido 4-ciano-3-nitrobenzoico (realizado como en WO 2008/074427) (3,84 g, 20 mmol) en diclorometano (40 ml) se agregó piridina (4,17 ml, 30 mmol) y cloruro de bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico ("BOP-Cl") (5,09 g, 20 mmol). La mezcla de reacción

10 se calentó hasta reflujo durante 6 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se templó mediante el agregado de ácido clorhídrico acuoso (1N) (50 ml). Luego, se extrajo la mezcla tres veces con diclorometano. Los extractos orgánicos combinados se lavaron con bicarbonato acuoso saturado, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó

15 mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 7:3) a fin de proporcionar 4-ciano-N-[2,6-dicloro-3-flúor-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiloetilo)fenilo]-3-nitrobenzamida (4,76 g, rendimiento 91%). LC-MS (Método 2): RT = 2,08, [M-H]⁻ = 520.

De modo similar, 4-ciano-N-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetil-propil)fenil]-2,3-difluorbenzamida se realizó a partir de 2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenilamina (Ejemplo 3.2) y ácido 4-

20

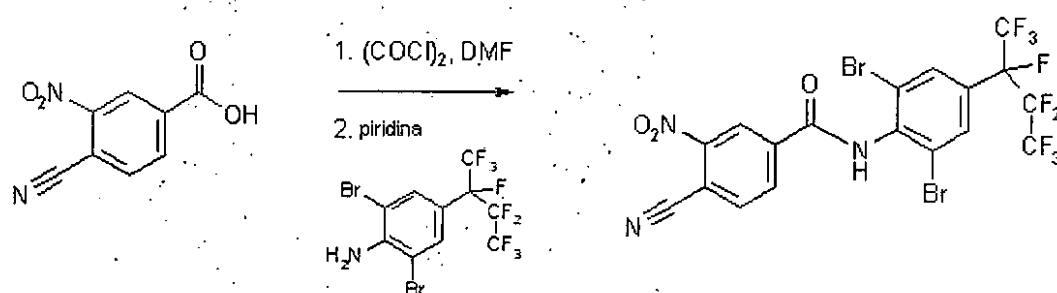
ciano-2,3-difluor-benzoico (realizado como en WO 2008/074427). LC-MS (Método 2): RT = 2,11, $[M-H]^-$ = 543.

De modo similar, 4-ciano-N-[2-etilo-6-metilo-4-(2,2,3,3,3-pentafluor-1-hidroxi-1-trifluormetilpropil)fenil]-3-nitrobenzamida se realizó a partir de 2-(4-amino-3-etilo-5-metilfenil)-1,1,1,3,3,4,4,4-octafluorbutan-2-ol (Ejemplo 3.5) y ácido 4-ciano-3-nitro-benzoico (realizado como en WO 2008/074427). ^1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): 8,85 (s, 1H), 8,37 (dd, 1H), 8,09 (d, 1H), 7,78 (s, 1H), 7,52 (s, 2H), 3,82 (bs, 1H), 2,64 (q, 2H), 2,30 (s, 3H), 1,20 (t, 3H).

De modo similar, se realizó éster del ácido benzoico 1-[3-bromo-5-cloro-4-(4-ciano-3-nitrobenzoilamino)-fenil]-2,2,2-trifluor-1-trifluormetiletilo a partir de éster del ácido 1-(4-amino-3-bromo-5-clorofenil)-2,2,2-trifluor-1-trifluormetiletilo (Ejemplo 3,8) y ácido 4-ciano-3-nitrobenzoico (realizado como en WO 2008/074427). ^1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): 8,85 (s, 1H), 8,37 (d, 1H), 8,12 (m, 3H), 7,78-7,65 (m, 3H), 7,57 (m, 3H).

De modo similar, se realizó N-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)-fenil]-4-ciano-3-nitrobenzamida a partir de 2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)fenilamina (Ejemplo 3,3) y ácido 4-ciano-3-nitrobenzoico (realizado como en WO 2008/074427). El compuesto se utilizó sin purificación extra después del procesamiento.

Ejemplo 1.3: 4-ciano-N-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-fenil]-3-nitrobenzamida



5

A una suspensión de ácido 4-ciano-3-nitrobenzoico (preparado según se describe en WO 2008/074427) (30 g, 156 mmol) en diclorometano (150 ml) se agregó cloruro de oxalilo (15,88 ml, 187 mmol) a temperatura ambiente, seguido de *N,N*-dimetilformamida ("DMF") (0,2 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y luego se calentó hasta reflujo durante 30 minutos. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, se concentró y el residuo se suspendió en tetrahidrofurano (150 ml). La solución de 2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-fenilamina (Ejemplo 3,2) (55 g, 117,3 mmol) en una mezcla de tetrahidrofurano (150 ml) y piridina (12,57 ml, 156,4 mmol) se enfrió a 0°C y se agregó la solución de cloruro de 4-ciano-3-nitrobenzoilo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Se agregó bicarbonato de sodio acuoso saturado (300 ml) y la fase orgánica se extrajo dos veces con acetato de etilo (2x 200 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 4:1) a fin de proporcionar 4-ciano-N-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-3-

20

nitrobenzamida (28 g, rendimiento 37%). LC-MS (Método 2): RT = 2,24, $[M-H]^-$ = 642.

De modo similar, 4-ciano-*N*-[2-metoxi-6-metilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluor-metilpropil)fenil]-3-nitrobenzamida se realizó a partir de 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-2-metoxi-6-metilfenilamina (Ejemplo 3.1) y ácido 4-ciano-3-nitro-benzoico (preparado según se describe en WO 2008/074427).

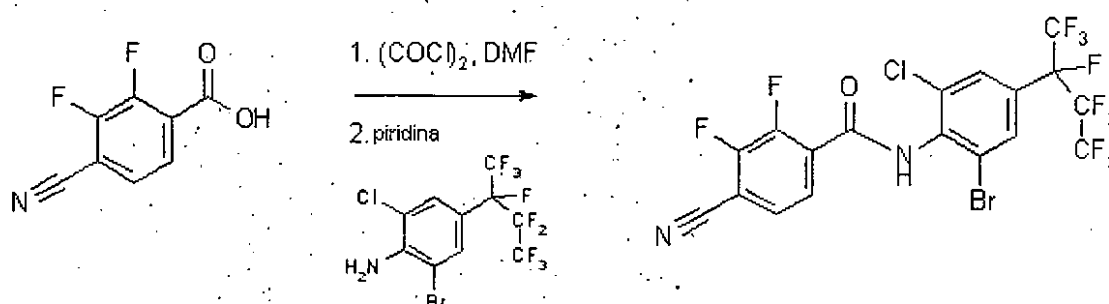
LC-MS (Método 2): RT = 2,04, $[M-H]^-$ = 528.

De modo similar, 4-ciano-*N*-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetil-propil)fenil]-3-nitrobenzamida se realizó a partir de 2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenilamina (Ejemplo 3.2) y ácido 4-ciano-3-nitrobenzoico (preparado según se describe en WO 2008/074427). LC-MS (Método 2): RT = 2,08, $[M-H]^-$ = 553.

De modo similar, 4-ciano-*N*-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)-fenil]-3-nitrobenzamida se realizó a partir de 2,6-dicloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluor-metiloetilo)fenilamina (preparado según se describe en WO 2009/030457) y ácido 4-ciano-3-nitrobenzoico (preparado según se describe en WO 2008/074427).

LC-MS (Método 3): RT = 2,06, $[M-H]^-$ = 502 ($M-H^+$).

Ejemplo 1.4: *N*-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-fenil]-4-ciano-2,3-difluorbenzamida



A una solución de ácido 4-ciano-2,3-difluorbenzoico (preparado según se describe en WO 2008/074427) (1,831 g, 10 mmol) y *N,N*-dimetilformamida

("DMF") (2 gotas) en diclorometano (100 ml) bajo una atmósfera de nitrógeno se agregó cloruro de oxalilo (1,27 ml, 15 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante una hora a temperatura ambiente y luego a 60°C durante 1,5 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se disolvió en tetrahidrofurano (75 ml). La solución se agregó por goteo a una solución de 2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)fenilamina (Ejemplo 3.3) (4,245 g, 10 mmol) en una mezcla de piridina (1,6 ml, 20 mmol) y tetrahidrofurano (25 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se vertió en bicarbonato de sodio acuoso (1M) y la mezcla se extrajo tres veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 8:2) a fin de proporcionar N-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)-fenil]-4-ciano-2,3-difluorbenzamida (4,18 g, rendimiento 71%).

LC-MS (Método 2): RT = 2,14, [M-H]⁻ = 587.

De modo similar, se realizó 4-ciano-N-(2,6-dimetilo-4-undecafluorciclohexilfenil)-3-nitro-benzamida a partir de 2,6-dimetilo-4-undecafluorciclohexilfenilamina (Ejemplo 3.1) y ácido 4-ciano-3-nitrobenzoico (preparado según se describe en WO 2008/074427).

