



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

República de Colombia
Ministerio de Comercio, Industria y Turismo

PROPIEDAD
INDUSTRIAL

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-176262- -00000-0000

Fecha: 2011-12-21 15:20:03 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 177

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD DE
PATENTE DE INVENCION
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO: COMPUESTOS INSECTICIDAS

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: C07D 413/12, C07D 413/14, C07D
417/14, A01N 43/80, C07D
207/20, C07D 401/04, C07D
403/04, C07D 409/12, C07D
409/14, A01N 43/36, A01N 43/40

71. SOLICITANTE: 1) SYNGENTA PARTICIPATIONS AG
2) SYNGENTA LIMITED

DOMICILIO: 1) Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basilea –
SUIZA
2) European Regional Centre, Priestly Road,
Surrey Research Park, Guildford, Surrey GU2
7YH, REINO UNIDO

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C., _____

000001



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-176262- -00000-0000

Fecha: 2011-12-21 15:20:03 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 177

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: 1) SYNGENTA PARTICIPATIONS AG
2) SYNGENTA LIMITEDDirección: 1) Schwarzwaldallee 215,
CH-4058 Basilea - SUIZA
2) European Regional Centre,
Priestley Road, Surrey Research Park
Guildford, Surrey GU2 7YH
REINO UNIDONacionalidad o Domicilio 1) Basilea - SUIZA
2) Surrey - REINO UNIDO

Lugar de Constitución: SUIZA - REINO UNIDO

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 07 70 Fax: 755 01 58

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual

Número 39'779.654 TPA 70.819

④

INVENTOR (ES) (72)

VER ANEXO # 1

⑤ PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2010/058207

Fecha 11/06/2010

Publicación Internacional No. WO 2010/149506 A1

Fecha 29/12/2010

⑥

Título (54) COMPUESTOS INSECTICIDAS

⑦

Clasificación Internacional (51) C07D 413/12, C07D 413/14, C07D 417/14, A01N 43/80, C07D 207/20, C07D 401/04,
C07D 403/04, C07D 409/12, C07D 409/14, A01N 43/36, A01N 43/40

⑧

Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

GB

22/06/2009

0910768,1

GB

22/06/2009

0910767,3

EP

24/07/2009

PCT/EP2009/059563

EP

17/02/2010

10153810,6

⑨

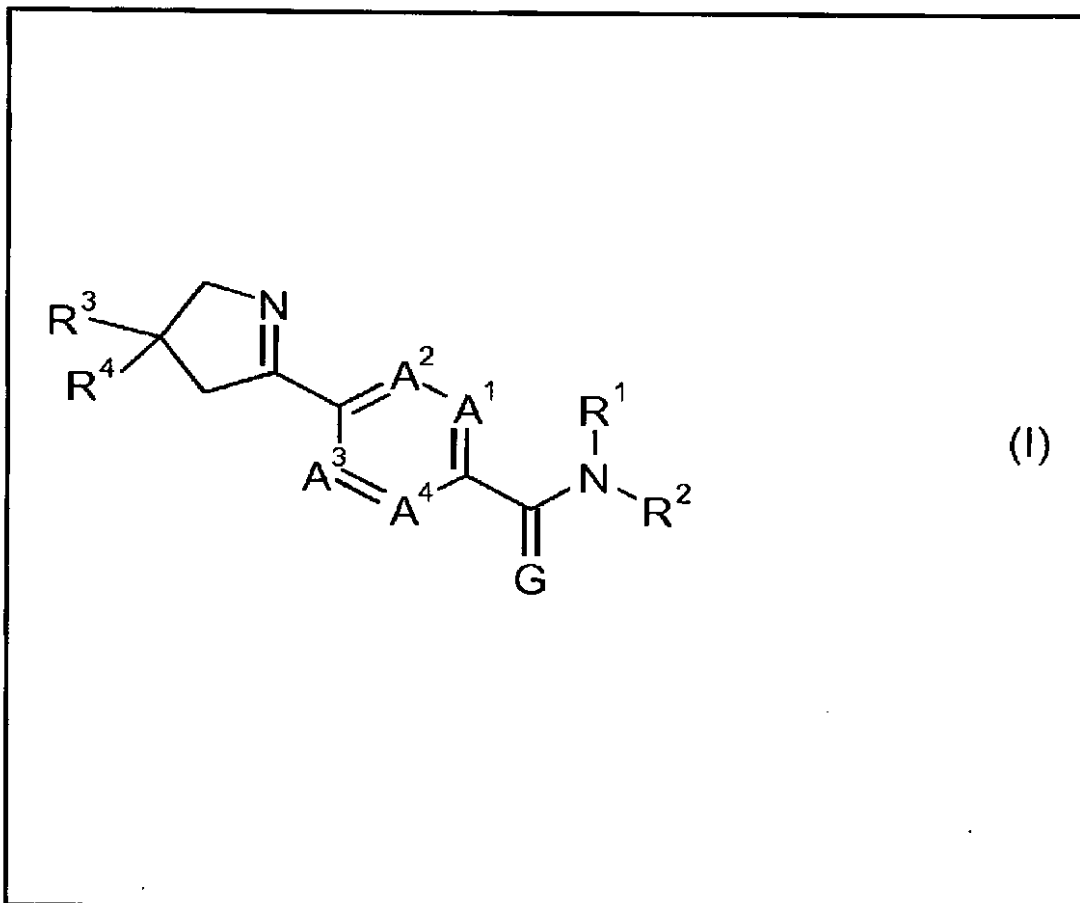
Comprobante de pago No. 11-124244 y 11-124245 Fecha Diciembre 21, 2011

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 acredita 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. 38779.654 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

21 DIC. 2011

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página. - MCA/gcb - P2384

CASTELLANOS & CO LTDA
A B O G A D O S
Calle 94 A No. 7 A-09
Bogotá, D.C. – COLOMBIA

ANEXO # 1
INVENTORES

1. **PETER RENOLD**
Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
Schaffhauserstrasse
CH-4332 Stein
SUIZA
2. **JÉRÔME YVES CASSAYRE**
Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
Schaffhauserstrasse
CH-4332 Stein
SUIZA
3. **MYRIEM EL QACEMI**
Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
Schaffhauserstrasse
CH-4332 Stein
SUIZA
4. **THOMAS PITTERNA**
Syngenta Crop Protection Münchwilen AG
Schaffhauserstrasse
CH-4332 Stein
SUIZA
5. **JAGADISH PABBA**
Syngenta Biosciences Private Limited
Santa Monica Works
Corlim Ilhas Goa
Goa 403110
INDIA

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 fabrica, 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 ensings; 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

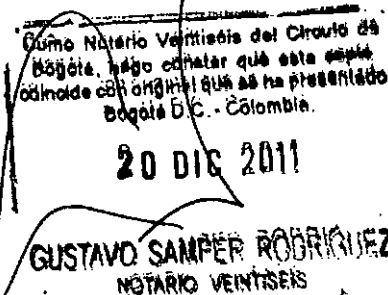
(Notary shall execute on the other side)

(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 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail: acastell@impsal.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
esta autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior
esta probado por medio de los siguientes documentos, que
certifico he visto*

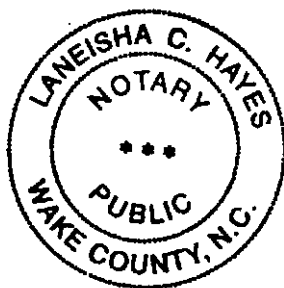
(Ciudad) REsearch Triangle Park

(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: acastell@impsat.net.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.

Como Notario Verificador del Circulo de
Bogotá, hago constar que esta copia
coincide con original que se ha presentado
Bogotá D.C. - Colombia.

20 DIC 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

XC/am

000006



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

Laura M. Riddick
Register Of Deeds

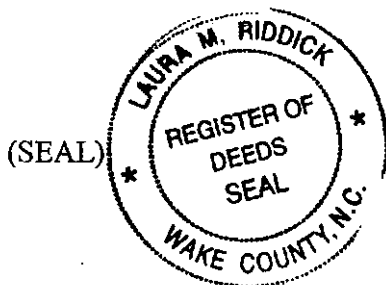
STATE OF NORTH CAROLINA

WAKE COUNTY

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

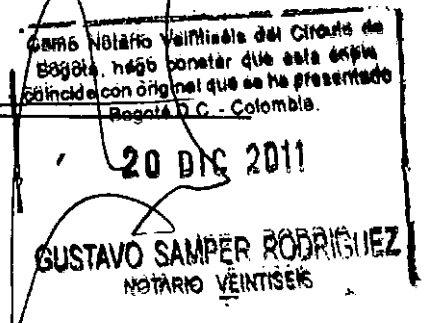
I, LAURA M. RIDDICK, REGISTER OF DEEDS OF THE AFORESAID COUNTY AND STATE, DO HEREBY CERTIFY THAT Lancisha C. Haycs WAS, AT THE TIME OF SIGNING THE FOREGOING (OR ANNEXED) CERTIFICATE, A DULY COMMISSIONED AND QUALIFIED NOTARY PUBLIC IN AND FOR THE COUNTY OF WAKE, STATE OF NORTH CAROLINA, AND AS SUCH FULL 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

Carol
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

Como Notario Veintiseis del Circuito de
Bogotá hago constar que esta copia
coincide con el original que se ha presentado
Bogotá D.C. - Colombia.

20 DIC 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

-----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

Cómo Notario Veintiseis del Circuito de
Bogotá, hago constar que esta copia
coincide con original que se ha presentado
Bogotá D.C. - Colombia.

20 DIC 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

DORA BLIQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTÉRPRETE 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

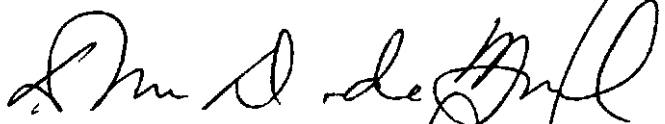
5. En Raleigh. Carolina del Norte
6. el día 1 de Abril de 2004
7. por el Secretario de Estado Delegado, Estado de Carolina del Norte
8. No. 8117
9. Sello: (sello en oblea ocre)

10. Firma

(fdo) Rodney S. Maddox

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

Bogotá, Abril 15, 2004



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

Come Notario Venticisis del Circulo de
 Bogotá, hago constar que esta copia
 es fiel al original que se ha presentado
 Bogotá D.C. - Colombia.

20 DIC 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
 NOTARIO VENTISEIS

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

210992

Dora Duque

EL
DOCUMENTO SE EMPEÑA
EN FUNCIONES INDICADAS

Como Notario Veintiseis del Circuito de
Bogotá, hago constar que esta copia
coincide con original que se ha presentado
Bogotá D.C., Colombia.

20 DIC 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

BOGOTÁ

2:42

13

COLOMBIA

PODER

El (los) SYNGENTA LIMITED
Domiciliados en Priestly Road, Surrey
Research Park, Guildford, Surrey GU2 7YH
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 2 de Julio del 2003

en Bracknell, Reino Unido

por SYNGENTA LIMITED

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

(Se requiere legalización consular)

Registered Office:
SYNGENTA LIMITED
EUROPEAN REGIONAL CENTRE
PRIESTLY ROAD
SURREY RESEARCH PARK
GUILDFORD
SURREY GU2 7YH
UNITED KINGDOM

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned SYNGENTA LIMITED
Of

REINO UNIDO

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

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 2nd JULY 2003 .

in BRACKNELL, UK

by Joanna Chandler

(Notary shall execute on the other side)

(Consular legalization required)

JOANNA CHANDLER
AUTHORISED SIGNATORY.

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 97 06 - email: acastell@impox.net.co

Como Notario Veintiséis del Circuito de
Bogotá, hago constar que esta copia
coincide con el original que se ha presentado
Bogotá D.C. - Colombia.

20 DIC 2011

XC/cm

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISÉIS

37367

COLOMBIA

CERTIFICADO NOTARIAL (Sociedad)

Hoy 3 de Jul. del año 2003
compareció (eron) personalmente
a quienes conozco como la(s) personas que firma(n) en
representación de la Sociedad (Compañía denominada
Certifico: **SYNGENTA LIMITED**
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
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. Joanna Chandler
está autorizado para otorgar el presente poder. Lo anterior
está probado por medio de los siguientes documentos, que
certifico he visto* Estatutos de constitución

(Ciudad) Egham

(Estado) Surrey

Hoy 3 del Julio del 2003

(Notario Público)

*Los documentos debe identificarse con fecha y origen.

NOTARIAL (Corporation)

On this 3 day of July of 2003
personally appeared JOANNA CHANDLER
whom I know to be the person(s) who signed this
document as representative(s) of the Corporation
/Company named SYNGENTA LTD
I certify:

- a) That Syngenta is a corporation (Company legally
constituted and in existence in accordance with the
laws of England & Wales
b) That the domicile of said Corporation/Company is GUILDFORD
c) That the purpose or purposes for which the present UK
Power of Attorney is granted are comprised within
the object set forth in the charter of the mentioned
Corporation/Company.
d) That Mr. M/s Joanna Chandler
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*:
Certificate of Incorporation.
(City) Egham

(State) Surrey

EXECUTION

Certified Verified and Authenticated
this 3 day of 7 of the year 2003
of the town Of Egham In Surrey
This 3rd Day of July 2003

KENNETH GREENWOOD

NOTARY PUBLIC

HORNE ENGLAND FREEMAN

(Notary Public)

*Documents must be identified with date and origin

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09 P.O.Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tel.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (571) 610 07 06 - e-mail: acastell@impesat.net.co



Como Notario Veintiseis del Circuito de
Bogotá, hago constar que este poder
coincide con original que se me presentó
Bogotá D.C. - Colombia.

20 DIC 2011

GUSTAVO SANPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

APOSTILLE
(Hague Convention of 5 October 1961 / Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND

1. Country: United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland
Pays: Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande du Nord

This public document / Le présent acte public

2. Has been signed by **K Greenwood**
a été signé par
3. Acting in the capacity of **Notary Public**
agissant en qualité de
4. Bears the seal/stamp of **The Said Notary Public**
est revêtu du sceau/timbre de

5. at London/à Londres
6. the/le **04 July 2003**
7. by Her Majesty's Principal Secretary of State for Foreign and Commonwealth Affairs /
par le Secrétaire d'Etat Principal de Sa Majesté aux Affaires Étrangères et du Commonwealth.

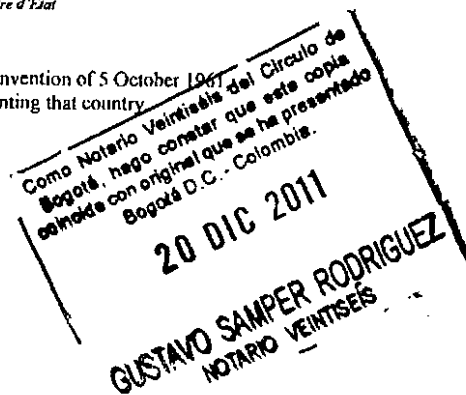
8. Number/sous No **G201564**

9. Stamp:
timbre:
10. Signature: **J. Ireland**



For the Secretary of State / Pour le Secrétaire d'Etat

If this document is to be used in a country which is not party to the Hague Convention of 5 October 1961,
it should be presented to the consular section of the mission representing that country.



-----TRADUCCION OFICIAL No. 03-0718-----

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación lleva el sello de la Traductora e Intérprete Oficial , según Resoluciones 2755/68 y 01144/97 del Ministerio de Justicia.

(Anexo a un documento de poder de Syngenta Limited)

AUTENTICACIÓN

Certificado, verificado y autenticado en el pueblo de Egham en Surrey

Hoy día 3 de Julio de 2003.

(fdo) ilegible

Kenneth Greenwood – Notario Público

Horne, Engall and Freeman

(Sello en oblea roja)

APOSTILLA

(Convención de La haya del 5 de octubre de 1961)

1. País: Reino Unido de Gran Bretaña e Irlanda del Norte

Este documento público

2. ha sido firmado por K. Greenwood

3. actuando en su carácter de Notario Público

4. lleva el sello de dicho Notario Público

Certificado

5. En Londres

6. el día 4 de Julio de 2003

7. por el Secretario de Estado Principal de Su Majestad para Asuntos Exteriores y de la Comunidad

para el Notario del Circulo de Bogotá, hago constar que esta copia coincide con original que se ha presentado Bogotá D.C. - Colombia.

20 DIC 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VEINTISEIS

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

000013

8 No. G201564

9. Sello

10. Firma: J. Ireland

(fdo) ilegible

Por el Secretario de Estado

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

Bogotá, D. C., Julio 24, 2003



DORA DUQUE DE BERNAL

TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

RES. 02755/68 Y 01144/97 - MINJUSTICIA

REP. DE COLOMBIA

Como Notario Voluntario del Circuito de
Bogotá, hago constar que esta copia
coincide con original que se ha presentado
Bogotá D.C., Colombia.