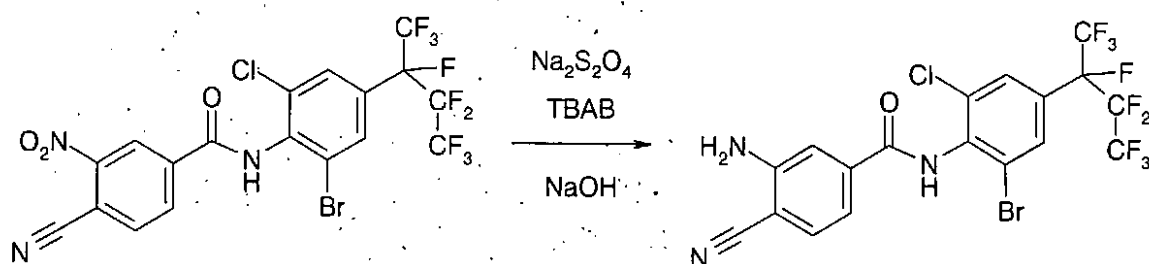
LC-MS (Método 2): RT = 2,16, [M-H]⁻ = 574.

De modo similar, se realizó 4-ciano-N-[2,6-dimetilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometil-propil)fenil]-3-nitrobenzamida a partir de 2,6-dimetil-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)fenilamina (Ejemplo 3.1) y ácido 4-ciano-3-nitrobenzoico (preparado según se describe en WO 2008/074427). LC-MS (Método 2): RT = 2,07, [M-H]⁻ = 512.

De modo similar, se realizó *N*-[2-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-6-metiltiofenil]-4-ciano-3-nitrobenzamida a partir de 2-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-6-metiltiofenilamina (Ejemplo 3.4) y
 5 ácido 4-ciano-3-nitrobenzoico (preparado según se describe en WO 2008/074427).

LC-MS (Método 2): RT = 2,12, $[M-H]^-$ = 564.

10 Ejemplo 1.5: 3-amino-*N*-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilo-propilo)fenilo]-4-cianobenzamida



A una solución de *N*-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetil-propil)fenil]-4-ciano-3-nitrobenzamida (Ejemplo 1.1) (92,7 g, 154,8
 15 mmol) en tetrahidrofurano (800 ml) se agregó hidróxido de sodio acuoso (0,1 M) (270 ml), hidrosulfito de sodio (80,9 g, 464,4 mmol) y bromuro de tetrabutilamonio ("TBAB") (4,99 g, 15,5 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 90 minutos. Las fases fueron separadas. La fase acuosa se
 20 extrajo dos veces con acetato de etilo. Los extractos orgánicos combinados se lavaron con agua, bicarbonato de sodio acuoso (10% w/v) (400 ml) y salmuera, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 5:1) a fin de proporcionar 3-amino-*N*-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenilo]-4-cianobenzamida
 25 (69 g, 78,4%

rendimiento). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,82 (s, 1H), 7,75 (s, 1H), 7,71 (s, 1H), 7,51 (m, 1H), 7,35 (s, 1H), 7,21 (m, 1H), 4,7 (s, 2H).

De modo similar, se realizó 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dicloro-3-fluor-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiloetilo)fenil]benzamida a partir de 4-ciano-*N*-[2,6-dicloro-3-fluor-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)fenil]-3-nitrobenzamida (Ejemplo 1.2).

LC-MS (Método 2): RT = 2,00, $[\text{M}-\text{H}]^- = 490$.

De modo similar, se realizó 3-amino-4-ciano-*N*-[2-etilo-6-metilo-4-(2,2,3,3,3-pentafluor-1-hidroxi-1-trifluormetilpropil)fenil]benzamida a partir de 4-ciano-*N*-[2-etilo-6-metilo-4-(2,2,3,3,3-pentafluor-1-hidroxi-1-trifluormetilpropil)fenil]-3-nitrobenzamida (Ejemplo 1.2). LC-MS (Método 2): RT = 1,87, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 498$.

De modo similar, se realizó 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]benzamida a partir de 4-ciano-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-3-nitrobenzamida (Ejemplo 1.3). LC-MS (Método 2): RT = 2,06, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 614$.

De modo similar, se realizó 3-amino-4-ciano-*N*-[2-metoxi-6-metilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]benzamida a partir de 4-ciano-*N*-[2-metoxi-6-metilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-3-nitrobenzamida (Ejemplo 1.3). LC-MS (Método 1): RT = 1,99, $[\text{M}-\text{H}]^- = 498$.

De modo similar, se realizó 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]benzamida a partir de 4-ciano-*N*-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-3-nitrobenzamida (Ejemplo 1.3). LC-MS (Método 2): RT = 2,01, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 524 / 526$.

De modo similar, 3-amino-4-ciano-*N*-(2,6-dimetilo-4-undecafluorciclohexilfenil)-benzamida se realizó a partir de 4-ciano-*N*-(2,6-dimetilo-4-undecafluorciclohexilfenil)-3-nitrobenzamida (Ejemplo 1.4). LC-MS (Método 2): RT = 2,10, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 546$.

De modo similar, se realizó 3-amino-4-ciano-*N*-[4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-2,6-dimetilfenil]benzamida a partir de 4-ciano-*N*-[2,6-dimetilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenilo]-3-nitrobenzamida (Ejemplo 1.4).

5 LC-MS (Método 2): RT = 2,00, $[M-H]^- = 482$.

De modo similar, se realizó éster del ácido benzoico 1-[4-(3-amino-4-cianobenzoilamino)-3-bromo-5-cloro-fenil]-2,2,2-trifluor-1-trifluormetiletilo a partir de éster del ácido benzoico 1-[3-bromo-5-cloro-4-(4-ciano-3-nitrobenzoilamino)fenilo]-2,2,2-trifluor-1-trifluormetiletilo (Ejemplo 1.2). ¹H RMN
10 (CDCl₃, 400 MHz): 8,12 (d, 2H), 7,72 (m, 1H), 7,68 (s, 1H), 7,51-7,59 (m, 4H), 7,32 (s, 1H), 7,20 (d, 1H), 4,64 (bs, 2H).

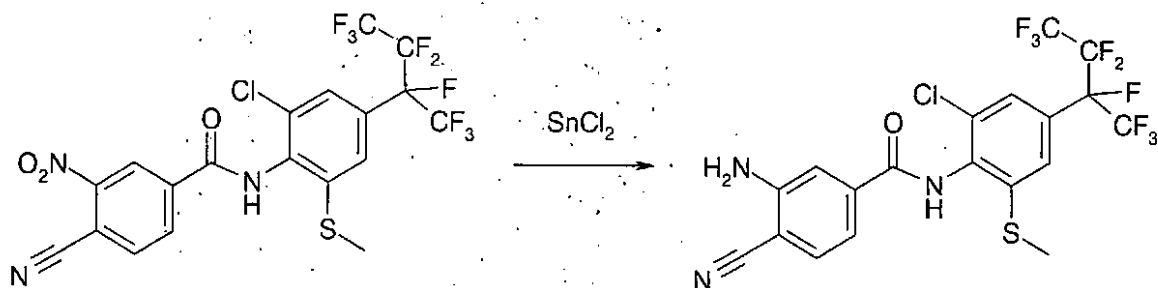
De modo similar, se realizó 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetil-etilo)fenil]benzamida a partir de 4-ciano-*N*-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)fenil]-3-nitrobenzamida (Ejemplo 1.3).

15 LC-MS (Método 3, positivo): RT = 1,98, $[M-H]^+ = 474$ (M+H+).

De modo similar, se realizó 3-amino-*N*-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetil-etilo)fenil]-4-cianobenzamida a partir de *N*-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)fenil]-4-ciano-3-nitrobenzamida (Ejemplo 1.2).

20 ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): 7,83 (s, 1H), 7,71 (s, 1H), 7,54 (m, 2H), 7,32 (s, 1H), 7,22 (d, 1H), 4,64 (bs, 2H).

Ejemplo 1.6: 3-amino-N-[2-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-6-metiltiofenilo]-4-cianobenzamida

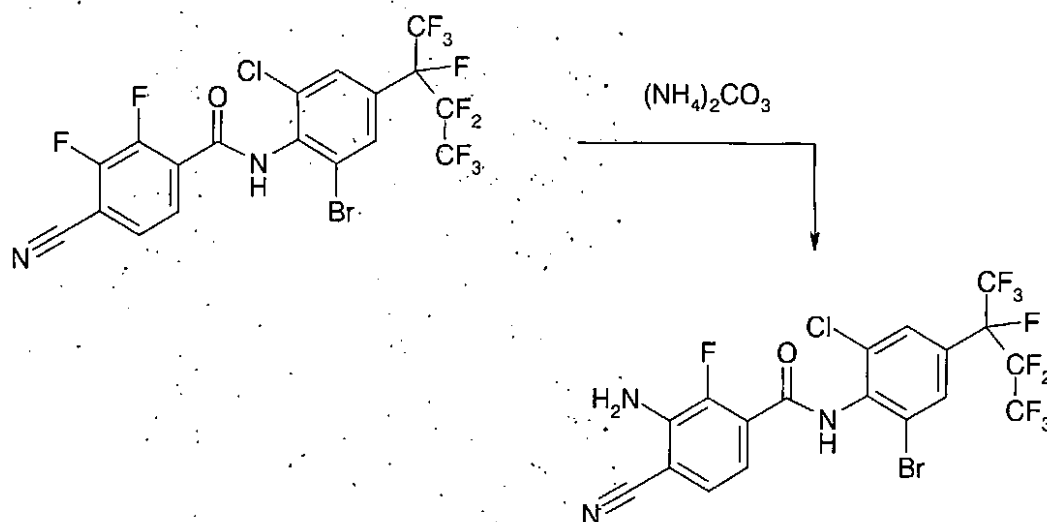


5

A una solución de N-[2-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-6-metiltiofenil]-4-ciano-3-nitrobenzamida (Ejemplo 1.4) (13,0 g, 23 mmol) en isopropanol (110 ml) se agregó cloruro de estaño (15,69 g, 82,8 mmol). La mezcla se enfrió a 0°C y ácido clorhídrico acuoso (37% w/v) (22 ml) se agregó lentamente. La mezcla se agitó a 80°C durante 1 hora. Alrededor de un tercio del volumen total de isopropanol se evaporó. Se agregó agua (100 ml) a la mezcla seguido de hidróxido de sodio acuoso (4N) para ajustar el pH de 8 a 9. La fase acuosa se extrajo tres veces con acetato de etilo (20 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / ciclohexano 1:2 a 1:1) a fin de proporcionar 3-amino-N-[2-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-6-metiltiofenil]-4-cianobenzamida (5,65g, rendimiento 45,8%). LC-MS (Método 1): RT = 2,03, [M-H]⁻ = 536.

15

Ejemplo 1.7: 3-amino-N-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetil-propil)fenil]-4-ciano-2-fluorbenzamida



5

A una solución de *N*-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetil-propil)fenil]-4-ciano-2,3-difluorbenzamida (Ejemplo 1.4) (4,08 g, 6.92 mmol) en dimetilsulfóxido (69 ml) se agregó carbonato de amonio (1,529 g, 15,92 mmol). La mezcla de reacción se calentó a 100°C durante 16 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se dividió entre agua y acetato de etilo. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 8:2) a fin de proporcionar 3-amino-*N*-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-4-ciano-2-fluorbenzamida (1,88 mg, 46,3% rendimiento).

15

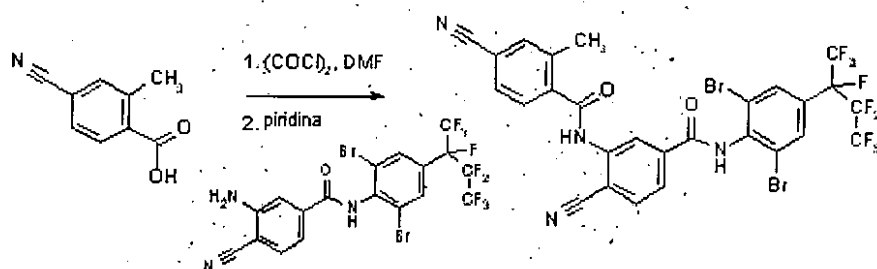
LC-MS (Método 2): RT = 2,06, $[M-H]^- = 584$.

De modo similar, se realizó 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-2-fluorbenzamida a partir de 4-ciano-*N*-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-2,3-difluorbenzamida (Ejemplo 1.2). LC-MS (Método 2): RT = 2,03, $[M-H]^- = 540$.

20

2. Preparación de compuestos de la fórmula (I)

Ejemplo 2.1: 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]benzamida
(Compuesto No. A4 del Cuadro A)



A una suspensión de ácido 4-ciano-2-metilbenzoico (Ejemplo 3.7) (0,5 g, 3,10 mmol) en diclorometano (5 ml) se agregó cloruro de oxalilo (0,315 ml, 3,72 mmol) a temperatura ambiente, seguido de *N,N*-dimetilformamida ("DMF") (2 gotas). La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y luego se calentó hasta reflujo durante 30 minutos. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente, se concentró y el residuo se suspendió en tetrahidrofurano (5 ml). Una solución de 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]benzamida (Ejemplo 1.5) (1,43 g, 2,30 mmol) en una mezcla de tetrahidrofurano (5 ml) y piridina (0,498 ml, 6,2 mmol) se enfrió a 0°C y la solución de cloruro de 4-ciano-2-metilbenzoilo se agregó. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos, luego la mezcla de reacción se agitó a 80°C durante 16 horas. Se agregó bicarbonato de sodio acuoso saturado (30 ml) y la mezcla se extrajo dos veces con acetato de etilo (2 x 20 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 4:1) a fin de proporcionar el compuesto No. A4 del cuadro A (0,752 g, 43% rendimiento).

De modo similar, se realizó 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2-etilo-6-metilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenilo]benzamida (Compuesto No. A1 del cuadro A) a partir de 3-amino-4-ciano-N-[2-etilo-6-metilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenilo]benzamida (realizado como en WO 2008/074427).

De modo similar, se realizó N-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-fenil]-4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)benzamida (Compuesto No. A2 del cuadro A) a partir de 3-amino-N-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-4-cianobenzamida (Ejemplo 1.5).

De modo similar, se realizó 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)fenil]benzamida (Compuesto No. A3 del cuadro A) a partir de 3-amino-4-ciano-N-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-tetrafluor-1-trifluormetil-etilo)fenil]benzamida (preparado según se describe en WO 2008/074427).

De modo similar, N-[2-bromo-6-etilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-fenil]-4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)benzamida (Compuesto No. A5 del cuadro A) se realizó a partir de 3-amino-N-[2-bromo-6-etilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-4-cianobenzamida (preparado según se describe en WO 2008/074427).

De modo similar, se realizó N-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-fenil]-4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-2-fluorbenzamida (Compuesto No. A6 del cuadro A) a partir de 3-amino-N-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenilo]-4-ciano-2-fluorbenzamida (Ejemplo 1.7).

De modo similar, se realizó 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]benzamida

(Compuesto No. A8 del cuadro A) a partir de 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]benzamida (Ejemplo 1.5).

De modo similar, se realizó 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilo-benzoilamino)-*N*-[4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-2-metoximetilo-6-metilfenil]benzamida (Compuesto No. A9 del cuadro A) a partir de 3-amino-4-ciano-*N*-[4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-2-metoximetilo-6-metilfenil]benzamida (preparado según se describe en WO 2008/074427).

De modo similar, se realizó *N*-[2-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-6-metiltiofenil]-4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)benzamida (Compuesto No. A10 del cuadro A) a partir de 3-amino-*N*-[2-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-6-metiltiofenilo]-4-cianobenzamida (Ejemplo 1.6).

De modo similar, se realizó 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-*N*-[2-metoxi-6-metilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]benzamida (Compuesto No. A11 del cuadro A) a partir de 3-amino-4-ciano-*N*-[2-metoxi-6-metilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]benzamida (Ejemplo 1.5).

De modo similar, se realizó ácido benzoico 1-{3-bromo-5-cloro-4-[4-ciano-3-(4-ciano-2-metilo-benzoilamino)benzoilamino]fenil}-2,2,2-trifluor-1-trifluormetiletilo éster (Compuesto No. A12 del cuadro A) a partir de ácido benzoico 1-[4-(3-amino-4-ciano-benzoilamino)-3-bromo-5-clorofenil]-2,2,2-trifluor-1-trifluormetiletilo éster (Ejemplo 1.5). ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): 9,08 (s, 1H), 8,11 (m, 3H), 7,78 (s, 1H), 7,88 (m, 1H), 7,82 (m, 1H), 7,52-7,75 (m, 8H), 2,60 (s, 3H).

De modo similar, se realizó 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-*N*-[2,6-dicloro-3-fluor-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)fenil]benzamida (Compuesto No. A14 del cuadro A) a partir de 3-amino-4-ciano-*N*-[2,6-dicloro-3-fluor-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)fenil]benzamida (Ejemplo 1.5).

De modo similar, se realizó 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilo-benzoilamino)-
N-[2-etilo-6-metilo-4-(2,2,3,3,3-pentafluor-1-hidroxi-1-
trifluormetilpropil)fenil]benzamida (Compuesto No. A15 del cuadro A) a partir de 3-
amino-4-ciano-N-[2-etilo-6-metilo-4-(2,2,3,3,3-pentafluor-1-hidroxi-1-
5 trifluormetilpropil)fenil]benzamida (Ejemplo 1.5).