20 DIC 2011

GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VERIFICADO

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

Por m. c. m.
249710

EN LA FICHA APARECE EN EL
ORIGINAL EL DOCUMENTO QUE
SE PRESENTA
DUCADAS

20 DIC 2011
GUSTAVO SAMPER RODRIGUEZ
NOTARIO VENTISEROS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 JUL 25 P 12:02

ca
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
29 December 2010 (29.12.2010)(10) International Publication Number
WO 2010/149506 A1

(51) International Patent Classification:

C07D 413/12 (2006.01) C07D 403/04 (2006.01)
C07D 413/14 (2006.01) C07D 409/12 (2006.01)
C07D 417/14 (2006.01) C07D 409/14 (2006.01)
A01N 43/80 (2006.01) A01N 43/36 (2006.01)
C07D 207/20 (2006.01) A01N 43/40 (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01)

genta Biosciences, Private Limited, Santa Monica Works,
Corlim Ilhas Goa, Goa 403110 (IN). PITTERNA,
Thomas [AT/CH]; Syngenta Crop Protection Münch-
wilen AG, Schaffhauser Strasse, CH-4332 Stein (CH).

(74) Agent: THWAITE, Jonathan; Syngenta Crop Protection
Münchenwilen AG, Patent Department, Schaffhauser
Strasse, CH-4332 Stein (CH).

(21) International Application Number:

PCT/EP2010/058207

(22) International Filing Date:

11 June 2010 (11.06.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

0910768.1 22 June 2009 (22.06.2009) GB
0910767.3 22 June 2009 (22.06.2009) GB
PCT/EP2009/059563 24 July 2009 (24.07.2009) EP
10153810.6 17 February 2010 (17.02.2010) EP

(71) Applicants (for all designated States except US): SYN-
GENTA PARTICIPATIONS AG [CH/CH];
Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (CH). SYNGEN-
TA LIMITED [GB/GB]; European Regional Centre,
Priestley Road; Surrey Research Park, Guildford Surrey
GU2 7YH (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): RENOLD, Peter
[CH/CH]; Syngenta Crop Protection Münchenwilen AG,
Schaffhauserstrasse, CH-4332 Stein (CH). CASSAYRE,
Jérôme Yves [FR/CH]; Syngenta Crop Protection
Münchenwilen AG, Schaffhauser Strasse, CH-4332 Stein
(CH). EL QACEMI, Myriem [FR/CH]; Syngenta Crop
Protection, Münchenwilen AG, Schaffhauser Strasse,
CH-4332 Stein (CH). PABBA, Jagadish [IN/IN]; Syn-

(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 (AL, 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).

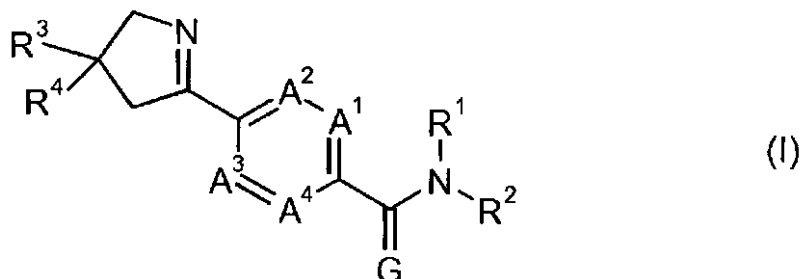
Declarations under Rule 4.17:

— 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: INSECTICIDAL COMPOUNDS



(57) Abstract: The invention relates to compounds of formula (I) where A¹, A², A³, A⁴, G, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined in claim 1; or a salt or JV-oxide thereof. Furthermore, the present invention relates to processes and intermediates for preparing compounds of formula (I), to insecticidal, acaricidal, nematocidal and molluscicidal compositions comprising the compounds of formula (I) and to methods of using the compounds of formula (I) to control insect, acarine, nematode and mollusc pests.

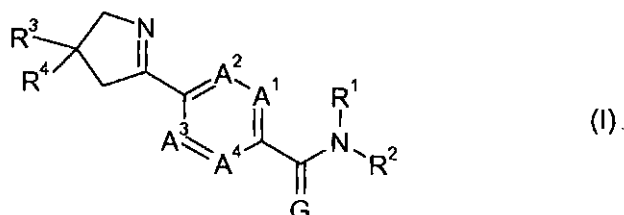
INSECTICIDAL COMPOUNDS

The present invention relates to certain dihydro-pyrrole derivatives with a four-membered ring as terminal group, to processes and intermediates for preparing these derivatives, to insecticidal, acaricidal, nematocidal and molluscicidal compositions comprising these derivatives and to methods of using these derivatives to control insect, acarine, nematode and mollusc pests.

Certain dihydro-pyrrole derivatives with insecticidal properties are disclosed in, for example, JP 2007/091708 and JP 2008/133273.

It has now surprisingly been found that dihydro-pyrrole derivatives with a four-membered ring as terminal group have insecticidal properties.

The present invention therefore provides a compound of formula (I)



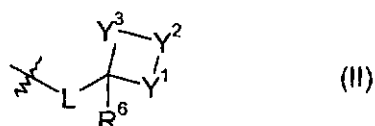
where

A¹, A², A³ and A⁴ are independently of each other C-H, C-R⁵ or nitrogen;

G is oxygen or sulfur;

R¹ is hydrogen, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈alkoxy-, C₁-C₈alkylcarbonyl- or C₁-C₈alkoxycarbonyl-;

R² is a group of formula (II)



where

L is a single bond or C₁-C₆alkylene; and

Y¹, Y² and Y³ are independently of another CR⁸R⁹, C=O, C=N-OR¹⁰, N-R¹⁰, S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰ or SO=N-R¹⁰, provided that at least one of Y¹, Y² or Y³ is not CR⁸R⁹, C=O or C=N-OR¹⁰;

R³ is C₁-C₈haloalkyl;

R⁴ is aryl or aryl substituted by one to five R⁷, or heteroaryl or heteroaryl substituted by one to five R⁷;

each R⁵ is independently halogen, cyano, nitro, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈haloalkyl, C₁-C₈alkenyl, C₁-C₈haloalkenyl, C₁-C₈alkynyl, C₁-C₈haloalkynyl, C₃-C₁₀cycloalkyl, C₁-C₈alkoxy-, C₁-

- 2 -

C₈haloalkoxy-, C₁-C₈alkylthio-, C₁-C₈haloalkylthio-, C₁-C₈alkylsulfinyl-, C₁-C₈haloalkylsulfinyl-, C₁-C₈alkylsulfonyl- or C₁-C₈haloalkylsulfonyl-, or

two R⁵ on adjacent carbon atoms together form a -CH=CH-CH=CH- bridge;

R⁶ is hydrogen or C₁-C₈alkyl;

- 5 each R⁷ is independently halogen, cyano, nitro, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈haloalkyl, C₂-C₈alkenyl, C₂-C₈haloalkenyl, C₂-C₈alkynyl, C₂-C₈haloalkynyl, hydroxy, C₁-C₈alkoxy-, C₁-C₈haloalkoxy-, mercapto, C₁-C₈alkylthio-, C₁-C₈haloalkylthio-, C₁-C₈alkylsulfinyl-, C₁-C₈haloalkylsulfinyl-, C₁-C₈alkylsulfonyl-, C₁-C₈haloalkylsulfonyl-, C₁-C₈alkylcarbonyl-, C₁-C₈alkoxycarbonyl-, aryl or aryl substituted by one to five R¹¹, or heterocyclyl or heterocyclyl substituted by one to five R¹¹;

each R⁸ and R⁹ is independently hydrogen, halogen, C₁-C₈alkyl or C₁-C₈haloalkyl;

each R¹⁰ is independently hydrogen, cyano, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈haloalkyl, C₁-C₈alkylcarbonyl-, C₁-C₈haloalkylcarbonyl-, C₁-C₈alkoxycarbonyl-, C₁-C₈haloalkoxycarbonyl-, C₁-C₈alkylsulfonyl-, C₁-C₈haloalkylsulfonyl-, aryl-C₁-C₄alkylene- or aryl-C₁-C₄alkylene- where the

- 15 aryl moiety is substituted by one to three R¹², or heteroaryl-C₁-C₄alkylene- or heteroaryl-C₁-C₄alkylene- where the heteroaryl moiety is substituted by one to three R¹²;

each R¹¹ and R¹² is independently halogen, cyano, nitro, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈haloalkyl, C₁-C₈alkoxy-, C₁-C₈haloalkoxy- or C₁-C₈alkoxycarbonyl-;

or a salt or *N*-oxide thereof.

- 20 The compounds of formula (I) may exist in different geometric or optical isomers 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.

- The compounds of the invention may contain one or more asymmetric carbon atoms, for example, at the -CR³R⁴- group, and may exist as enantiomers (or as pairs of diastereoisomers) or as mixtures of such.

- 25 Alkyl groups (either alone or as part of a larger group, such as alkoxy-, alkylthio-, alkylsulfinyl-, alkylsulfonyl-, alkylcarbonyl- or alkoxycarbonyl-) can be in the form of a straight or branched chain and are, for example, methyl, ethyl, propyl, prop-2-yl, butyl, but-2-yl, 2-methyl-prop-1-yl or 2-methyl-prop-2-yl. The alkyl groups are, unless indicated to the contrary, preferably C₁-C₆, more preferably C₁-C₄, most preferably C₁-C₃ alkyl groups.

30 Alkylene groups can be in the form of a straight or branched chain and are, for example, -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -CH(CH₃)-CH₂-, or -CH(CH₂CH₃)-. The alkylene groups are, unless indicated to the contrary, preferably C₁-C₃, more preferably C₁-C₂, most preferably C₁ alkylene groups.

Alkenyl groups can be in the form of straight or branched chains, and can be, where appropriate, of either the (E)- or (Z)-configuration. Examples are vinyl and allyl. The alkenyl groups are, unless indicated to the contrary, preferably C₂-C₆, more preferably C₂-C₄, most preferably C₂-C₃ alkenyl groups.

- 5 Alkynyl groups can be in the form of straight or branched chains. Examples are ethynyl and propargyl. The alkynyl groups are, unless indicated to the contrary, preferably C₂-C₆, more preferably C₂-C₄, most preferably C₂-C₃ alkynyl groups.

Halogen is fluorine, chlorine, bromine or iodine.

- 10 Haloalkyl groups (either alone or as part of a larger group, such as haloalkoxy-, haloalkylthio-, haloalkylsulfinyl-, haloalkylsulfonyl-, haloalkylcarbonyl- or haloalkoxycarbonyl-) are alkyl groups which are substituted by one or more of the same or different halogen atoms and are, for example, difluoromethyl, trifluoromethyl, chlorodifluoromethyl or 2,2,2-trifluoro-ethyl.

- 15 Haloalkenyl groups are alkenyl groups which are substituted by one or more of the same or different halogen atoms and are, for example, 2,2-difluoro-vinyl or 1,2-dichloro-2-fluoro-vinyl.

Haloalkynyl groups are alkynyl groups which are substituted by one or more of the same or different halogen atoms and are, for example, 1-chloro-prop-2-ynyl.

- 20 Cycloalkyl groups can be in mono- or bi-cyclic form and are, for example, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclohexyl and bicyclo[2.2.1]heptan-2-yl. The cycloalkyl groups are, unless indicated to the contrary, preferably C₃-C₈, more preferably C₃-C₆ cycloalkyl groups.

- 25 Aryl groups are aromatic ring systems which can be in mono-, bi- or tricyclic form. Examples of such rings include phenyl, naphthyl, anthracenyl, indenyl or phenanthrenyl. Preferred aryl groups are phenyl and naphthyl, phenyl being most preferred. Where an aryl moiety is said to be substituted, the aryl moiety is, unless indicated to the contrary, preferably substituted by one to four substituents, most preferably by one to three substituents.

- 30 Heteroaryl groups are aromatic ring system containing at least one heteroatom and consisting either of a single ring or of two or more fused rings. Preferably, single rings will contain up to three heteroatoms and bicyclic systems up to four heteroatoms which will preferably be chosen from nitrogen, oxygen and sulfur. Examples of monocyclic groups include pyridyl, pyridazinyl, pyrimidinyl, pyrazinyl, pyrrolyl, pyrazolyl, imidazolyl, triazolyl, furanyl, thiophenyl, oxazolyl, isoxazolyl, oxadiazolyl, thiazolyl, isothiazolyl and

thiadiazolyl. Examples of bicyclic groups include quinoliny, cinnoliny, quinoxaliny, indolyl, indazolyl, benzimidazolyl, benzothiophenyl and benzothiazolyl. Monocyclic heteroaryl groups are preferred, pyridyl being most preferred. Where a heteroaryl moiety is said to be substituted, the heteroaryl moiety is, unless indicated to the contrary, preferably substituted by one to four substituents, most preferably by one to three substituents.

Heterocyclyl groups are defined to include heteroaryl groups and in addition their unsaturated or partially unsaturated analogues. Examples of monocyclic groups include thietanyl, pyrrolidinyl, tetrahydrofuranyl, [1,3]dioxolanyl, piperidinyl, piperazinyl, [1,4]dioxanyl, and morpholiny or their oxidised versions such as 1-oxo-thietanyl and 1,1-dioxo-thietanyl. Examples of bicyclic groups include 2,3-dihydro-benzofuranyl, benzo[1,3]dioxolanyl, and 2,3-dihydro-benzo[1,4]dioxinyl. Where a heterocyclyl moiety is said to be substituted, the heterocyclyl moiety is, unless indicated to the contrary, preferably substituted by one to four substituents, most preferably by one to three substituents.

Preferred values of A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , G, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , L, Y^1 , Y^2 , Y^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} and m are, in any combination, as set out below.

Preferably no more than two of A^1 , A^2 , A^3 and A^4 are nitrogen.

Preferably A^1 is C-H or C- R^5 , most preferably A^1 is C- R^5 .

Preferably A^2 is C-H or C- R^5 , most preferably A^2 is C-H.

Preferably A^3 is C-H or C- R^5 , most preferably A^3 is C-H.

Preferably A^4 is C-H or C- R^5 , most preferably A^4 is C-H.

In one preferred group of compounds A^1 , A^2 , A^3 and A^4 are independently of each other C-H or C- R^5 .

In one preferred group of compounds A^1 is C- R^5 , A^2 is C-H, A^3 is C-H or nitrogen and A^4 is C-H or nitrogen.

In another preferred group of compounds A^1 is C- R^5 , A^2 is C-H, A^3 is C-H or nitrogen and A^4 is C-H.

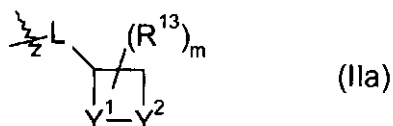
In a further preferred group of compounds A^1 is C- R^5 , A^2 is C-H, A^3 is C-H and A^4 is C-H.

Preferably G is oxygen.

Preferably R^1 is hydrogen, methyl, ethyl, methylcarbonyl- or methoxycarbonyl-, more preferably hydrogen, methyl or ethyl, most preferably hydrogen.

- 5 -

Preferably R^2 is a group of formula (IIa)



where

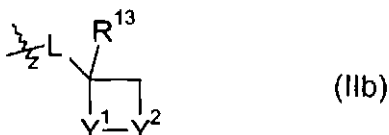
L is a single bond, methylene, ethylene or propylene,

5 R^{13} is C_1 - C_8 alkyl,

m is 0, 1, 2, 3, 4, or 5, and

one of Y^1 and Y^2 is S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ or $C=N-OR^{10}$, e.g. S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$ or $SO=N-R^{10}$, e.g. S, SO, SO_2 or $C=N-OR^{10}$, e.g. S, SO or SO_2 , and the other is CH_2 in which each H may be replaced by R^{13} .

10 More preferably R^2 is a group of formula (IIb)



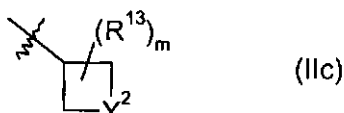
where

L is a single bond, methylene, ethylene or propylene,

R^{13} is hydrogen or C_1 - C_8 alkyl, e.g. C_1 - C_8 alkyl, and

15 one of Y^1 and Y^2 is S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ or $C=N-OR^{10}$, e.g. S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$ or $SO=N-R^{10}$, e.g. S, SO, SO_2 or $C=N-OR^{10}$, e.g. S, SO or SO_2 , and the other is CH_2 .

More preferably R^2 is a group of formula (IIc)



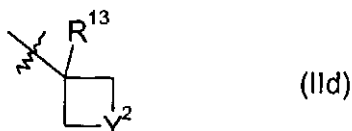
where

20 R^{13} is C_1 - C_8 alkyl, preferably methyl,

m is 0, 1, 2, 3, 4, or 5, and

Y^2 is S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ or $C=N-OR^{10}$, e.g. S, SO, SO_2 or $C=N-OR^{10}$, e.g. S, SO or SO_2 .

Even more preferably R^2 is a group of formula (IId)



25

where

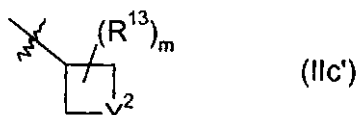
R^{13} is hydrogen or C_1 - C_8 alkyl, e.g. C_1 - C_8 alkyl, e.g. hydrogen or methyl, and

- 6 -

Y^2 is S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰, SO=N-R¹⁰ or C=N-OR¹⁰, e.g. S, SO, SO₂ or C=N-OR¹⁰, e.g. S, SO or SO₂,

Most preferably R² is thietan-3-yl-, 1-oxo-thietan-3-yl-, 1,1-dioxo-thietan-3-yl- or 3-methyl-thietan-3-yl-.