De modo similar, se realizó 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilo-benzoilamino)-
N-[2,6-dimetilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]benzamida
(Compuesto No. A16 del cuadro A) a partir de 3-amino-4-ciano-N-[2,6-dimetilo-
4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]benzamida (Ejemplo 1.5).

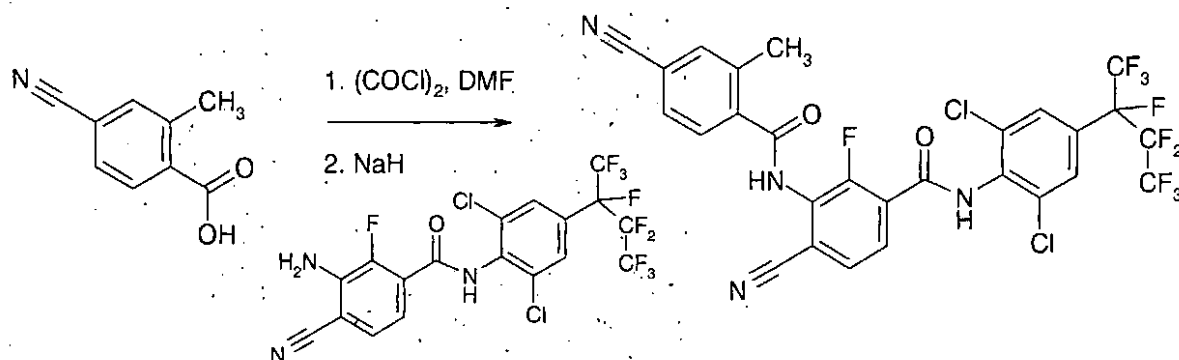
10 De modo similar, se realizó 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-
[2,6-dimetilo-4-(undecafluorciclohexil)fenil]benzamida (Compuesto No. A17 del
cuadro A) a partir de 3-amino-4-ciano-N-[2,6-dimetilo-4-
(undecafluorciclohexil)fenil]benzamida (Ejemplo 1.5).

De modo similar, se realizó 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-
15 [2,6-dicloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)fenil]benzamida (Compuesto
No. A19 del cuadro A) a partir de 3-amino-4-ciano-N-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,2-
tetrafluor-1-trifluormetiletilo)-fenil]benzamida (Ejemplo 1.5).

De modo similar, se realizó 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-
[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)fenil]benzamida
20 (Compuesto No. A20 del cuadro A) a partir de 3-amino-N-[2-bromo-6-cloro-4-
(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetil-etilo)fenil]-4-cianobenzamida (Ejemplo 1.5).

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz): 9,08 (s, 1H), 8,24 (sb, 1H), 8,15 (sb, 1H), 7,92-7,82
(m, 3H), 7,74 (s, 1H), 7,68 (m, 1H), 7,62 (m, 2H), 2,59 (s, 3H).

Ejemplo 2.2: 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-2-fluorbenzamida
(Compuesto No. A18 del cuadro A)

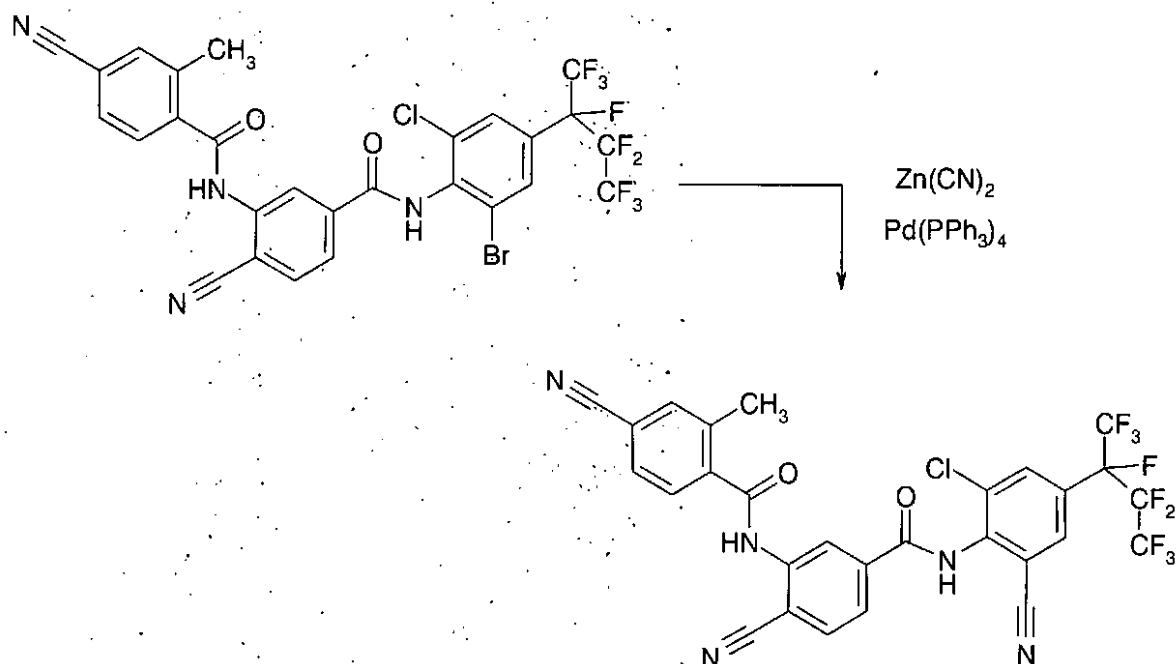


5

A una suspensión de 3-amino-4-ciano-N-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-2-fluorbenzamida (Ejemplo 1.7) (0,054 g, 0,10 mmol) en *N,N*-dimetiloacetamida ("DMA") (1 ml) se agregó hidruro de sodio (55% w/v) (0,018 g, 0,40 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente y luego se agregó cloruro de 4-ciano-2-metilbenzoil (ver primera parte del Ejemplo 2.1) (0,10 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. Se agregó bicarbonato de sodio acuoso saturado (30 ml) y se extrajo dos veces la fase orgánica con acetato de etilo (2x 20 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 7:3) a fin de proporcionar el Compuesto No. A18 del cuadro A (0,010 g, rendimiento 15%).

15

Ejemplo 2.3: N-[2-cloro-6-ciano-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-fenil]-4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)benzamida
(Compuesto No. A7 del cuadro A)

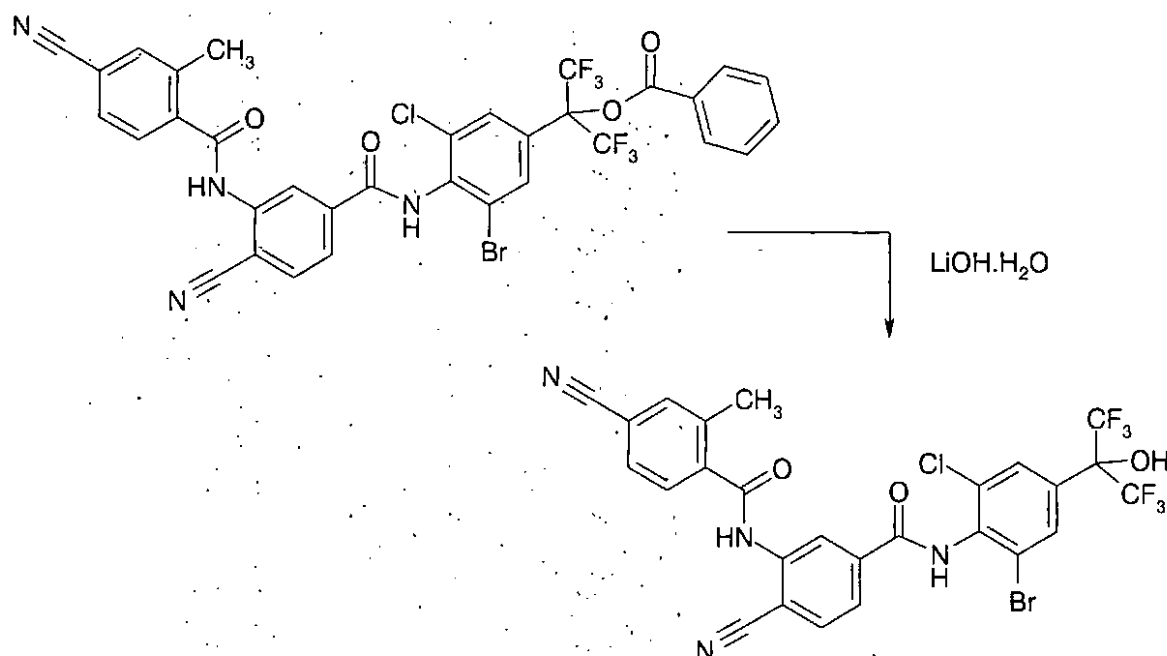


5

A una solución de Compuesto No. A2 del cuadro A (Ejemplo 2.1) (1 g, 1,4 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (12 ml) bajo una atmósfera de nitrógeno, se agregó cianuro de zinc (II) (0,26 g, 2,25 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (0,195 g, 0,17 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 130°C durante 2 horas. La mezcla de reacción se diluyó con tolueno y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo dos veces con tolueno. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera e hidróxido de amonio acuoso saturado, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / ciclohexano 1:5) a fin de proporcionar el Compuesto No. A7 del cuadro A (0,421 g, rendimiento 45,5%).

15

Ejemplo 2.4: N-[2-bromo-6-cloro-4-[1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-2-ol]fenil]-4-
ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)benzamida
 (Compuesto No. A13 del cuadro A)



5

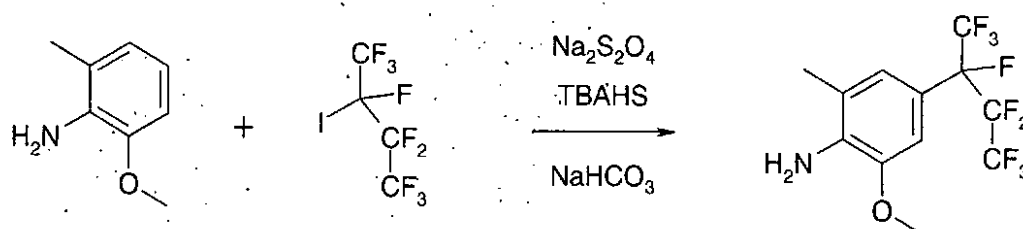
A una solución del Compuesto No. A12 del cuadro A (Ejemplo 2.1) (0,252 g, 0,33 mmol) en una mezcla de tetrahidrofuranó (10 ml) y agua (2,5 ml) se agregó hidróxido de litio (0,030 g). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se diluyó con agua y acetato de etilo y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo dos veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / ciclohexano 1:3) a fin de proporcionar el

Compuesto No. A13 del cuadro A (0,09 g, rendimiento 41%). ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz): 9,09 (s, 1H), 8,08 (s, 1H), 7,95 (s, 1H), 7,82–7,93 (m, 4H), 7,62–7,70 (m, 3H), 4,02 (bs, OH), 2,62 (s, 3H).

15

3. Preparación de bloques de construcción

Ejemplo 3.1: 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-2-metoxi-6-metilfenilamina



5

A una solución de 2-metoxi-6-metilfenilamina (8,23 g, 60 mmol) en una a mezcla de agua (60 ml) y *tert*-butil metilo éter (60 ml) se agregó, sucesivamente 2-yodononafluorbutano (24,9 g, 11,86 ml, 72 mmol), hidrosulfito de sodio (15,29 g, 72 mmol), bicarbonato de sodio (6,05 g, 72,0 mmol) y sulfato de hidrógeno de tetrabutil amonio ("TBAHS") (2,24 g, 6,60 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla se filtró y el filtrado se extrajo dos veces con *tert*-butil metil éter. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con ácido clorhídrico acuoso (1N), se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron a fin de proporcionar 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-2-metoxi-6-metilfenilamina, que se utilizó sin purificación adicional. LC-MS (Método 2): RT = 2,05, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 356$.

De modo similar, se realizó 3-fluor-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)fenilamina a partir de 3-fluorfenilamina y 2-yodoheptafluorpropano. LC-MS (Método 2): RT = 1,86, $[\text{M}+\text{H}]^+ = 280$.

De modo similar, se realizó 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-2-metiltiofenilamina a partir de 2-metiltiofenilamina y 2-yodononafluorbutano. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,59 (s, 1H), 7,29 (m, 1H), 6,79 (d, 1H).

De modo similar, se realizó 2,6-dimetilo-4-undecafluorociclohexilfenilamina a partir de 2,6-dimetilfenilamina y yodoperfluorociclohexano.

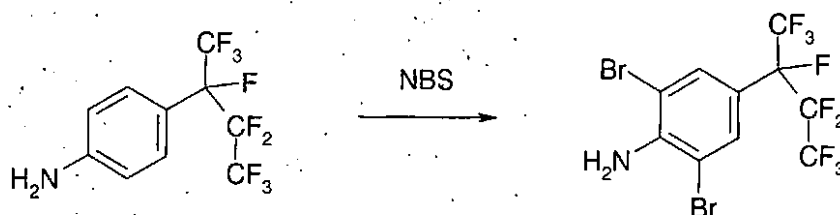
25

LC-MS (Método 2): RT = 2,18, $[M+H]^+ = 402$.

De modo similar, se realizó 2,6-dimetilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-fenilamina a partir de 2,6-dimetilfenilamina y 2-yodononafluorbutano.

5 LC-MS (Método 2): RT = 2,06, $[M+H]^+ = 340$.

Ejemplo 3.2: 2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenilamina



10

A una solución de 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenilamina (preparado según se describe en EP 1,006,102) (56 g, 180 mmol) en diclorometano (500 ml) se agregó *N*-bromo-succinimida ("NBS") (76,9 g, 432 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas.

15 La mezcla de reacción se concentró y el residuo se dividió entre acetato de etilo (200 ml) y agua (200 ml). Se separaron las fases y se extrajo dos veces la fase acuosa con acetato de etilo. Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de

20 etilo 8:2) a fin de proporcionar 2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenilamina (51,6 g, rendimiento 61,1%). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,58 (s, 2H), 4,90 (bs, 2H).

De modo similar, se realizó 2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-fenilamina a partir de 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-

25

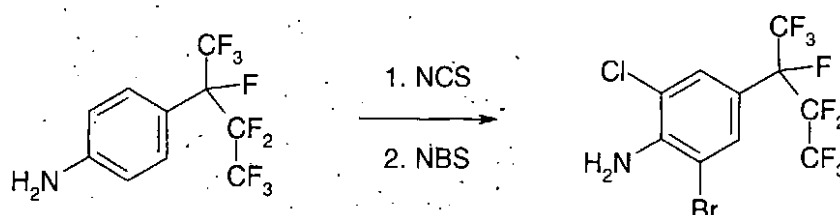
trifluormetilpropil)-fenilamina (preparado según se describe en EP 1.006.102) y *N*-clorosuccinimida ("NCS").

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,39 (s, 2H), 4,76 (bs, 2H).

De modo similar, se realizó 2,6-dicloro-3-fluor-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)-fenilamina a partir de 3-fluor-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)-fenilamina (Ejemplo 3.1) y *N*-clorosuccinimida ("NCS").

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,40 (d, 1H), 4,92 (bs, 2H).

Ejemplo 3.3: 2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-fenilamina



Se disolvió 4-(1,2,2,3,3,3-Hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenilamina (preparado según se describe en EP 1,006,102) (175,8 g, 565 mmol) en acetonitrilo (1000 ml) y se agregó *N*-cloro-succinimida ("NCS") (76,2 g, 570,7 mmol). La mezcla de reacción se calentó hasta reflujo durante 90 minutos. La mezcla de reacción se concentró, el residuo se suspendió en dietil éter y los sólidos se eliminaron a través de filtración. El filtrado se concentró y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / diclorometano 9:1) a fin de proporcionar 2-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenilamina. Se repitió el mismo procedimiento usando *N*-bromosuccinimida ("NBS") (100,5 g, 565 mmol) como reactivo. Esta vez, el residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / diclorometano 2:1) a fin de proporcionar 2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenilamina (143,3 g,

rendimiento 59,7%). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,70 (s, 1H), 7,42 (s, 1H), 4,82 (s, 2H).

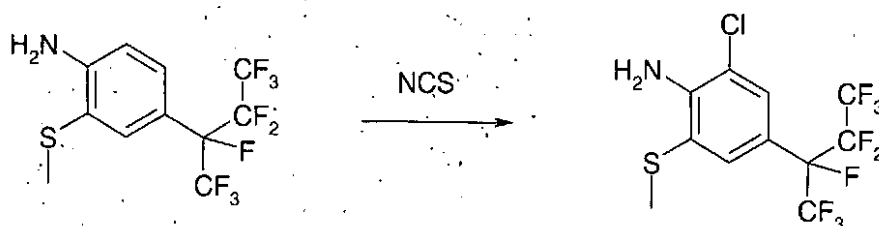
De modo similar, se realizó 2-(4-amino-3-bromo-5-clorofenil)-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-2-ol a partir de [4-[2,2,2-trifluor-1-hidrox-1-(trifluormetil)etilo]fenil]amina.

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,68 (s, 1H), 7,46 (s, 1H), 4,72 (bs, 2H).

De modo similar, se realizó 2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)-fenilamina a partir de 4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)fenilamina (preparado según se describe en EP 1.006.102).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,58 (s, 1H), 7,45 (s, 1H), 4,82 (bs, 2H).