5 In another preferred group of compounds R² is a group of formula (IIc')



where

R¹³ is C₁-C₈alkyl,

m is 0, 1, 2, 3, 4, or 5, and

10 Y^2 is S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰ or SO=N-R¹⁰.

In another group of preferred compounds R² is a group of formula (II d')



where

R¹³ is C₁-C₈alkyl, and

15 Y^2 is S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰ or SO=N-R¹⁰.

Preferably R³ is chlorodifluoromethyl or trifluoromethyl, most preferably trifluoromethyl.

Preferably R⁴ is phenyl or phenyl substituted by one to five R⁷, more preferably phenyl substituted by one to three R⁷, even more preferably R⁴ is 3,5-dibromo-phenyl-, 3,5-dichloro-phenyl-, 3,5-bis-(trifluoromethyl)-phenyl-, 3,4-dichloro-phenyl-, 3,4,5-trichloro-phenyl- or 3-trifluoromethyl-phenyl-, most preferably 3,5-dichloro-phenyl.

Preferably L is a single bond, methylene, ethylene or propylene.

More preferably L is methylene or a single bond.

Even more preferably L is a single bond.

25 Preferably Y¹ is CR⁸R⁹, more preferably CH₂.

Preferably Y² is S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰, SO=N-R¹⁰, or C=N-OR¹⁰, e.g. S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰ or SO=N-R¹⁰, more preferably S, SO, SO₂, S=N-C≡N, SO=NH, SO=N-C≡N or C=N-OR¹⁰ e.g. S, SO, SO₂, S=N-C≡N, SO=NH or SO=N-C≡N, most preferably S, SO, SO₂ or C=N-OR¹⁰, e.g. S, SO or SO₂.

30 Preferably Y³ is CR⁸R⁹, more preferably CH₂.

- 7 -

Preferably each R⁵ is independently halogen, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈haloalkyl or C₁-C₈alkenyl, or two R⁵ on adjacent carbon atoms together form a -CH=CH-CH=CH- bridge, more preferably each R⁵ is independently bromo, chloro, fluoro, methyl, trifluoromethyl or vinyl, or two R⁵ on adjacent carbon atoms, preferably R⁵ on A¹ and A², together form a -CH=CH-CH=CH- bridge, most preferably each R⁵ is independently methyl.

Preferably R^6 is methyl or hydrogen.

Preferably each R⁷ is independently halogen, cyano, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈haloalkyl or C₁-C₈alkoxy-, more preferably bromo, chloro, fluoro, cyano, methyl, trifluoromethyl, methoxy or trifluoromethoxy, preferably bromo, chloro or trifluoromethyl, most preferably bromo or chloro.

Preferably each R⁸ is independently hydrogen or C₁-C₈alkyl, more preferably hydrogen or methyl, most preferably hydrogen.

Preferably each R⁹ is independently hydrogen or C₁-C₈alkyl, more preferably hydrogen or methyl, most preferably hydrogen.

15 Preferably each R¹⁰ is independently methyl, hydrogen or cyano, e.g. hydrogen or cyano, preferably methyl or hydrogen, e.g. hydrogen.

Preferably each R¹¹ is independently bromo, chloro, fluoro, cyano, nitro, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, difluoromethoxy or trifluoromethoxy, more preferably bromo, chloro, fluoro, nitro or methyl, most preferably chloro, fluoro or methyl.

20 Preferably each R¹² is independently bromo, chloro, fluoro, cyano, nitro, methyl, ethyl, trifluoromethyl, methoxy, difluoromethoxy or trifluoromethoxy, more preferably bromo, chloro, fluoro, nitro or methyl, most preferably chloro, fluoro or methyl.

Preferably each R¹³ is independently methyl.

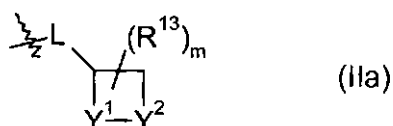
Preferably m is 0 or 1, most preferably 0.

25 A group of preferred compounds are those wherein A¹, A², A³ and A⁴ are independently of each other C-H or C-R⁵, preferably A¹ is C-R⁵, A² is C-H, A³ is C-H or nitrogen and A⁴ is C-H or nitrogen;

G is oxygen;

R¹ is hydrogen, methyl, ethyl, methylcarbonyl- or methoxycarbonyl-;

30 R^2 is a group of formula (IIa)



where

- 8 -

L is a single bond, methylene methylene, ethylene or propylene,

m is 0, 1, 2, 3, 4, or 5, and

one of Y^1 and Y^2 is S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰, SO=N-R¹⁰ or C=N-OR¹⁰, and the other is CH₂ in which each H may be replaced by R¹³.

5 R³ is C₁-C₈ haloalkyl;

R⁴ is phenyl substituted by one to three R⁷;

each R⁵ is independently halogen, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈haloalkyl or C₁-C₈alkenyl, or two R⁵ on adjacent carbon atoms together form a -CH=CH-CH=CH- bridge;

each R⁷ is independently halogen, cyano, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈haloalkyl or

10 C₁-C₈alkoxy-;

each R¹⁰ is independently methyl, hydrogen or cyano;

R¹³ is C₁-C₈alkyl,

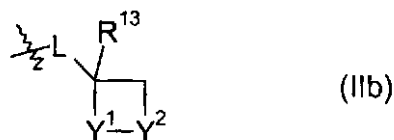
Another group of preferred compounds are those wherein

15 A¹, A², A³ and A⁴ are independently of each other C-H or C-R⁵, preferably A¹ is C-R⁵, A² is C-H, A³ is C-H and A⁴ is C-H;

G is oxygen;

R¹ is hydrogen, methyl or ethyl;

R² is a group of formula (IIb)



20 where

L is a single bond methylene, ethylene or propylene,

one of Y^1 and Y^2 is S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰, SO=N-R¹⁰ or C=N-OR¹⁰ and the other is CH₂;

R³ is chlorodifluoromethyl or trifluoromethyl;

25 R⁴ is 3,5-dibromo-phenyl-, 3,5-dichloro-phenyl-, 3,5-bis-(trifluoromethyl)-phenyl-, 3,4-dichloro-phenyl-, 3,4,5-trichloro-phenyl- or 3-trifluoromethyl-phenyl-;

each R⁵ is independently bromo, chloro, fluoro, methyl, trifluoromethyl or vinyl, or two R⁵ on adjacent carbon atoms together form a -CH=CH-CH=CH- bridge;

each R¹⁰ is independently methyl or hydrogen;

30 R¹³ is hydrogen or C₁-C₈alkyl.

Yet another group of preferred compounds are those wherein

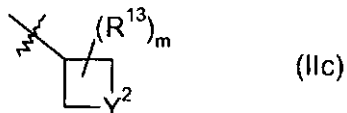
- 9 -

A^1 , A^2 , A^3 and A^4 are independently of each other C-H or C- R^5 , preferably A^1 is C- R^5 , A^2 is C-H, A^3 is C-H and A^4 is C-H;

G is oxygen;

R^1 is hydrogen;

5 R^2 is a group of formula (IIc)



where

m is 0, 1, 2, 3, 4, or 5, and

Y^2 is S, SO, SO_2 , or C=N-OR¹⁰;

10 R^3 is chlorodifluoromethyl or trifluoromethyl;

R^4 is 3,5-dibromo-phenyl-, 3,5-dichloro-phenyl-, 3,5-bis-(trifluoromethyl)-phenyl-, 3,4-dichloro-phenyl-, 3,4,5-trichloro-phenyl- or 3-trifluoromethyl-phenyl-;

each R^5 is independently bromo, chloro, fluoro, methyl, trifluoromethyl or vinyl, or two R^5 on adjacent carbon atoms together form a -CH=CH-CH=CH- bridge;

15 each R^{10} is independently methyl or hydrogen;

R^{13} is methyl.

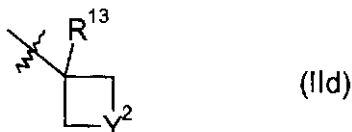
A further group of preferred compounds are those wherein

A^1 is C- R^5 , A^2 is C-H, A^3 is C-H and A^4 is C-H;

G is oxygen;

20 R^1 is hydrogen;

R^2 is a group of formula (IIId)



where

Y^2 is S, SO, SO_2 ;

25 R^3 is trifluoromethyl;

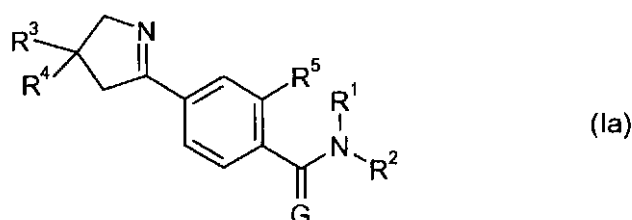
R^4 is 3,5-dichloro-phenyl-;

each R^5 is independently methyl;

R^{13} is hydrogen or methyl.

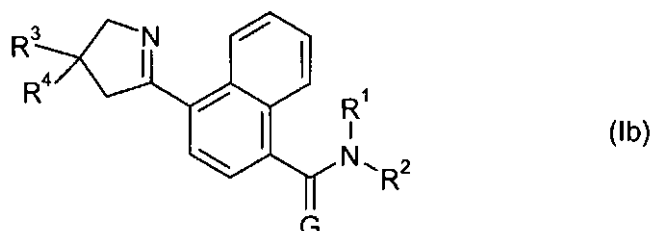
In one preferred embodiment there is provided a compound of formula (Ia)

- 10 -



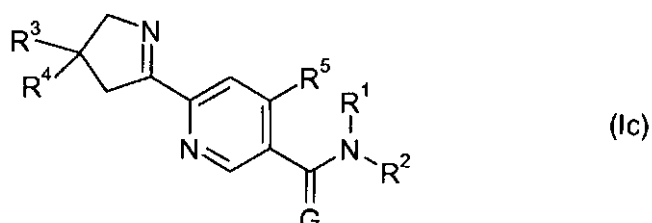
where G, R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ are as defined for a compound of formula (I); or a salt or *N*-oxide thereof. The preferred values of G, L, R¹, R², R³, R⁴, Y¹, Y², Y³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ and m are as defined for a compound of formula (I).

5 In one preferred embodiment there is provided a compound of formula (Ib)



where G, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I); or a salt or *N*-oxide thereof. The preferred values of G, L, R¹, R², R³, R⁴, Y¹, Y², Y³, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ and m are as defined for a compound of formula (I).

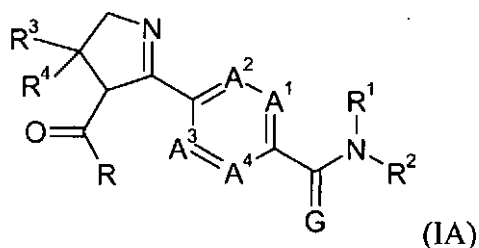
10 In one preferred embodiment there is provided a compound of formula (Ic)



where G, R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ are as defined for a compound of formula (I); or a salt or *N*-oxide thereof. The preferred values of G, L, R¹, R², R³, R⁴, Y¹, Y², Y³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ and m are as defined for a compound of formula (I).

15 Certain intermediates are novel and as such form a further aspect of the invention.

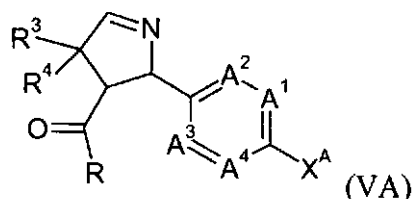
One group of novel intermediates are compounds of formula (IA)



wherein A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I); G is oxygen and R is C₁-C₆alkoxy. The preferences for A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are the

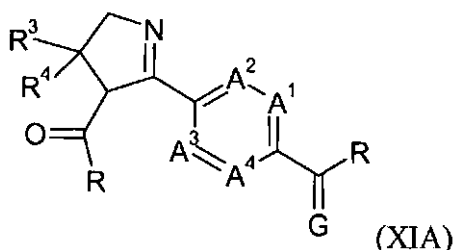
same as the preferences set out for the corresponding substituents of a compound of formula (I).

A further group of novel intermediates are compounds of formula (VA)



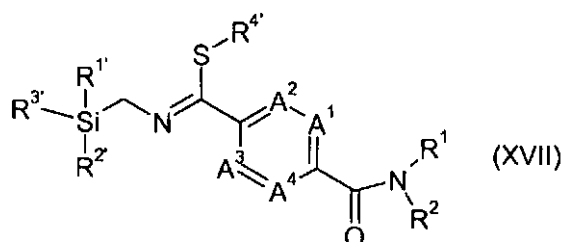
wherein A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I); R is C_1 - C_6 alkoxy; and X^A is a leaving group such as a halogen atom, preferably bromine or chlorine, more preferably bromine. The preferences for A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are the same as the preferences set out for the corresponding substituents of a compound of formula (I).

A further group of novel intermediates are compounds of formula (XIA)



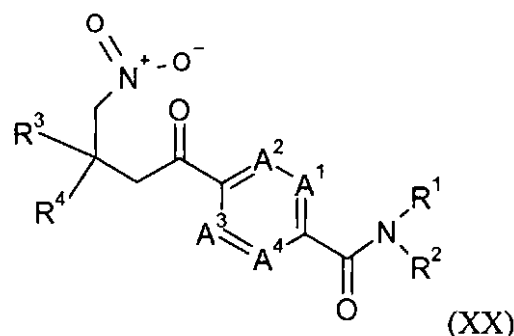
wherein A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I); each R is independently C_1 - C_6 alkoxy; G is oxygen and X^A is a leaving group such as a halogen atom, preferably bromine or chlorine, more preferably bromine. The preferences for A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are the same as the preferences set out for the corresponding substituents of a compound of formula (I).

A further group of novel intermediates are compounds of formula (XVII)



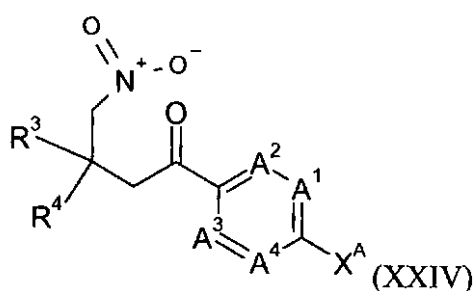
wherein A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 and R^2 are as defined for a compound of formula (I), $R^{1'}$, $R^{2'}$ and $R^{3'}$ are each independently optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl, preferably C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 haloalkyl, phenyl or phenyl optionally substituted with one to five groups independently selected from halogen and C_1 - C_8 alkyl, $R^{4'}$ is optionally substituted phenyl, optionally substituted alkyl, preferably C_1 - C_8 alkyl or C_1 - C_8 haloalkyl. The preferences for A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 and R^2 are the same as the preferences set out for the corresponding substituents of a compound of formula (I).

A further group of novel intermediates are compounds of formula (XX)



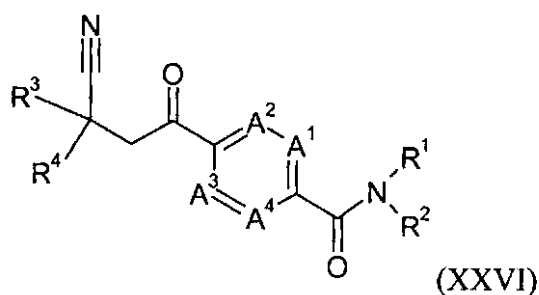
wherein A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I). The preferences for A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are the same as the preferences set out for the corresponding substituents of a compound of formula (I).

A further group of novel intermediates are compounds of formula (XXIV)



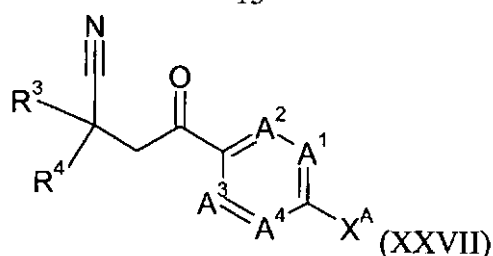
wherein A¹, A², A³, A⁴, R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I); and X^A is a leaving group such as a halogen atom, preferably bromine or chlorine, more preferably bromine. The preferences for A¹, A², A³, A⁴, R³ and R⁴ are the same as the preferences set out for the corresponding substituents of a compound of formula (I).

A further group of novel intermediates are compounds of formula (XXVI)



wherein A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I); The preferences for A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are the same as the preferences set out for the corresponding substituents of a compound of formula (I).