Ejemplo 3.4: 2-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-6-metiltio-fenilamina



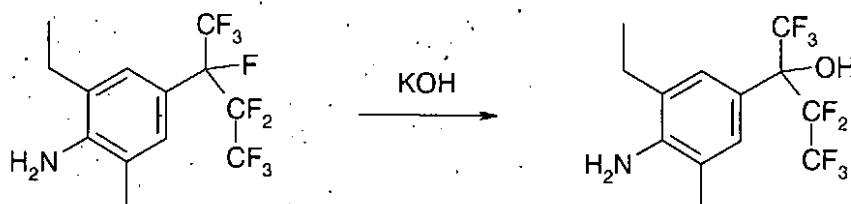
15

A una solución de 4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-2-metiltio-fenilamina (Ejemplo 3.1) (21,85 g, 61,16 mmol) en acetonitrilo (170 ml) se agregó *N*-clorosuccinimida ("NCS") (8,578g, 64.22 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se dividió entre acetato de etilo (100 ml) y agua (100 ml). Se separaron las fases y se extrajo dos veces la fase acuosa con acetato de etilo. Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: ciclohexano / acetato de etilo 4:1) a fin de proporcionar 2-cloro-4-

25

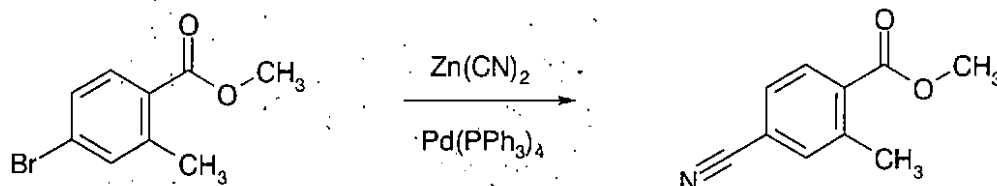
(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)-6-metiltiofenilamina (12,0 g, rendimiento 50%). LC-MS (Método 2): RT = 2,17, [M-H]⁻ = 392.

Ejemplo 3.5: 2-(4-amino-3-etilo-5-metilfenil)-1,1,1,3,3,4,4,4-octafluorbutan-2-ol



A una solución de 2-etilo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluorometilpropil)-6-metilo-fenilamina (preparado según se describió en WO 2008/074427) (3,88 g, 11 mmol) en una mezcla de acetonitrilo (320 ml) y agua (80 ml) se agregó hidróxido de potasio (46,2 g, 827 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 70°C durante 2 días. La mezcla de reacción se diluyó con agua (200 ml) y la mezcla se extrajo tres veces con acetato de etilo (200 ml). Los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / ciclohexano 1:3) a fin de proporcionar 2-(4-amino-3-etilo-5-metilfenil)-1,1,1,3,3,4,4,4-octafluorbutan-2-ol (2,31 g, rendimiento 60%). LC-MS (Método 1): RT = 1,87, [M-H]⁻ = 352.

Ejemplo 3.6: Preparación de éster metílico de ácido 4-ciano-2-metilbenzoico

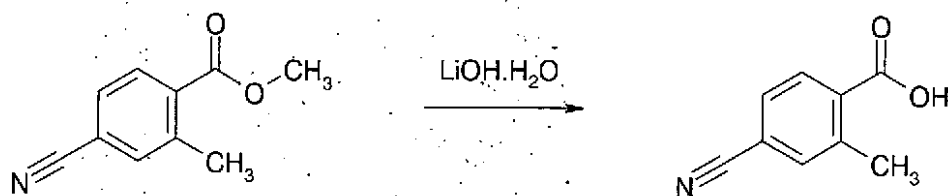


A una solución de éster metílico de ácido 4-bromo-2-metilbenzoico (108 g, 471 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (4 l) bajo una atmósfera de nitrógeno se agregó cianuro de zinc (II) (88,5 g, 753,6 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) (65 g, 56,60 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 100°C durante 16 horas. La
5 mezcla de reacción se diluyó con tolueno y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo dos veces con tolueno. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera e hidróxido de amonio acuoso saturado, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo / ciclohexano 1:5) a fin
10 de proporcionar éster metílico del ácido 4-ciano-2-metilbenzoico (73 g, rendimiento 89%).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,78 (d, 1H), 7,52 (m, 2H), 3,92 (s, 3H), 2,62 (s, 3H).

Ejemplo 3.7: ácido 4-ciano-2-metil-benzoico

15

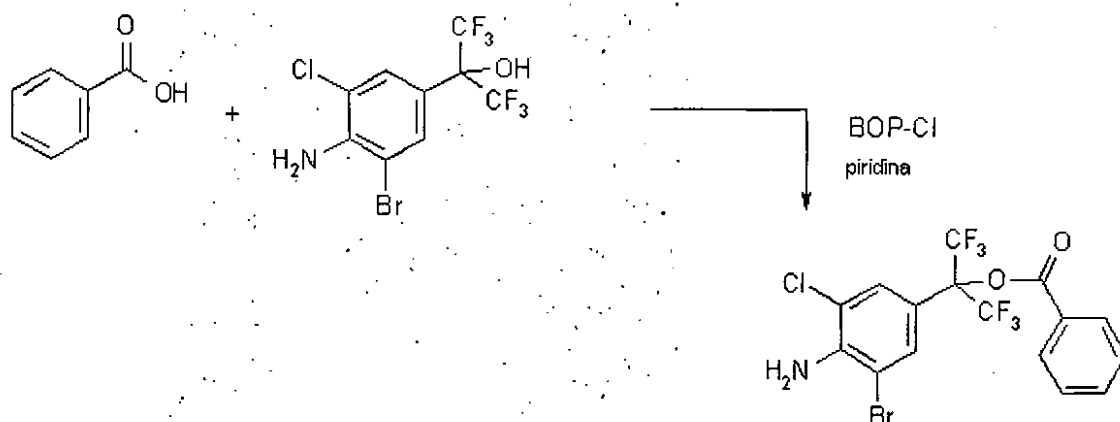


A una solución de éster metílico del ácido 4-ciano-2-metilbenzoico (Ejemplo 3.6) (61 g, 348 mmol) en una mezcla de agua (0,360 ml) y
20 tetrahidrofurano (1,4 l) se agregó hidróxido de litio hidratado (31,4 g, 748,2 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. La mezcla de reacción se concentró. El residuo se acidificó mediante el agregado de ácido clorhídrico acuoso (1N) y se extrajo con una mezcla de metanol y cloroformo (5:95). La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio y se concentró. El residuo
25 se cristalizó en una mezcla de acetato de etilo y ciclohexano a fin de proporcionar ácido 4-ciano-2-metilbenzoico (55,5 g, rendimiento 99%).

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,89 (d, 1H), 7,80 (s, 1H), 7,72 (d, 1H), 2,51 (s, 3H).

Ejemplo 3.8: ácido benzoico 1-(4-amino-3-bromo-5-clorofenil)-2,2,2-trifluor-1-trifluormetiletil éster

5



A una solución de 2-(4-amino-3-bromo-5-clorofenil)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol (Ejemplo 3.3) (3,725 g, 10,0 mmol) y ácido benzoico (1,28 g, 10,5 mmol) en diclorometano (30 ml) se agregó piridina (4,18 ml, 30 mmol) y cloruro bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico ("BOP-Cl") (2,80 g, 11 mmol). La mezcla de reacción se calentó hasta reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se templó mediante el agregado de ácido clorhídrico acuoso (1N) (50 ml). Luego, se extrajo tres veces la mezcla con diclorometano. Los extractos orgánicos combinados fueron lavados con bicarbonato de sodio acuoso saturado, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (recolector de fracción Buchi C-660, cartuchos preenvasados Silicagel 60, tamaño de partícula: 40-63 μm , D 40x150 mm, Gradiente 99 a 1% metanol en tolueno sobre 15 min, 60 mL/min, fracción 20 mL) a fin de proporcionar ácido benzoico 1-(4-amino-3-bromo-5-clorofenil)-2,2,2-trifluor-1-trifluormetiletil éster (2 g, rendimiento 42%). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): 8,18 (d, 1H), 8,11 (d, 1H), 7,68 (m, 1H), 7,53 (m, 2H), 7,41 (s, 1H), 7,29 (s, 1H), 4,74 (bs, 2H).