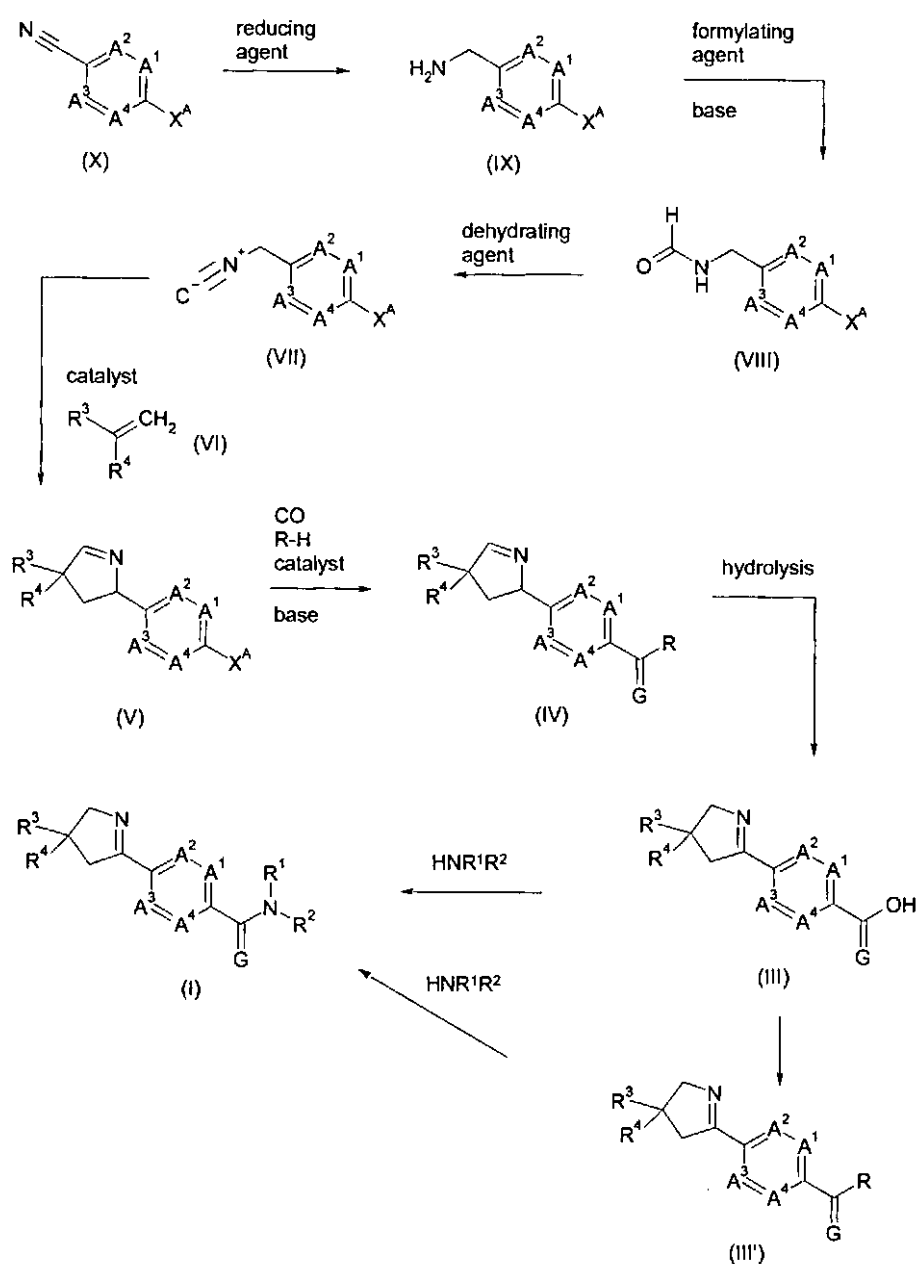
A further group of novel intermediates are compounds of formula (XXVII)



wherein A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I); and X^A is a leaving group such as a halogen atom, preferably bromine or chlorine, more preferably bromine. The preferences for A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are the same as the preferences set out for the corresponding substituents of a compound of formula (I).

The compounds of the invention may be made by a variety of methods, for example, as shown in **Scheme 1**.

Scheme 1



- 14 -

1) An amine of formula (IX) where A^1 , A^2 , A^3 and A^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom, can be made by reacting a benzonitrile of formula (X) where A^1 , A^2 , A^3 and A^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom, with a reducing agent, for example a metal hydride, such as lithium aluminum hydride, in a solvent, such as an aprotic solvent, such as diethyl ether. The reaction is carried out preferably under a protective atmosphere, such as an argon atmosphere. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+100^\circ\text{C}$, more preferably from 0°C to 80°C , in particular at 40°C . Benzonitriles of formula (X) are commercially available or can be made by methods known to a person skilled in the art.

2) A formamide of formula (VIII) where A^1 , A^2 , A^3 and A^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom, can be made by reacting an amine of formula (IX) as defined under 1), with a formylating agent, such as ethyl formate, in a solvent, for example an excess of the formylating agent, in the presence of a base, for example an organic base, such as triethylamine. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+100^\circ\text{C}$, more preferably from 20°C to 90°C , in particular at the reflux temperature of the solvent.

3) An isocyano compound of formula (VII) where A^1 , A^2 , A^3 and A^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom, can be made by reacting a formamide of formula (VIII) as defined under 2), with a dehydrating agent, for example a chlorinating agent, such as phosphorus oxychloride, in a solvent, for example an aprotic solvent, such as dichloromethane. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+50^\circ\text{C}$, more preferably from 0°C to 50°C , in particular at ambient temperature.

4) A compound of formula (V) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom, can be made by reacting an isocyano compound of formula (VII) as defined under 3), with a vinyl compound of formula (VI) where R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I), in the presence of a catalyst, such as copper(I) oxide, in a solvent, for example an aromatic solvent, such as toluene. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+200^\circ\text{C}$, more preferably from 50°C to 150°C , in particular at 110°C . Vinyl compounds of formula (VI) are known from the literature (for example, from EP 1,731,512) or can be made by methods known to a person skilled in the art.

- 15 -

5) A carboxylic ester of formula (IV) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I), G is oxygen and R is C_1 - C_8 alkoxy, can be made by reacting a compound of formula (V) as defined under 4), with carbon monoxide and an alcohol of formula R-H where R is C_1 - C_8 alkoxy, such as ethanol, in the presence of a catalyst, such as bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride ("Pd(PPh₃)₂Cl₂") or dichloro 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene palladium(II) dichloromethane adduct ("Pd(dppf)Cl₂"), in the presence of a base, such as pyridine, triethylamine, 4-(dimethylamino)-pyridine ("DMAP"), diisopropylethylamine (Hunig's base) or sodium acetate, and optionally in the presence of a solvent, for example a polar solvent, such as dimethylformamide. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to +200°C, more preferably from 50°C to 150°C, in particular at 85°C. The reaction is carried out preferably at a pressure of from 1 to 200 bar, more preferably from 2 to 10 bar, in particular at 6 bar.

6) A carboxylic acid of formula (III) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I), G is oxygen and R is OH, can be made from a carboxylic ester of formula (IV) as defined under 5), under standard conditions, such as treatment with an alkali hydroxide, such as sodium hydroxide or potassium hydroxide, in a solvent, such as ethanol or tetrahydrofuran, in the presence of water. Another alternative is the treatment of the ester with an acid, such as trifluoroacetic acid, in a solvent, such as dichloromethane, followed by addition of water. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to +100°C, more preferably from 20°C to 80°C, in particular at 50°C.

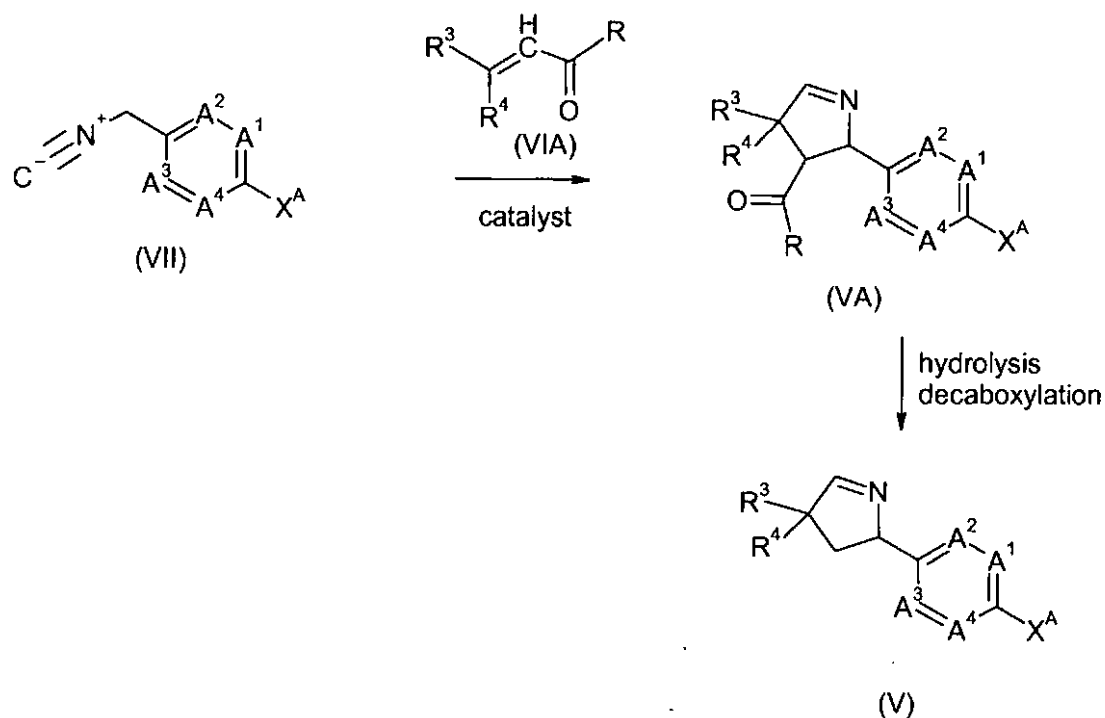
7) An acid halide of formula (III') where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I), G is oxygen and R is Br, Cl or F, can be made from a carboxylic acid of formula (III) as defined under 5), under standard conditions, such as treatment with thionyl chloride or oxalyl chloride, in a solvent, such as dichloromethane. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to +100°C, more preferably from 0°C to 50°C, in particular at ambient temperature.

8) A compound of formula (I) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and G is oxygen, can be made by reacting a carboxylic acid of formula (III) or an acid halide of formula (III') where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and G is oxygen, with an amine of formula HNR¹R² where R¹ and R² are as defined for a compound of formula (I). When a carboxylic acid is used, such reactions are usually carried out in the presence of a coupling reagent, such as *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide ("DCC"), 1-ethyl-3-(3-dimethylamino-propyl)carbodiimide hydrochloride ("EDC") or bis(2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphonic chloride ("BOP-Cl"), in the

presence of a base, and optionally in the presence of a nucleophilic catalyst. Such reactions are carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+200^{\circ}\text{C}$, more preferably from 50°C to 150°C , in particular at 100°C . When an acid halide is used, such reactions are usually carried out in the presence of a base, and optionally in the presence of a nucleophilic catalyst. Alternatively, when an acid halide is used it is possible to conduct the reaction in a biphasic system comprising an organic solvent, preferably ethyl acetate, and an aqueous solvent, preferably a solution of sodium hydrogen carbonate. Such reactions are carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+50^{\circ}\text{C}$, more preferably from 0°C to 50°C , in particular at ambient temperature. Suitable nucleophilic catalysts include hydroxy-benzotriazole ("HOBT"). Suitable solvents include dimethylacetamide, tetrahydrofuran, dioxane, 1,2-dimethoxyethane, ethyl acetate and toluene. Amines of formula (II) are known from the literature (for example, from WO 2007/080131) or can be made by methods known to a person skilled in the art.

9) A compound of formula (I) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and G is sulfur, can be made by reacting a compound of formula (III) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I), G is oxygen, or a compound of formula (III') wherein R is Br, Cl or F, or a compound of formula (XI) wherein R is $\text{C}_1\text{-C}_8$ alkoxy (see Scheme 2), with a thio-transfer reagent, such as Lawesson's reagent or phosphorus pentasulfide, prior to reacting with the amine of formula HNR^1R^2 as described under 8).

Scheme 1a

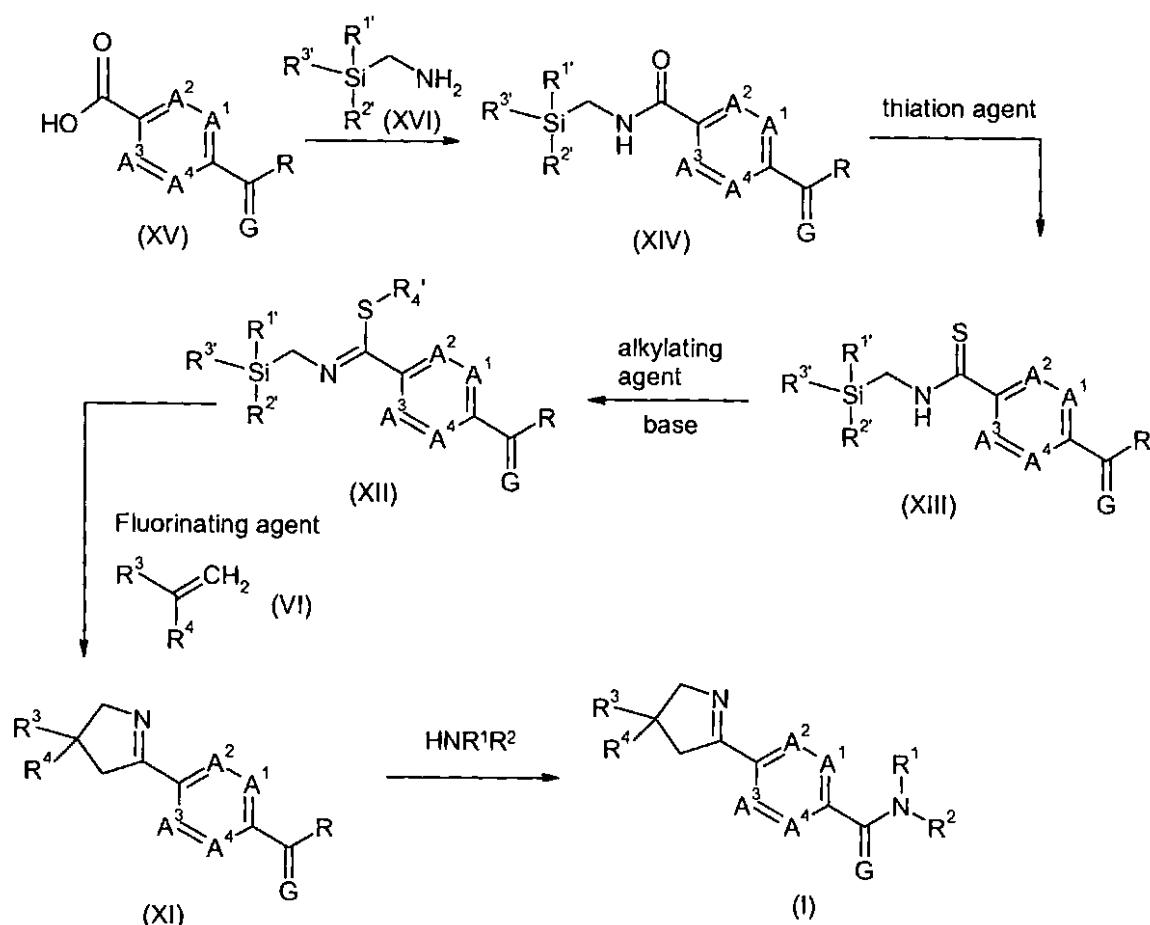


- 17 -

9a) Alternatively a compound of formula (V) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom can be made by treatment of a compound of formula (VA) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom and R is C_1 - C_6 alkoxy under hydrolytic conditions followed by decarboxylation of the acid intermediate. Such conditions are, for example, treatment with an alkali hydroxide, such as sodium hydroxide or potassium hydroxide, in a solvent, such as ethanol or tetrahydrofuran, in the presence of water. Another alternative is the treatment of the ester with an acid, such as trifluoroacetic acid, in a solvent, such as dichloromethane, followed by addition of water. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+100^\circ\text{C}$, more preferably from 20°C to 80°C , in particular at 50°C .

9b) A compound of formula (VA) as A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom, can be made by reacting an isocyano compound of formula (VII) as defined under 3), with a vinyl compound of formula (VIA) where R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and R is C_1 - C_6 alkoxy, in the presence of a catalyst, such as copper(I) oxide, in a solvent, for example an aromatic solvent, such as toluene. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+200^\circ\text{C}$, more preferably from 50°C to 150°C , in particular at 110°C . Vinyl compounds of formula (VIA) are known from the literature (for example, from J. Org. Chem. (2003), 68(15), 5925-5929) or can be made by methods known to a person skilled in the art.

Scheme 2



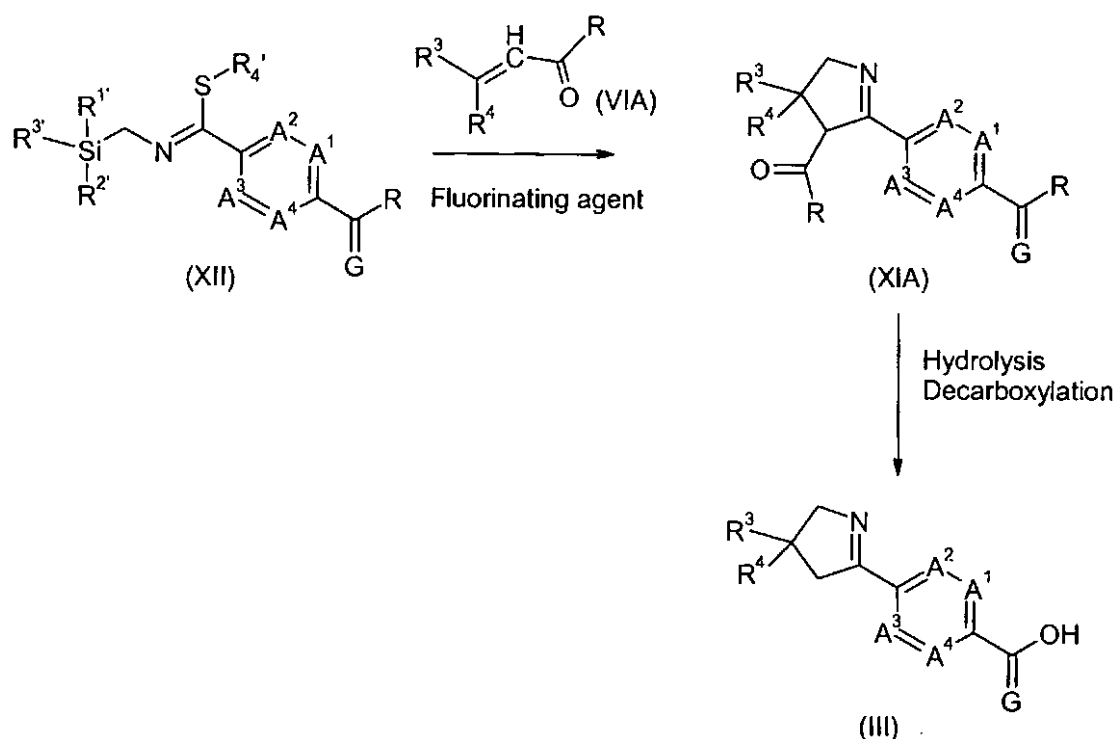
- 10 A compound of formula (XIV) where A¹, A², A³, A⁴ are as defined for a compound of formula (I), R is C₁-C₆alkoxy, R¹, R², and R³ represent optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl and G is oxygen, can be made by reacting a
- 5 carboxylic acid of formula (XV) where A¹, A², A³, A⁴ are as defined for a compound of formula (I) and R is C₁-C₆alkoxy, with an amine (XVI) where R¹, R², and R³ represent optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl. Such reactions are usually carried out in the presence of a coupling reagent, such as N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
- 10 ("DCC"), 1-ethyl-3-(3-dimethylamino-propyl)carbodiimide hydrochloride ("EDC") or bis(2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphonic chloride ("BOP-Cl"), in the presence of a base, and optionally in the presence of a nucleophilic catalyst. Such reactions are carried out preferably at a temperature of from -20°C to +200°C, more preferably from 50°C to 150°C, in particular at 100°C. Suitable nucleophilic catalysts include hydroxybenzotriazole
- 15 ("HOBT"). Suitable solvents include dimethylacetamide, tetrahydrofuran, dioxane, 1,2-dimethoxyethane, ethyl acetate and toluene. Amines of formula (XVI) and carboxylic acids of formula (XV) are known from the literature or can be made by methods known to a person skilled in the art.

- 19 -

- 11) A compound of formula (XIII) where A^1, A^2, A^3, A^4 are as defined for a compound of formula (I) R is C_1-C_6 alkoxy, $R^{1'}$, $R^{2'}$ and $R^{3'}$ represent optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl and G is oxygen can be made by reacting a compound of formula (XIV) where A^1, A^2, A^3, A^4 are as defined for a compound of formula (I) R is C_1-C_6 alkoxy, $R^{1'}$, $R^{2'}$ and $R^{3'}$ represent optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl and G is oxygen, with a thio-transfer reagent, such as Lawesson's reagent or phosphorus pentasulfide in a solvent, for example an aromatic solvent, such as toluene. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+200^\circ\text{C}$, more preferably from 50°C to 150°C , in particular at 110°C .
- 12) A compound of formula (XII) where A^1, A^2, A^3, A^4 are as defined for a compound of formula (I) R is C_1-C_6 alkoxy, $R^{1'}$, $R^{2'}$ and $R^{3'}$ represent optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl, $R^{4'}$ represents optionally substituted alkyl and G is oxygen can be made by reacting a compound of formula (XIII) where A^1, A^2, A^3, A^4 are as defined for a compound of formula (I) R is C_1-C_6 alkoxy, $R^{1'}$, $R^{2'}$ and $R^{3'}$ represent optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl and G is oxygen with an alkylating agent $R^{4'}-X$ where X is a leaving group for example a halogen atom, such as an iodine atom and a base such as sodium carbonate or potassium carbonate in a solvent, such as acetonitrile. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+100^\circ\text{C}$, more preferably from 0°C to 50°C , in particular at ambient temperature.
- 13) A compound of formula (XI) where $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3$ and R^4 are as defined for a compound of formula (I), G is oxygen and R is C_1-C_6 alkoxy can be made by reacting a compound of formula (XII) where A^1, A^2, A^3, A^4 are as defined for a compound of formula (I) R is C_1-C_6 alkoxy, $R^{1'}$, $R^{2'}$ and $R^{3'}$ represent optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl, $R^{4'}$ represents optionally substituted alkyl and G is oxygen with a vinyl compound of formula (VI) where R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I), in the presence of a fluorine reagent such as potassium fluoride or tetrabutylammonium fluoride, in a solvent, for example THF. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+500^\circ\text{C}$, more preferably from 0°C to 100°C , in particular at ambient temperature. Vinyl compounds of formula (VI) are known from the literature (for example, from EP 1,731,512) or can be made by methods known to a person skilled in the art.
- 14) A compound of formula (I) where $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3$ and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and G is oxygen, can be made by reacting a carboxylic acid of formula (III) or an acid halide of formula (III') where A^1, A^2, A^3, A^4, R^3 and R^4 are as defined

for a compound of formula (I), G is oxygen and R is Br, Cl or F (which can be obtained from a compound of the formula (XI) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I), G is oxygen and R is C_1 - C_6 alkoxy), with an amine of formula HNR^1R^2 where R^1 and R^2 are as defined for a compound of formula (I) under conditions described under 8).

Scheme 2a



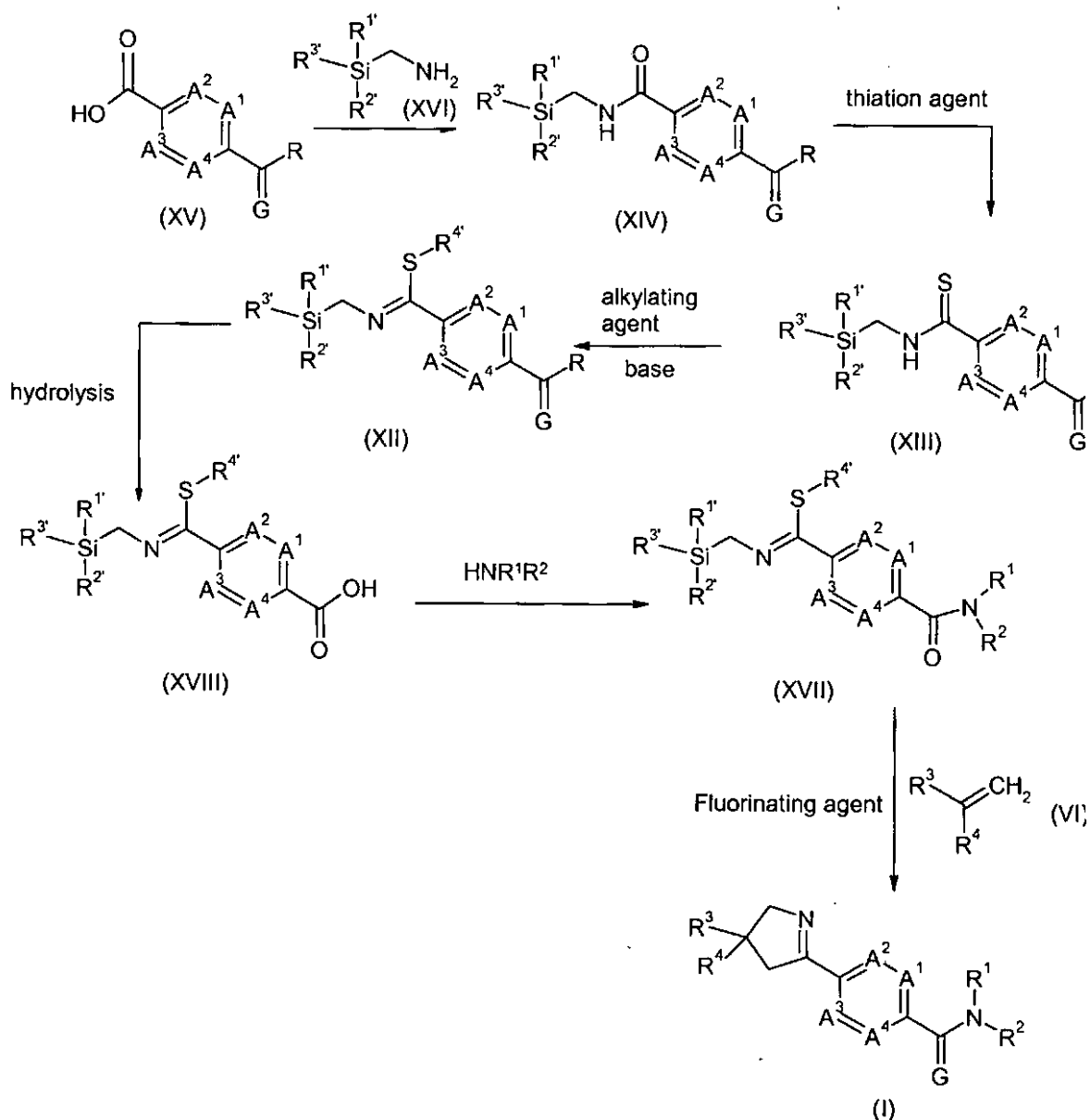
14a) Alternatively a compound of formula (III) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and G is Oxygen can be made by treatment of a compound of formula (XIA) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and R is C_1 - C_6 alkoxy under hydrolytic conditions followed by decarboxylation. Such conditions are, for example, treatment with an alkali hydroxide, such as sodium hydroxide or potassium hydroxide, in a solvent, such as ethanol or tetrahydrofuran, in the presence of water. Another alternative is the treatment of the ester with an acid, such as trifluoroacetic acid, in a solvent, such as dichloromethane, followed by addition of water. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+100^\circ\text{C}$, more preferably from 20°C to 80°C , in particular at 50°C .

14b) A compound of formula (XIA) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and R is C_1 - C_6 alkoxy, can be made reacting a compound of formula (XII) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 are as defined for a compound of formula (I) R is C_1 - C_6 alkoxy, R^1 , R^2 and R^3 represent optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl, R^4 represents optionally substituted alkyl and G is oxygen with a vinyl compound of

- 21 -

formula (VIA) where R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and R is C_1 - C_6 alkoxy, in the presence of a fluorine reagent such as potassium fluoride or tetrabutylammonium fluoride, in a solvent, for example THF. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+500^\circ\text{C}$, more preferably from 0°C to 100°C , in particular at ambient temperature. Vinyl compounds of formula (VIA) are known from the literature (for example, from J. Org. Chem. (2003), 68(15), 5925-5929) or can be made by methods known to a person skilled in the art.

Scheme 3



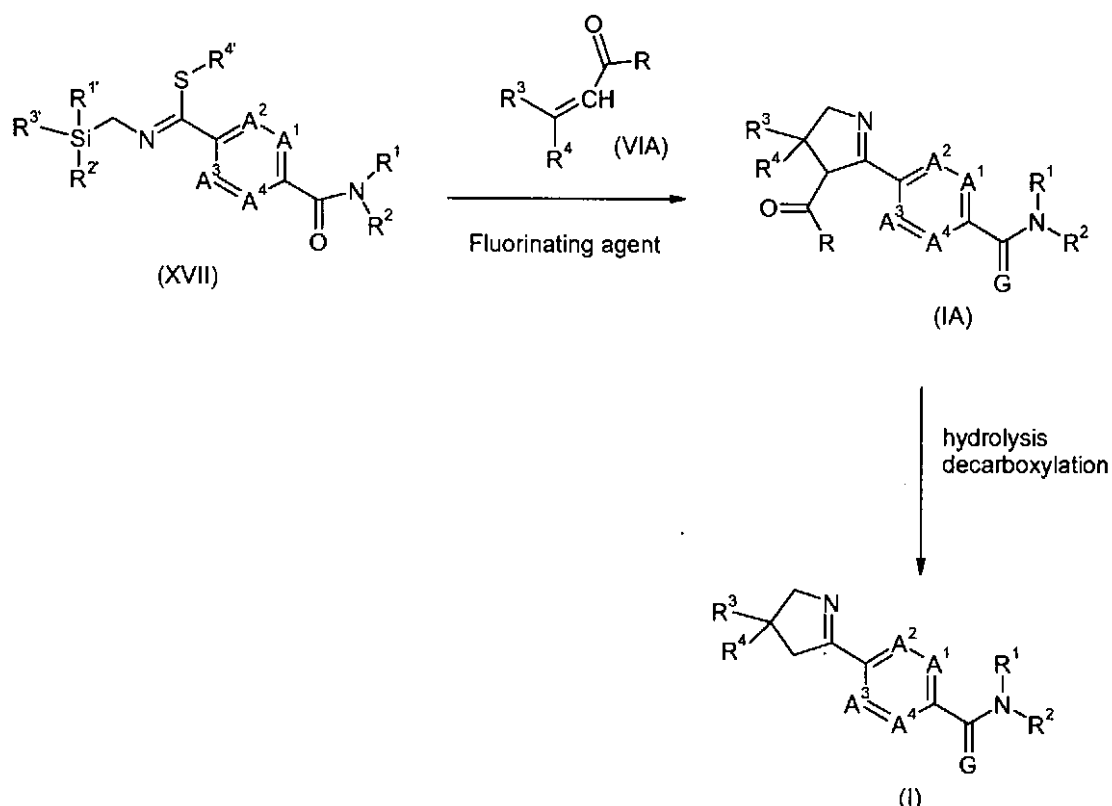
- 10 15) Carboxylic acids of formula (XVIII) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 are as defined for a compound of formula (I), R^1 , R^2 and R^3 represent optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl, R^4 represents optionally substituted alkyl and G is oxygen may be formed from esters of formula (XII), wherein R is C_1 - C_6 alkoxy. It is known to a person skilled in the art that there are many methods for the hydrolysis of such esters depending on

the nature of the alkoxy group. One widely used method to achieve such a transformation is the treatment of the ester with an alkali hydroxide, such as sodium hydroxide or lithium hydroxide, in a solvent, such as ethanol or tetrahydrofuran, in the presence of water. Another is the treatment of the ester with an acid, such as trifluoroacetic acid, in a solvent, such as dichloromethane, followed by addition of water. The reaction is carried out at temperatures of from 0°C to 150°C, preferably from 15°C to 100°C, in particular at 50°C.

16) A compound of formula (XVII) where A^1, A^2, A^3, A^4 are as defined for a compound of formula (I), $R^{1'}$, $R^{2'}$ and $R^{3'}$ represent optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl, $R^{4'}$ represents optionally substituted alkyl and G is oxygen may be formed by reaction of acids of formula (XVIII) where A^1, A^2, A^3, A^4 are as defined for a compound of formula (I), $R^{1'}$, $R^{2'}$ and $R^{3'}$ represent optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl, $R^{4'}$ represents optionally substituted alkyl and G is oxygen with an amine of formula HNR^1R^2 where R^1 and R^2 are as defined for a compound of formula (I) under conditions described under 8).

17) A compound of formula (I) where $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3$ and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and G is oxygen, can be made by reacting a compound of the formula (XVII) where $A^1, A^2, A^3, A^4, R^1, R^2, R^3$ and R^4 are as defined for a compound of formula (I), G is oxygen, $R^{1'}$, $R^{2'}$ and $R^{3'}$ represent optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl and $R^{4'}$ represents optionally substituted alkyl with a vinyl compound of formula (VI) where R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I), in the presence of a fluorine reagent such as potassium fluoride or tetrabutylammonium fluoride, in a solvent, for example THF under conditions described under 13).