Comp. No.	R ³	n	Q ² / ¹ H RMN (CDCl ₃ , 400 MHz)	RT (min)	[M+H] ⁺ o [M-H] ⁻	LC-MS Método No.
A13	—	0	2-bromo-6-cloro-4-(hexafluor-2-hidroxi- <i>prop</i> -2-il)fenil 9,09 (s,1H), 8,08 (s,1H), 7,95 (s,1H), 7,82-7,93 (m,4H), 7,62-7,70 (m,3H), 4,02 (bs,OH), 2,62 (s,3H)	—		
A14	—	0	2,6-dicloro-3-fluor-4-(heptafluor <i>prop</i> -2-il)fenil	2,08	633(-)	2
A15	—	0	2-etilo-6-metilo-4-(octafluor-2-hidroxibut-2-il)fenil	1,97	639(+)	2
A16	—	0	2,6-dimetilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenil	2,08	625(-)	2
A17	—	0	2,6-dimetilo-4-(undecafluorciclohexil)fenil	2,16	689(+)	2
A18	2-F	1	2,6-dicloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenil	2,09	663(-)	2
A19	—	0	2,6-dicloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)fenil	2,04	615(-)	3
A20	—	0	2-bromo,6-cloro-4-(1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletilo)fenil 9,08 (s,1H), 8,24 (sb,1H), 8,15 (sb,1H), 7,92-7,82 (m,3H), 7,74 (s,1H), 7,68 (m,1H), 7,62 (m,2H), 2,59 (s,3H)	—	—	

Ejemplos biológicos

Estos ejemplos ilustran las propiedades insecticidas y acaricidas de los compuestos de la fórmula (I). Los ensayos se realizaron de la siguiente manera:

Spodoptera littoralis (rosquilla negra del algodón egipcio):

Se colocaron discos de hoja de algodón en agar en una placa de microtitulación de 24-pocillos y se rociaron con las soluciones de ensayo a un índice de aplicación de 200 ppm. Después de secar, se infectaron los discos de hoja con 5 larvas L1. Se analizaron las muestras a fin de determinar la mortalidad,

comportamiento de alimentación y regulación de crecimiento 3 días después del tratamiento (DAT, por sus siglas en inglés).

El siguiente compuesto dio al menos un 80% de control de *Spodoptera littoralis*:

A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A14, A15, A16, A17, A18, A19,
5 A20.

Heliothis virescens (gusano del tabaco):

Se colocaron huevos (antigüedad 0–24 h) en una placa de microtitulación de 24–
pocillos en dieta artificial y se trataron con soluciones de ensayo a un índice de
10 aplicación de 200 ppm (concentración en pocillo 18 ppm) por medio de pipeta.

Después de un período de incubación de 4 días, las muestras fueron analizadas
para determinar la mortalidad de los huevos, mortalidad de las larvas y regulación
de crecimiento.

El siguiente compuesto dio al menos un 80% de control de *Heliothis virescens*: A1,
15 A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A14, A15, A16, A17, A18, A19,
A20.

Plutella xylostella (palomilla dorso de diamante):

Se trató una placa de microtitulación de 24–pocillos (MTP) con dieta artificial con
20 soluciones de ensayo a un índice de aplicación de 200 ppm (concentración en
pocillo 18 ppm) por medio de pipeta. Después de secar, las MTP se infestaron con
larvas L2 (7–12 por pocillo). Luego de un período de incubación de 6 días, se
analizaron las muestras a fin de determinar la mortalidad de las larvas y la
regulación del crecimiento.

El siguiente compuesto dio al menos un 80% de control de *Plutella xylostella*: A1,
25 A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A15, A16, A17, A18,
A19, A20.

Diabrotica balteata (tortuguilla de la raíz del maíz):

Se trató una placa de microtitulación de 24-pocillos (MTP) con dieta artificial con soluciones de ensayo a un índice de aplicación de 200 ppm (concentración en pocillo 18 ppm) por medio de pipeta. Después de secar, las MTP fueron infestadas con larvas L2 (6-10 por pocillo). Luego de un período de incubación de 5 días, se analizaron las muestras a fin de determinar la mortalidad de las larvas y la regulación del crecimiento.

El siguiente compuesto dio al menos un 80% de control de *Diabrotica balteata*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A16, A17, A18, A19, A20.

Thrips tabaci (trips de la cebolla):

Se colocaron discos de hoja de girasol en agar en una placa de microtitulación de 24-pocillos y se rociaron con soluciones de ensayo a un índice de aplicación de 200 ppm. Después de secar, se infestaron los discos de hoja con una población de áfidos de edades mezcladas. Después de un período de incubación de 7 días, se analizaron las muestras para determinar la mortalidad.

El siguiente compuestos dio al menos un 80% de control de *Thrips tabaci*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A14, A16, A17, A18, A19, A20.

Tetranychus urticae (arañuela roja común):

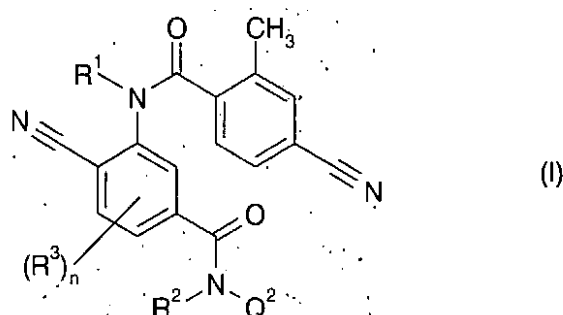
Se colocaron discos de hoja de poroto en agar en una placa de microtitulación de 24-pocillos y se rociaron con soluciones de ensayo a un índice de aplicación de 200 ppm. Después de secar, se infestaron los discos de hoja con poblaciones de arácnidos de edades mezcladas. 8 días más tarde, se analizaron los discos para determinar la mortalidad de huevos, mortalidad de larvas y mortalidad adulta.

Los siguientes compuestos dieron al menos un 80% de control de *Tetranychus urticae*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A15, A16, A17, A19, A20.

5 Los datos comparativos entre los compuestos que tienen un 2-metil-4-ciano fenil y compuestos que tienen un 2-metil fenil o un 4-ciano fenil demuestran que los compuestos que tienen un 2-metil-4-ciano fenil tienen una actividad insecticida inesperadamente superior.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la fórmula (I)



donde

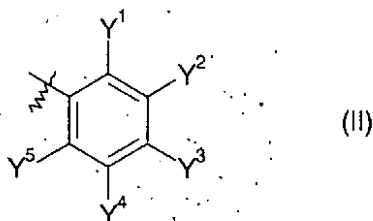
R^1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , alquilcarbonilo C_1-C_8 o alcoxicarbonilo C_1-C_8 ;

R^2 es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , alquilcarbonilo C_1-C_8 o alcoxicarbonilo C_1-C_8 ;

cada R^3 es halógeno de manera independiente;

n es 0, 1, 2 ó 3;

Q^2 es un grupo de la fórmula (II)



Y^1 e Y^5 se seleccionan de manera independiente de halógeno, ciano, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , alquiltio C_1-C_3 , haloalquiltio C_1-C_3 , alquilsulfinilo C_1-C_3 , haloalquilsulfinilo C_1-C_3 , alquilsulfonilo C_1-C_3 y haloalquilsulfonilo C_1-C_3 ;

Y^3 se selecciona de perfluoralquilo C_2-C_6 , perfluorcicloalquilo C_2-C_6 , hidroxi-perfluoralquilo C_2-C_6 , alquilcarboniloxi C_1-C_4 -perfluoralquilo C_2-C_6 , haloalquilcarboniloxi C_1-C_4 -perfluoralquilo C_2-C_6 , perfluoralquiltio C_1-C_6 , perfluoralquilsulfinilo C_1-C_6 , perfluoralquilsulfonilo C_1-C_6 , arilcarboniloxi-perfluoralquilo C_2-C_6 y arilcarboniloxi-perfluoralquilo C_2-C_6 donde el grupo arilo

puede estar sustituido con uno a cinco grupos R^4 , que pueden ser iguales o diferentes;

Y^2 e Y^4 se seleccionan de manera independiente de hidrógeno, halógeno y alquilo C_1-C_4 ; y

- 5 R^4 es halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_4 , haloalquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 o haloalcoxi C_1-C_4 ;
o una sal agroquímicamente aceptable o sus N-óxidos.

- 10 2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R^1 y R^2 son ambos hidrógeno.

3. Un compuesto de acuerdo tanto con la reivindicación 1 como la reivindicación 2, donde R^3 es fluor.

- 15 4. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde n es 0 o 1.

5. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde Y^1 e Y^5 cada uno se selecciona de manera independiente de fluor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metiltio y metoximetilo.
20

6. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde Y^2 e Y^4 cada uno se selecciona de manera independiente de hidrógeno, cloro, fluor y metilo.
25

7. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde Y^3 es heptafluorpropilo, nonafluorbutilo, undecafluorciclohexilo, heptafluorpropiltio, heptafluorpropilsulfinilo o heptafluorpropilsulfonilo.

- 30 8. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 donde Q^2 se selecciona de

2-bromo-6-cloro-4-(hexafluor-2-benzoiloxiprop-2-il)fenilo,

2-bromo-6-cloro-4-(hexafluor-2-hidroxiprop-2-il)fenilo,

2-bromo-6-cloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 2-bromo-6-etilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 2-cloro-6-ciano-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 2-cloro-6-metiltio-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo
 5 2,6-dibromo-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo,
 2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 2,6-dicloro-3-fluor-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo,
 2,6-dicloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 2,6-dimetilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 10 2,6-dimetilo-4-(undecafluorciclohexil)fenilo,
 2-etilo-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)feniol,
 2-etilo-6-metilo-4-(octafluor-2-hidroxibut-2-il)fenilo,
 2-metoximetilo-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)feniol, y
 2-metoxi-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)feniol.