Scheme 3a

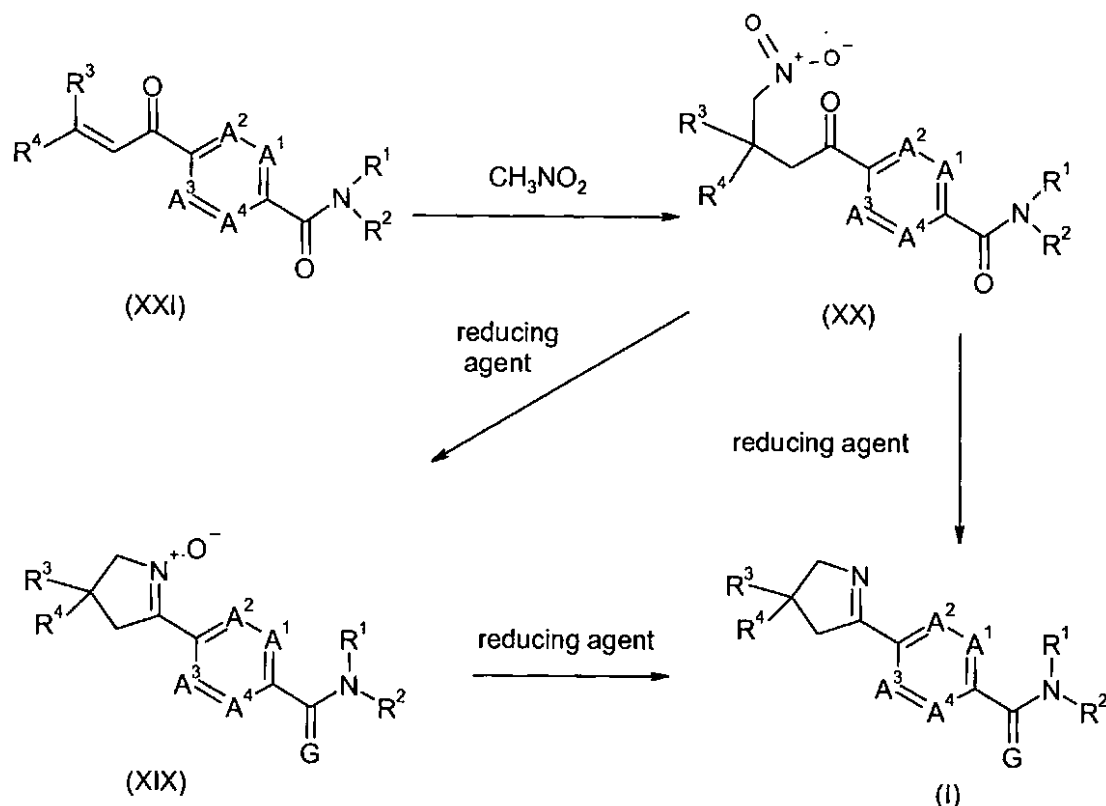


17a) Alternatively a compound of formula (I) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined herein and G is oxygen can be made by treatment of a compound of formula (IA) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I), G is oxygen, and R is $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkoxy, under hydrolytic conditions followed by decarboxylation. Such conditions are, for example, treatment with an alkali hydroxide, such as sodium hydroxide or potassium hydroxide, in a solvent, such as ethanol or tetrahydrofuran, in the presence of water. Another alternative is the treatment of the ester with an acid, such as trifluoroacetic acid, in a solvent, such as dichloromethane, followed by addition of water. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+100^\circ\text{C}$, more preferably from 20°C to 80°C , in particular at 50°C .

17b) A compound of formula (IA) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I), G is oxygen, and R is $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkoxy, can be made reacting a compound of formula (XVII) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 are as defined for a compound of formula (I), $R^{1'}$, R^2 , and R^3 represent optionally substituted alkyl or optionally substituted phenyl, $R^{4'}$ represents optionally substituted alkyl and G is oxygen with a vinyl compound of formula (VIA) where R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and R is $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkoxy, in the presence of a fluorine reagent such as potassium fluoride or tetrabutylammonium fluoride, in a solvent, for example THF. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to $+100^\circ\text{C}$, more preferably from 0°C to 100°C , in

particular at ambient temperature. Vinyl compounds of formula (VIA) are known from the literature (for example, from J. Org. Chem. (2003), 68(15), 5925-5929) or can be made by methods known to a person skilled in the art.

Scheme 4



18) A compound of formula (I) where A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined herein and G is oxygen, can be made by reacting a compound of the formula (XX) where A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I) and G is oxygen, with a reducing agent such as Zn/HCl, in a solvent, for example water or DMF or mixtures thereof. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to +500°C, more preferably from 0°C to 100°C, in particular at 80°C.

19) A compound of formula (XX) where A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I) and G is oxygen, can be made by reacting a compound of the formula (XXI) where A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I) and G is oxygen (which may be prepared according to the methods described in WO 2009/080250) with nitromethane in the presence of a base such as NaOH, in a solvent, for example water or DMF or mixtures thereof. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to +500°C, more preferably from 0°C to 100°C, in particular at ambient temperature.

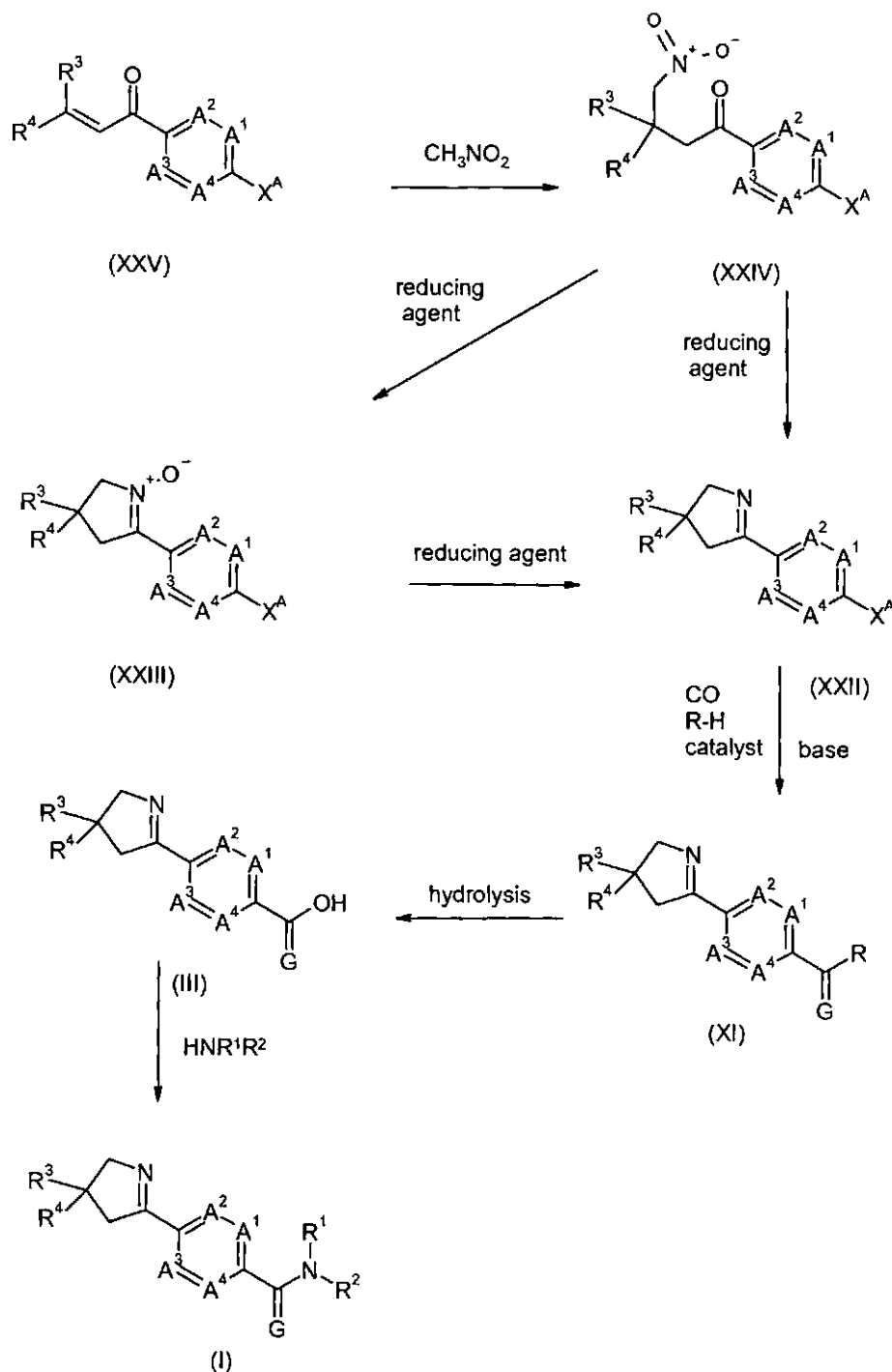
20) Alternatively, a compound of formula (I) where A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined herein and G is oxygen, as shown in Scheme 4 can be prepared from a

- 25 -

compound of the formula (XX) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and G is oxygen via an intermediate (XIX) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and G is oxygen, for example under reaction conditions described under 18).

- 5 Representative experimental conditions for this transformation are also described in Tetrahedron Letters 2003, 44, 3701-3703.

Scheme 5



- 21) A compound of formula (III) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I), G is oxygen can be made from a compound of the formula (XI)
- 10

where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I), G is oxygen and R is C_1 - C_6 alkoxy under conditions described under 6)

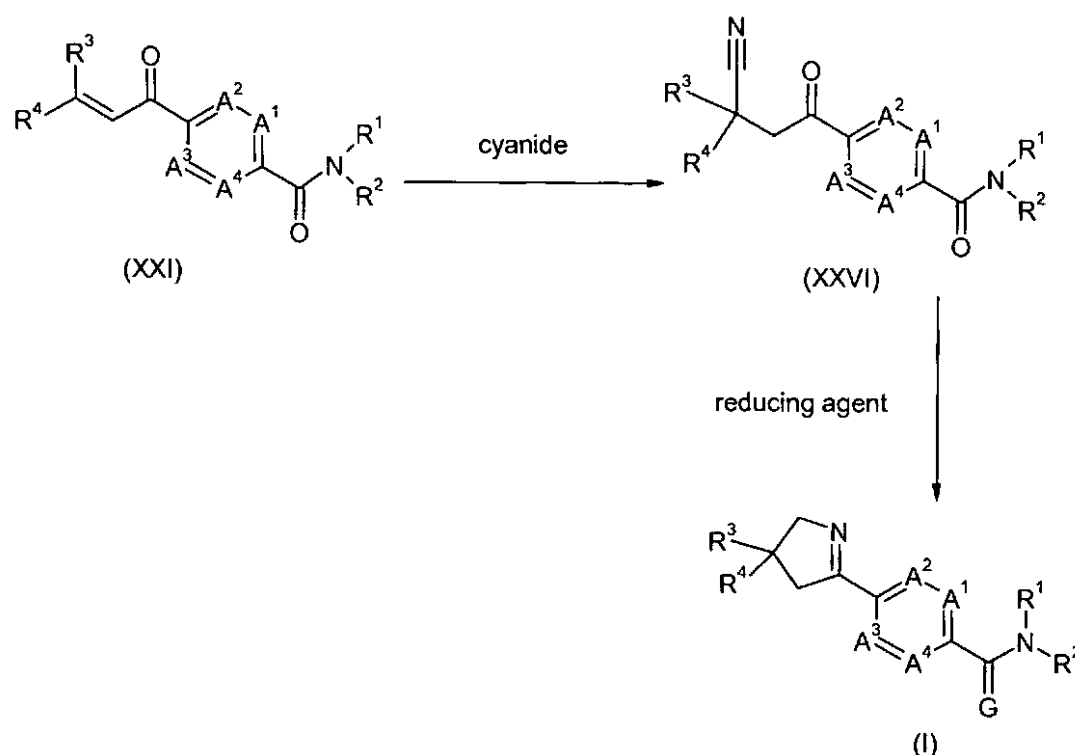
22) A compound of formula (XI) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I), G is oxygen and R is C_1 - C_6 alkoxy can be made by reacting a compound of formula (XXII) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom and G is oxygen as described under 5).

23) A compound of formula (XXII) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom and G is oxygen, can be made by reacting a compound of the formula (XXIV) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom and G is oxygen under conditions as described under 18).

24) Alternatively, compounds of formula (XXII) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom and G is oxygen, as shown in **Scheme 5** can be prepared from a compound of the formula (XXIV) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom and G is oxygen via an intermediate (XIII) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom and G is oxygen for example under reaction conditions described under 18).

25) A compound of formula (XXIV) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom and G is oxygen, can be made by reacting a compound of the formula (XXV) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom and G is oxygen (which may be prepared according to the methods described in WO 2009/080250) under conditions as described under 19).

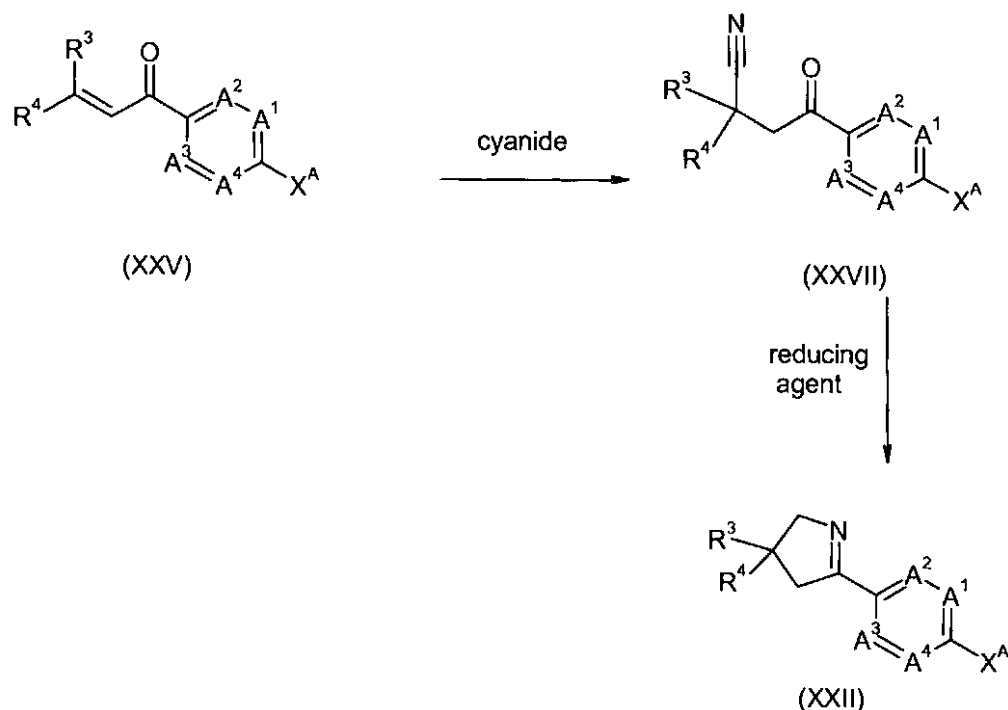
Scheme 6



26) Alternatively, a compound of formula (I) where A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I) and G is oxygen, can be made by reacting a compound of the formula (XXVI) where A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I) and G is oxygen, with a reducing agent such as Raney Ni /H₂, in a solvent, for example methanol or ethanol. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to +500°C, more preferably from 0°C to 100°C. Representative experimental conditions for this transformation are described by Allen, C.F.H. and Wilson, C.V. in Org Synth. (1947), 27.

27) A compound of formula (XXVI) where A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I) and G is oxygen, can be made by reacting a compound of the formula (XXI) where A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I) and G is oxygen (which may be prepared according to the methods described in WO 2009/080250) with a cyanide source such as sodium cyanide, potassium cyanide, trimethylsilyl cyanide, acetone cyanohydrin, or diethylaluminium cyanide, in a solvent, for example toluene, tetrahydrofuran, acetone, acetic acid, ethanol, or water or mixtures thereof. The reaction is carried out preferably at a temperature of from -20°C to +500°C, more preferably from 0°C to 100°C, in particular at ambient temperature. Representative experimental conditions for this transformation are described in Tetrahedron, 64(17), 3642-3654; 2008.

Scheme 7

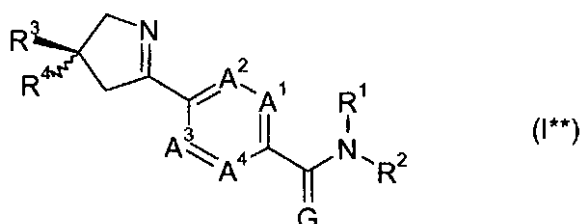
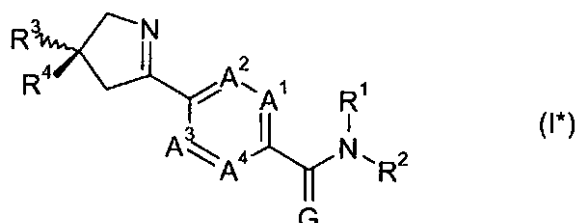


28) A compound of formula (XXII) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom and G is oxygen, can be made by reacting a compound of the formula (XXVII) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom and G is oxygen (which may be prepared according to the methods described in WO 2009/080250) under conditions as described under 26).

29) A compound of formula (XXVII) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom and G is oxygen, can be made by reacting a compound of the formula (XXV) where A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) and X^A is a leaving group, for example a halogen atom, such as a bromine atom and G is oxygen under conditions as described under 27).

Compounds of formula (I) contain a chiral centre giving rise to enantiomers of the formula (I*) and (I**).

- 29 -



Enantiomerically enriched mixtures of compounds of formula (I*) or (I**) may be prepared, for example, according to schemes 4 or 5 by formation of intermediate XX or XXIV via an asymmetric Michael addition, see for example J. Org. Chem. 2008, 73, 3475-3480 and references cited therein". Alternatively, such enantiomerically enriched mixtures may be prepared according to schemes 6 or 7 by stereoselective addition of cyanide, see for example J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 6072-6073.

A compound of formula (I) may be a mixture of compounds I* and I** in any ratio e.g. in a molar ratio of 1:99 to 99:1, e.g. 10:1 to 1:10, e.g. a substantially 50:50 molar ratio. For example, in an enantiomerically enriched mixture of formula I**, the molar proportion of compound I** compared to the total amount of both enantiomers is for example greater than 50%, e.g. at least 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, or at least 99%. Likewise, in an enantiomerically enriched mixture of formula I*, the molar proportion of the compound of formula I* compared to the total amount of both enantiomers is for example greater than 50%, e.g. at least 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, or at least 99%.

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 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).

The compounds of the invention may be used for example on turf, ornamentals, such as flowers, shrubs, broad-leaved trees or evergreens, for example conifers, as well as for tree injection, pest management and the like.

Examples of pest species which may be controlled by the compounds of formula (I) 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), *Leptocorisa* spp. (stinkbugs), *Frankliniella occidentalis* (thrip), *Thrips* spp. (thrips), *Leptinotarsa decemlineata* (Colorado potato beetle), *Anthonomus grandis* (boll weevil), *Aonidiella* spp. (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), *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 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), *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 compounds of the invention may also be used for controlling insects that are resistant to known insecticides.

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 for example 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
5 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
10 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,
15 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
20 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).

25 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;
30 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
5 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
10 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)).

15 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,
20 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.

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

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
30 dodecylbenzenesulfonate, butyl-naphthalene 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 sulfonates, taurates and lignosulfonates.

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

5 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, nonylphenol or octylcresol); partial esters derived from long chain fatty acids or hexitol anhydrides; condensation products of said partial esters with ethylene oxide; block
10 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.

Suitable suspending agents include hydrophilic colloids (such as polysaccharides, polyvinylpyrrolidone or sodium carboxymethylcellulose) and swelling clays (such as
15 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 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
20 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
25 water-soluble bag) in soil or an aqueous environment.

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.

30 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 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 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 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 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 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, gamma-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;

- 38 -

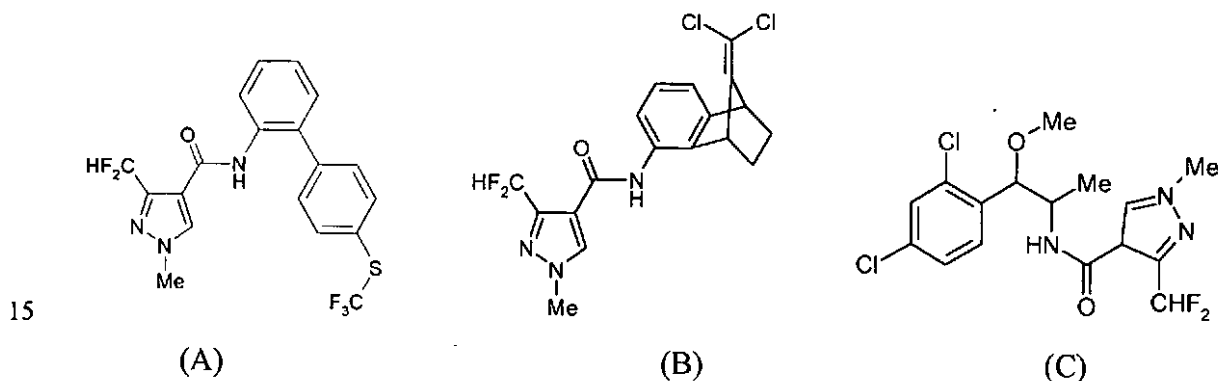
- c) Carbamates (including aryl carbamates), such as pirimicarb, triazamate, cloethocarb, carbofuran, furathiocarb, ethiofencarb, aldicarb, thiofurox, carbosulfan, bendiocarb, fenobucarb, propoxur, methomyl or oxamyl;
- d) Benzoyl ureas, such as diflubenzuron, triflumuron, hexaflumuron, flufenoxuron or
5 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;
- 10 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;
- 15 l) Neonicotinoid compounds, such as imidacloprid, thiacloprid, acetamiprid, nitenpyram, dinotefuran, thiamethoxam, clothianidin, nithiazine or flonicamid;
- m) Diacylhydrazines, such as tebufenozide, chromafenozide or methoxyfenozide;
- n) Diphenyl ethers, such as diofenolan or pyriproxifen;
- o) Indoxacarb;
- 20 p) Chlorfenapyr;
- q) Pymetrozine;
- r) Spirotetramat, spiroticlofen or spiromesifen;
- s) Diamides, such as flubendiamide, chlorantraniliprole or cyantraniliprole;
- t) Sulfoxaflor;
- 25 u) Metaflumizone;
- v) Fipronil and Ethiprole; or
- w) Pyrifluquinazon.

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
30 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 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 dicofof or propargite; acaricides, such as bromopropylate or chlorobenzilate; or growth regulators, such as hydramethylnon, cyromazine, methoprene, chlorfluazuron or diflubenzuron).

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-trifluoromethyl-benzimidazole-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), 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) (e.g. acibenzolar-S-methyl), alanycarb, aldimorph, anilazine, azaconazole, azoxystrobin, benalaxyl, benomyl, benthiavalicarb, biloxazol, bitertanol, bixafen, blasticidin S, boscalid, bromuconazole, bupirimate, captafol, captan, carbendazim, carbendazim chlorhydrate, carboxin, carpropamid, carvone, CGA41396, CGA41397, chinomethionate, chlorothalonil, chlorozolinate, clozylacon, copper containing compounds such as copper oxychloride, copper oxyquinolate, copper sulfate, copper tallate and Bordeaux mixture, cyclufenamid, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, debacarb, di-2-pyridyl disulfide 1,1'-dioxide, dichlofluanid, diclomezine, dicloran, diethofencarb, difenoconazole, difenzoquat, diflumetorim, *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-thioethylidencamino-oxycarbonyl)amino]thio)- β -alaninate, etridiazole, famoxadone, fenamidone (RPA407213), fenarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenhexamid (KBR2738), fenciclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin acetate, fentin hydroxide, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumctover, fluopyram, fluoxastrobin, fluoroimide, fluquinconazole, flusilazole, flutolanil, flutriafol, fluxapyroxad, folpet, fuberidazole, furalaxyl, furametpyr, guazatine, hexaconazole, hydroxyisoxazole, hymexazole, imazalil, imibenconazole, iminoctadine, iminoctadine triacetate, ipconazole, iprobenfos, iprodione, iprovalicarb (SZX0722), isopropanyl butyl carbamate, isoprothiolane, isopyrazam, kasugamycin, kresoxim-methyl, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, mandipropamid, maneb, mefenoxam, metalaxyl, mepanipyrim, mepronil, 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, penflufen, penthiopyrad, phenazin oxide, phosetyl-Al, phosphorus acids, phthalide, picoxystrobin (ZA1963), polyoxinD, 5 polyram, probenazole, prochloraz, procymidone, propamocarb, propiconazole, propineb, propionic acid, prothioconazole, pyrazophos, pyrifenox, pyrimethanil, pyraclostrobin, pyroquilon, pyroxyfur, pyrrolnitrin, quaternary ammonium compounds, quinomethionate, quinoxifen, quintozone, sedaxane, sipconazole (F-155), sodium pentachlorophenate, spiroxamine, streptomycin, sulfur, tebuconazole, tecloftalam, tecnazene, tetraconazole, 10 thiabendazole, thifluzamid, 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole, thiophanate-methyl, thiram, timibenconazole, tolclofos-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triazbutil, triazoxide, tricyclazole, tridemorph, trifloxystrobin (CGA279202), triforine, triflumizole, triticonazole, validamycin A, vapam, vinclozolin, zineb and ziram, a compound of formula (A), a compound of formula (B) and a compound of formula (C)



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.

20 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 example of a plant growth regulator for use in cotton is PIX™.

25 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 suspoemulsion (SE) formulation.

5 The following Examples illustrate, but do not limit, the invention.

Preparation Examples

10 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 A

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, length (mm) 30, internal diameter (mm) 3, particle size (µm) 3, temperature (°C) 60, DAD wavelength range (nm): 200 to 500, solvent gradient: A = 0.05% v/v formic acid in water and B = 0.04% v/v formic acid in acetonitrile / methanol (4:1).			
	Time (min)	A%	B%	Flow (ml/min)
	0.0	95	5.0	1.7
	2.0	0.0	100	1.7
	2.8	0.0	100	1.7
	2.9	95	5.0	1.7

15

Method B

MS	ZMD Mass Spectrometer from Waters (single quadrupole mass spectrometer), ionization method: electrospray, polarity: positive ionization, capillary (kV) 3.00, cone (V) 30.00, extractor (V) 3.00, source temperature (°C) 150, desolvation temperature (°C) 320, conc gas flow (L/Hr) 50, desolvation gas flow (L/Hr) 400, mass range: 150 to 800 Da.			
LC	Alliance 2795 LC HPLC from Waters: quaternary pump, heated column compartment and diode-array detector. Column: Waters Atlantis dc18, length (mm) 20, internal diameter (mm) 3, particle size (µm) 3, temperature (°C) 40, DAD wavelength range (nm): 200 to 500, solvent gradient: A = 0.1% v/v formic acid in water and B = 0.1% v/v formic acid in acetonitrile.			

- 42 -

	Time (min)	A%	B%	Flow (ml/min)
	0.0	80	20	1.7
	5.0	0.0	100	1.7
	5.6	0.0	100	1.7
	6.0	80	20	1.7

Method C

MS	ZQ Mass Spectrometer from Waters (single quadrupole mass spectrometer), ionization method: electrospray, polarity: positive ionization, capillary (kV) 3.00, cone (V) 30.00, extractor (V) 3.00, source temperature (°C) 100, desolvation temperature (°C) 200, cone gas flow (L/Hr) 200, desolvation gas flow (L/Hr) 250, mass range: 150 to 800 Da.			
LC	1100er Series HPLC from Agilent: quaternary pump, heated column compartment and diode-array detector. Column: Waters Atlantis dc18, length (mm) 20, internal diameter (mm) 3, particle size (µm) 3, temperature (°C) 40, DAD wavelength range (nm): 200 to 500, solvent gradient: A = 0.1% v/v formic acid in water and B = 0.1% v/v formic acid in acetonitrile.			
	Time (min)	A%	B%	Flow (ml/min)
	0.0	90	10	1.7
	5.5	0.0	100	1.7
	5.8	0.0	100	1.7
	5.9	90	10	1.7

Method D

MS	ZMD Mass Spectrometer from Waters (single quadrupole mass spectrometer), ionization method: electrospray, polarity: positive ionization, capillary (kV) 3.00, cone (V) 30.00, extractor (V) 3.00, source temperature (°C) 150, desolvation temperature (°C) 320, cone gas flow (L/Hr) 50, desolvation gas flow (L/Hr) 400, mass range: 150 to 800 Da.			
LC	Alliance 2795 LC HPLC from Waters: quaternary pump, heated column compartment and diode-array detector. Column: Waters Atlantis dc18, length (mm) 20, internal diameter (mm) 3, particle size (µm) 3, temperature (°C) 40, DAD wavelength range (nm): 200 to 500, solvent gradient: A = 0.1% v/v formic acid in water and B = 0.1% v/v formic acid in acetonitrile.			
	Time (min)	A%	B%	Flow (ml/min)
	0.0	80	20	1.7
	2.5	0.0	100	1.7
	2.8	0.0	100	1.7
	2.9	80	20	1.7

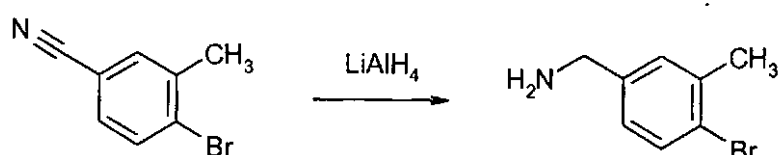
5

Method E

MS	ZQ Mass Spectrometer from Waters (single quadrupole mass spectrometer), ionization method: electrospray, polarity: positive ionization, capillary (kV) 3.00, cone (V) 30.00, extractor (V) 3.00, source temperature (°C) 100, desolvation temperature (°C) 200, cone gas flow (L/Hr) 200, desolvation gas flow (L/Hr) 250, mass range: 150 to 800 Da.			
----	---	--	--	--

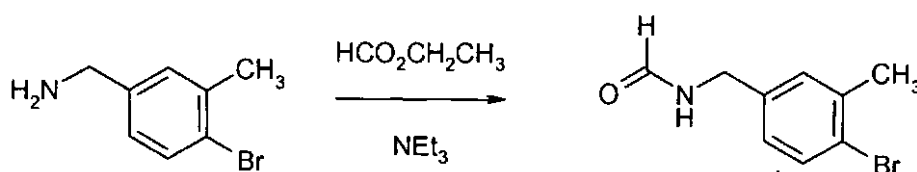
LC	1100er Series HPLC from Agilent: quaternary pump, heated column compartment and diode-array detector.			
	Column: Waters Atlantis dc18, length (mm) 20, internal diameter (mm) 3, particle size (μm) 3, temperature (°C) 40, DAD wavelength range (nm): 200 to 500, solvent gradient: A = 0.1% v/v formic acid in water and B = 0.1% v/v formic acid in acetonitrile.			
	Time (min)	A%	B%	Flow (ml/min)
	0.0	80	20	1.7
	2.5	0.0	100	1.7
	2.8	0.0	100	1.7
	2.9	80	20	1.7

Example I1: Preparation of 4-bromo-3-methyl-benzylamine

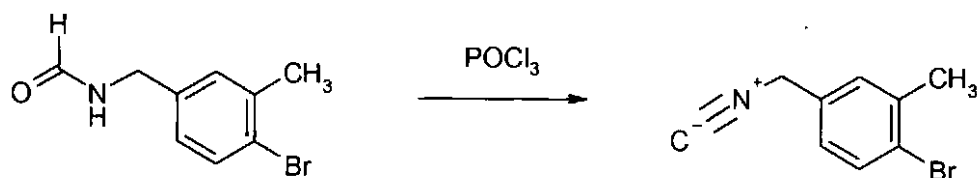


To a solution of 4-bromo-3-methyl-benzonitrile (commercially available) (15 g) in diethyl ether (150 ml) under an argon atmosphere was added a solution of lithium aluminum hydride in diethyl ether (1M) (150 ml) at ambient temperature. The reaction mixture was stirred at 40°C for 2 hours. Then the reaction mixture was cooled to 0°C and quenched by successive addition of water (10.5 ml), aqueous sodium hydroxide (20% w/w) (7.5 ml) and water (37.5 ml). The phases were separated. The organic phase was filtered through a plug of silica gel and the filtrate concentrated to give 4-bromo-3-methyl-benzylamine (15.11 g) as a yellow oil. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.47 (d, 1H), 7.19 (s, 1H), 6.98 (d, 1H), 3.80 (s, 2H), 2.39 (s, 3H) ppm.

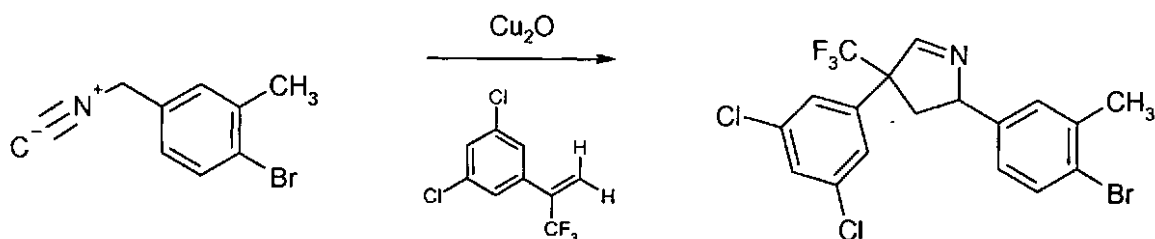
Example I2: Preparation of N-(4-bromo-3-methyl-benzyl)-formamide



To a solution of 4-bromo-3-methyl-benzylamine (15.11 g) (Example I1) in ethyl formate (150 ml) was added triethylamine (1.5 ml) at ambient temperature. The reaction mixture was stirred at reflux for 16 hours. The reaction mixture was concentrated and the residue was triturated with diisopropyl ether / heptane (1:1) (100 ml) to give N-(4-bromo-3-methyl-benzyl)-formamide (14.04 g) as a white solid. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.28 (s, 1H), 7.49 (m, 1H), 7.16 (s, 1H), 6.97 (m, 1H), 5.85 (s, 1H), 4.42 (m, 2H), 2.39 (s, 3H) ppm.

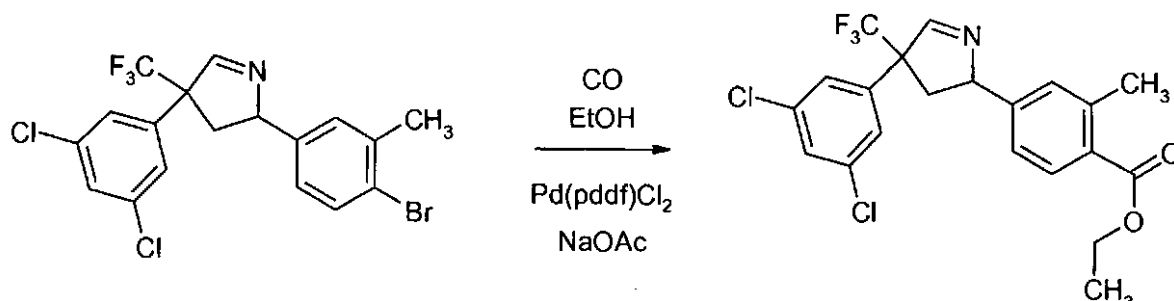
Example I3: Preparation of 1-bromo-4-isocyanomethyl-2-methyl-benzene

To a solution of *N*-(4-bromo-3-methyl-benzyl)-formamide (4.3 g) (Example I2) in dichloromethane (70 ml) was added a solution of phosphorus oxychloride (2.8 g) in dichloromethane (15 ml) at 0-5°C. The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 16 hours. The reaction mixture was poured onto a mixture of ice and water (400 ml), and sodium hydrogen carbonate (saturated) (100 ml) and ethyl acetate (250 ml) were added. The phases were separated and the organic phase was washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated to give 1-bromo-4-isocyanomethyl-2-methyl-benzene (4.52 g) as a brown oil. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.54 (m, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.03 (m, 1H), 4.57 (s, 2H), 2.42 (s, 3H) ppm.