15

9. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que se selecciona de
 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2,6-dibromo-4-
 (1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)-fenil]-benzamida;

20

4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-
 hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-2-fluorenzamida;

N-[2-cloro-6-ciano-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-4-
 ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)benzamida;

N-[2-bromo-6-cloro-4-[1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-2-ol)fenil]-4-ciano-
 3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)benzamida;

25

N-[2-bromo-6-cloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-
 4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)benzamida;

4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-
 hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]benzamida;

30

4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,2-
 tetrafluor-1-trifluormetiletil)fenil]benzamida; y

4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2-bromo-6-cloro-4-
 (1,2,2,2-tetrafluor-1-trifluormetiletil)fenil]benzamida.

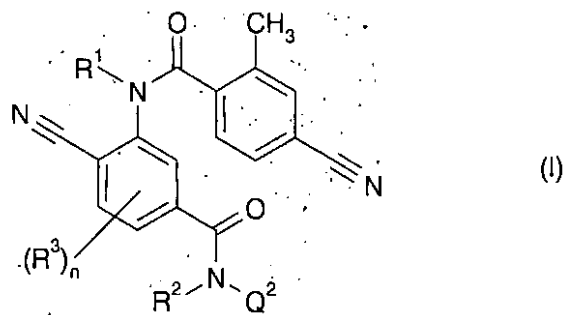
10. Un método para controlar insectos, ácaros, nematodos o moluscos que comprende aplicar a una plaga, a un lugar de una plaga o a la planta susceptible de ser atacada por una plaga un compuesto de la fórmula (I) según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Una composición insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida que comprende un compuesto de la fórmula (I) según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 junto con un diluyente o portador aceptable agroquímicamente.

12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 11, que además comprende uno o más compuestos insecticidas, acaricidas, nematicidas o molusquicidas adicionales.

RESUMEN4-CYANO-3-BENZOILAMINO-FENIL-N-BENZAMIDA PARA SU UTILIZACIÓN EN
CONTROL DE PLAGAS

La presente invención se refiere a derivados de bis-amida de la fórmula (I),
 5 a los procesos e intermediarios para prepararlos, a los métodos para usarlos para
 controlar plagas de insectos, ácaros, nematodos y moluscos y a composiciones
 insecticidas, acaricidas, nematicidas y molusquicidas que los comprenden

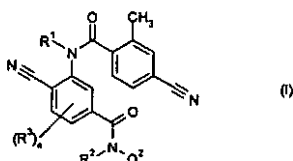


 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS				
		PATENTE DE INVENCION ____ PCT <u>X</u> MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____				
(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:				
(51) Clasificación Internacional :						
(71) Solicitante(s) SYNGENTA PARTICIPATIONS AG						
(72) Inventor(es) PIERRE JOSEPH MARCEL JUNG, CHRISTOPHER RICHARD AYLES GODFREY, OTTMAR FRANZ HUETER, PETER MAIENFISCH						
(74) Apoderado: DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO						
(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
		0907822.1		06/05/2009		GB
		0922234.0		18/12/2009		GB
(85) Fecha inicio fase nacional:					(87)	Publicación internacional
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT					Fecha: 11/11/2010	
Fecha de presentación de la solicitud: 14/04/2010					N° publicación: WO 2010/127926 A1	
No. de solicitud PCT/EP2010/054862						
(54) Título: 4-CYANO-3-BENZOILAMINO-FENIL-N-BENZAMIDA PARA SU UTILIZACIÓN EN CONTROL DE PLAGAS						

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) N° Prioridad 32) Fecha (33) Pais 0907822.1 06/05/2009 GB 0922234.0 18/12/2009 GB		(51) Int. Cl.: (71) Solicitante(s) SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (72) Inventor(es) PIERRE JOSEPH MARCEL JUNG CHRISTOPHER RICHARD AYLES GODFREY OTTMAR FRANZ HUETER PETER MAIENFISCH (74) Apoderado: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 14/04/2010 N° de solicitud PCT/EP2010/054862		(87) Publicación internacional Fecha: 11/11/2010 N° publicación: WO 2010/127926 A1	
(54) Titulo: 4-CYANO-3-BENZOILAMINO-FENIL-N-BENZAMIDA PARA SU UTILIZACIÓN EN CONTROL DE PLAGAS			

Reivindicación(es):

1. Un compuesto de la fórmula (i)



donde

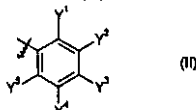
R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alquilcarbonilo C₁-C₈ o alcoxycarbonilo C₁-C₈;

R² es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alquilcarbonilo C₁-C₈ o alcóxicarbonilo C₁-C₈;

cada R³ es halógeno de manera independiente;

n es 0, 1, 2 ó 3;

Q^2 es un grupo de la fórmula (II)



Y¹ e Y⁵ se seleccionan de manera independiente de halógeno, ciano, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄, alquiltio C₁-C₃, haloalquiltio C₁-C₃, alquilsulfinilo C₁-C₃, haloalquilsulfinilo C₁-C₃, alquilsulfonilo C₁-C₃ y haloalquilsulfonilo C₁-C₃.

Y3 se selecciona de perfluoralquilo C₂-C₆, perfluorcicloalquilo C₂-C₆, hidroxi-perfluoralquilo C₂-C₆, alquilcarbonilo C₁-C₄-perfluoralquilo C₂-C₆, haloalquilcarbonilo C₁-C₄-perfluoralquilo C₂-C₆, perfluoralquiltio C₁-C₆, perfluoralquilsulfinilo C₁-C₆, perfluoralquilsulfonilo C₁-C₆, arilcarbonilo-perfluoralquilo C₂-C₆ y arilcarbonilo-perfluoralquilo C₂-C₆ donde el grupo arilo puede estar sustituido con uno a cinco grupos R⁴, que pueden ser iguales o diferentes;

Y² e Y⁴ se seleccionan de manera independiente de hidrógeno, halógeno y alquilo C₁-C₄; y

R⁴ es halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ o haloalcoxi C₁-C₄:

o una sal agroquímicamente aceptable o sus N-óxidos.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde R¹ y R² son ambos hidrógeno.
3. Un compuesto de acuerdo tanto con la reivindicación 1 como la reivindicación 2, donde R³ es fluor.

4. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde n es 0 o 1.

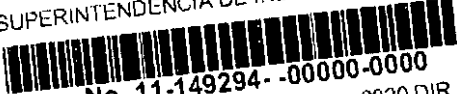
5. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde Y¹ e Y⁵ cada uno se selecciona de manera independiente de fluor, cloro, bromo, ciano, metilo, etilo, metoxi, metililo y metoximetilo.

6. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde Y² e Y⁴ cada uno se selecciona de manera independiente de hidrógeno, cloro, fluor y metilo.

7. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde Y^3 es heptafluorpropilo, nonafluorbutilo, undecafluorciclohexilo, heptafluorpropiltio, heptafluorpropilsulfinito o heptafluorpropilsulfonilo.

8. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 donde Q² se selecciona de
- 2-bromo-6-cloro-4-(hexafluor-2-benzoiloxiprop-2-il)fenilo,
 - 2-bromo-6-cloro-4-(hexafluor-2-hidroxiprop-2-il)fenilo,
 - 2-bromo-6-cloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 - 2-bromo-6-etilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 - 2-cloro-6-ciano-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 - 2-cloro-6-metiltio-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo
 - 2,6-dibromo-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo,
 - 2,6-dibromo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 - 2,6-dicloro-3-fluor-4-(heptafluorprop-2-il)fenilo,
 - 2,6-dicloro-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 - 2,6-dimetilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenilo,
 - 2,6-dimetilo-4-(undecafluorclorociclohexil)fenilo,
 - 2-etilo-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenil,
 - 2-etilo-6-metilo-4-(octafluor-2-hidroxibut-2-il)fenilo,
 - 2-metoximetilo-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenil, y
 - 2-metoxi-6-metilo-4-(nonafluorbut-2-il)fenil.

9. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, que se selecciona de:
4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2,6-dibromo-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetil-propil)-fenil]-benzamida;
4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)-N-[2,6-dicloro-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-2-fluorenzamida;
N-[2-cloro-6-ciano-4-(1,2,2,3,3,3-hexafluor-1-trifluormetilpropil)fenil]-4-ciano-3-(4'-ciano-2'-metilbenzoilamino)benzamida; ...

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  No. 11-149294- -00000-0000 Fecha: 2011-11-03 15:30:00 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI Act. 411 PRESENTACION Folios: 141		ONES
PATENTE DE INVENCION ☐		MODELO DE UTILIDAD ☐	Art. 33 Decisión 486/00	
☐	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			
☒	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud			
☒	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)		