Example I4: Preparation of 2-(4-bromo-3-methyl-phenyl)-4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-3,4-dihydro-2H-pyrrole

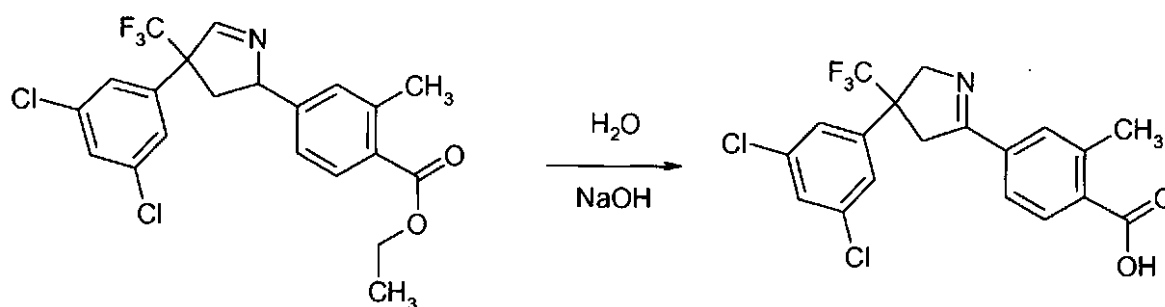
A mixture of 1,3-dichloro-5-(1-trifluoromethyl-vinyl)-benzene (8.03 g) (made as described in EP 1,731,512), 1-bromo-4-isocyanomethyl-2-methyl-benzene (Example I3) (4.16 g) and copper(I) oxide (0.13 g) in toluene (50 ml) was stirred at 110°C for 16 hours. The reaction mixture was concentrated and the residue purified by chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / heptane) to give 2-(4-bromo-3-methyl-phenyl)-4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-3,4-dihydro-2H-pyrrole (2.39 g). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.39-6.86 (m, 7H), 5.39-4.98 (m, 1H), 3.24-2.77 (m, 1H), 2.35 (m, 3H), 2.32-2.09 (m, 1H) ppm.

Example 15: Preparation of 4-[4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-benzoic acid ethyl ester



To a solution of 2-(4-bromo-3-methyl-phenyl)-4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-3,4-dihydro-2H-pyrrole (Example 14) (7.0 g) in a mixture of ethanol (60 ml) and dimethylformamide (20 ml), was added dichloro 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene palladium(II) dichloromethane adduct ("Pd(dppf)Cl₂") (0.8 g) and sodium acetate (1.4 g) at ambient temperature. The reaction mixture was stirred in a pressure reactor in an atmosphere of carbon monoxide (6 bar) at 85°C for 16 hours. The reaction mixture was cooled to ambient temperature, the ethanol was evaporated and aqueous sodium hydrogen carbonate (saturated) (200 ml) and ethyl acetate (250 ml) were added. The phases were separated and the organic phase was dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: gradient of 0-4% v/v methanol in dichloromethane) to give 4-[4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-benzoic acid ethyl ester (2.8 g). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 8.04-7.06 (m, 7H), 5.46-5.06 (m, 1H), 4.35 (m, 2H), 3.27-3.79 (m, 1H), 2.59 (m, 3H), 2.38-2.10 (m, 1H), 1.39 (m, 3H) ppm.

Example 16: Preparation of 4-[4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-benzoic acid



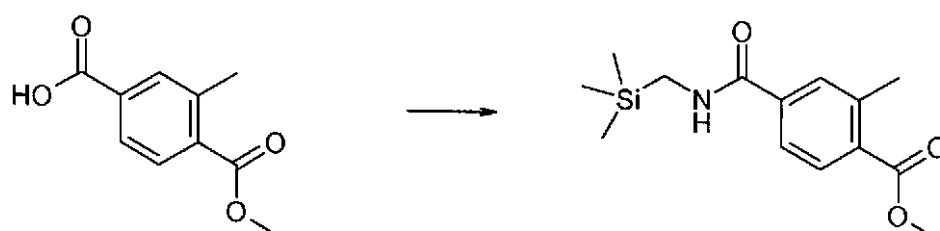
To a solution of 4-[4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-benzoic acid ethyl ester (Example 15) (2.8 g) in ethanol (40 ml) was added a solution of sodium hydroxide (0.51 g) in water (15 ml). The reaction mixture was stirred at

- 46 -

reflux for 1 hour. After cooling to ambient temperature aqueous hydrochloric acid (1M) (20 ml), water (150 ml) and ethyl acetate (200 ml) was added. The phases were separated and the organic phase was washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was recrystallised from diisopropyl ether to give 4-[4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-benzoic acid (2.02 g) as a white solid.

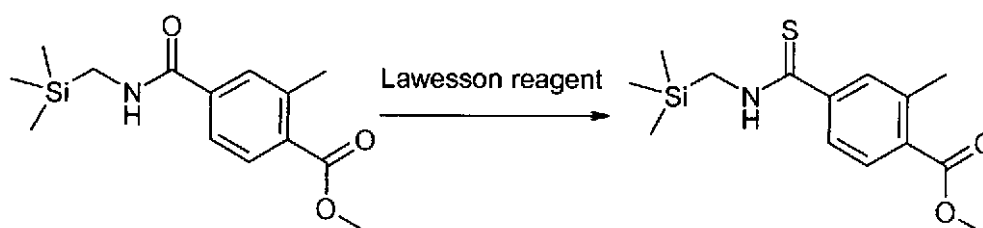
1H-NMR (d_6 -DMSO, 400 MHz): 13.07 (s, 1H), 7.91-7.58 (m, 6H), 4.85 (d, 1H), 4.44 (d, 1H), 3.92-3.35 (m, 2H), 2.58 (s, 3H) ppm.

Example I7: Preparation of 2-methyl-N-trimethylsilanylmethyl-terephthalamic acid methyl ester



To a solution of 2-methyl-terephthalic acid 1-methylester (preparation see WO 2000/021920) (1.43 g) in dichloromethane (10 ml) was added N-(-3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid hydrochloride (1.84 g), N,N-dimethylaminopyridine (0.41 g) and trimethylsilylmethylamine (1 ml). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 2 hours. The reaction mixture was concentrated and the residue purified by chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / heptanes 1:3) to give 2-methyl-N-trimethylsilanylmethyl-terephthalamic acid methyl ester (1.85 g). 1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.72 (d, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.40 (d, 1H), 5.85 (s, 1H), 3.78 (s, 3H), 2.84 (d, 2H), 2.49 (s, 3H), 0.00 (s, 9H) ppm. 2-Methyl-N-trimethylsilanylmethyl-terephthalamic acid tert-butyl ester was obtained using a similar procedure. 1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 7.82 (d, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.39 (d, 1H), 5.70 (s, 1H), 2.82 (d, 2H), 2.48 (s, 3H), 1.48 (s, 9H), 0.00 (s, 9H) ppm.

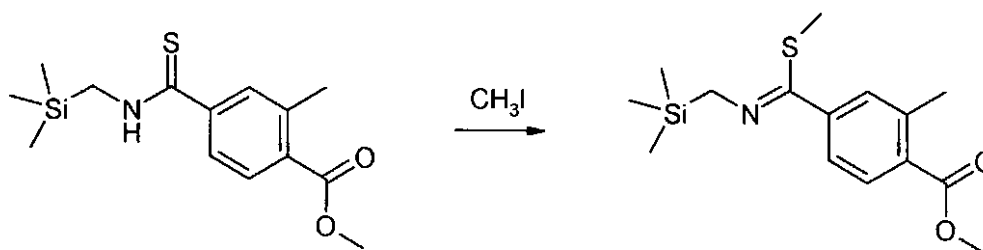
Example I8: Preparation of 2-methyl-4-(trimethylsilanylmethyl-thiocarbamoyl)-benzoic acid methyl ester



To a solution of 2-methyl-N-trimethylsilanylmethyl-terephthalamic acid methyl ester (Example I7) (1.83 g) in toluene (50 ml) was added 2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide (Lawesson reagent) (2.65 g). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 30 minutes and then at 110 °C for 1.5 hours. The reaction mixture was concentrated and the residue purified by chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / heptanes 1:5) to give 2-methyl-4-(trimethylsilanylmethyl-thiocarbamoyl)-benzoic acid methyl ester (1.85 g). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.75-7.20 (m, 3H), 3.70 (s, 3H), 3.35 (m, 2H), 2.45 (s, 3H), 0.00 (s, 9H) ppm.

2-Methyl-4-(trimethylsilanylmethyl-thiocarbamoyl)-benzoic acid tert-butyl ester was obtained using a similar procedure. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.62 (d, 1H), 7.40 (s, br, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.25 (d, 1H), 3.35 (d, 2H), 2.40 (s, 3H), 1.40 (s, 9H), 0.00 (s, 9H) ppm.

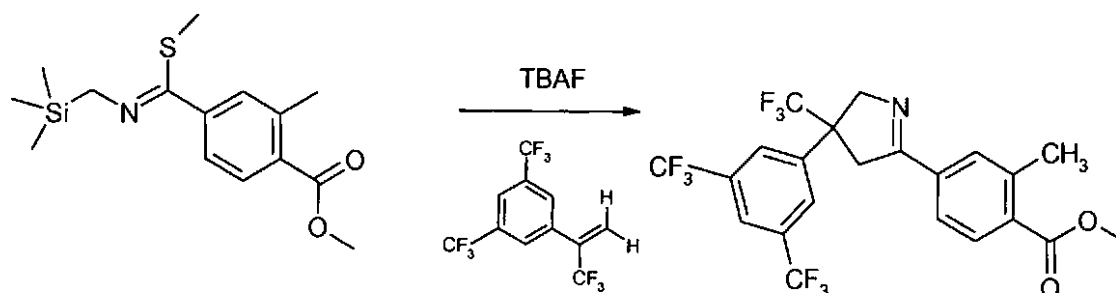
Example I9: Preparation of 2-methyl-4-(methylsulfanyl-trimethylsilanylmethylimino)-methyl)-benzoic acid methyl ester



To a solution of 2-methyl-4-(trimethylsilanylmethyl-thiocarbamoyl)-benzoic acid methyl ester (Example I8) (200 mg) in acetonitrile (4 ml) was added potassium carbonate (140 mg) and methyl iodide (120 mg). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 20 hours. Water and ethyl acetate was added to the reaction mixture. The phases were separated and the organic phase was washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue purified by chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / heptanes 1:5) to give 2-methyl-4-(methylsulfanyl-trimethylsilanylmethylimino)-methyl)-benzoic acid methyl ester (124 mg). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.82-7.20 (m, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.50 (m, 2H), 2.50 (s, 3H), 1.92 (s, 3H), 0.00 (s, 9H) ppm.

2-Methyl-4-{methylsulfanyl-[(E)-trimethylsilanylmethylimino]-methyl}-benzoic acid tert-butyl ester was obtained using a similar procedure. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.62 (d, 1H), 7.23-7.20 (m, 2H), 3.03 (m, 2H), 2.48 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 1.45 (s, 9H), 0.00 (s, 9H) ppm.

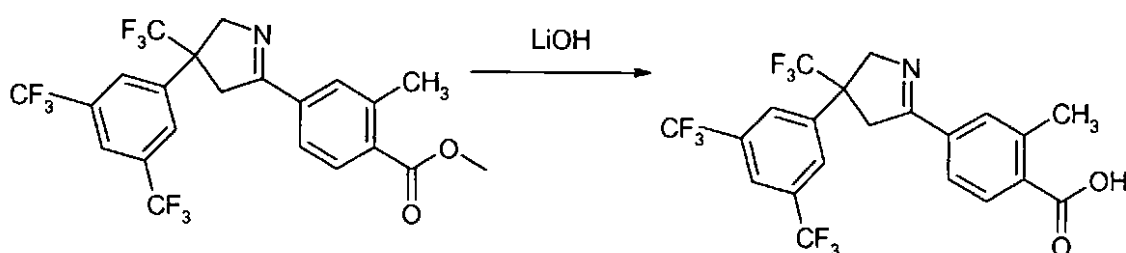
Example I10: Preparation of 4-[4-(3,5-Bis-trifluoromethyl-phenyl)-4-trifluoromethyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-benzoic acid methyl ester



To a solution of 2-methyl-4-(methylsulfanyl-trimethylsilanylmethylimino)-methyl-benzoic acid methyl ester (Example I9) (135 mg) and 1,3-bis-trifluoromethyl-5-(1-trifluoromethyl-vinyl)-benzene (see WO 2007125984) (179 mg) in THF (5 ml) was added at 5 °C tetrabutylammonium fluoride (TBAF) (0.11 ml, 1M in THF). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 5 hours. The reaction mixture was filtered over silica and concentrated. The residue was purified by preparative HPLC to give 4-[4-(3,5-bis-trifluoromethyl-phenyl)-4-trifluoromethyl-3,4-dihydro-2H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-benzoic acid methyl ester (124 mg). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.60-7.70 (m, 6H), 5.03 (d, 1H), 4.52 (d, 1H), 3.98-3.90 (m, 4H), 3.55-3.40 (m, 1H), 2.68 (s, 3H) ppm.

2-Methyl-4-[4-(3,4,5-trichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-benzoic acid methyl ester was obtained using a similar procedure. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.0-7.42 (m, 5H), 4.90 (d, 1H), 4.45 (d, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.80 (d, 1H), 3.45 (d, 1H), 2.65 (s, 3H) ppm.

Example I11: Preparation of 4-[4-(3,5-Bis-trifluoromethyl-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-benzoic acid



To a solution of 2-methyl-4-(methylsulfanyl-trimethylsilanylmethylimino)-methyl-benzoic acid methyl ester (Example I10) (115 mg) in THF (4 ml) and water (2 ml) was added Lithium hydroxide monohydrate (24 mg). The reaction mixture was stirred at 50 °C for 16 hours. The reaction mixture was cooled to ambient temperature and diluted with water, acidified by addition of aqueous hydrochloric acid (1M) and extracted twice with ethyl acetate. The combined organic phases were washed with brine, dried over sodium sulfate and

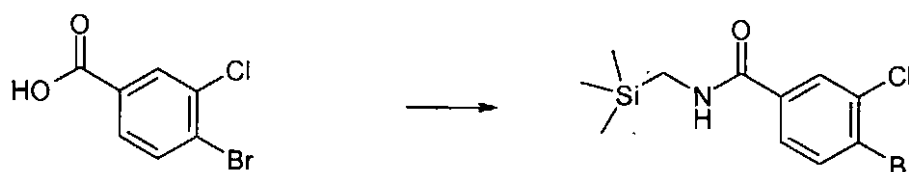
- 49 -

concentrated to give 4-[4-(3,5-Bis-trifluoromethyl-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-benzoic acid (109 mg). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.15-7.72 (m, 6H), 5.05 (d, 1H), 4.55 (d, 1H), 3.95 (d, 1H), 3.55 (d, 1H), 2.70 (s, 3H) ppm.

2-Methyl-4-[4-(3,4,5-trichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-

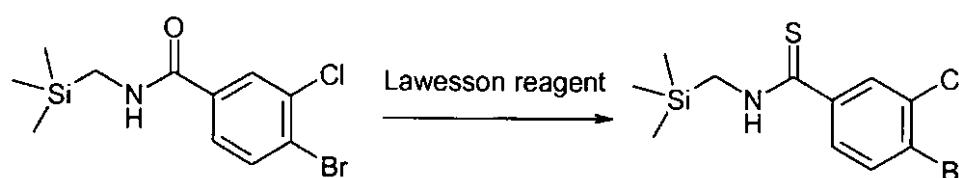
benzoic acid was obtained using a similar procedure. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.95-7.55 (m, 5H), 4.76 (d, 1H), 4.30 (d, 1H), 3.65 (d, 1H), 3.30 (d, 1H), 2.55 (s, 3H) ppm.

Example I12: Preparation of 4-Bromo-3-chloro-N-trimethylsilanylmethyl-benzamide



To a solution of 4-bromo-3-chloro-benzoic acid (commercially available) (5.0 g) in dichloromethane (30 ml) was added N-(-3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid hydrochloride (5.29 g), N,N-dimethylaminopyridine (1.19 g) and trimethylsilylmethylamine (2.85 ml). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 5 hours. Water and dichloromethane was added to the reaction mixture. The phases were separated and the organic phase was washed with brine, dried over sodium sulfate and filtered through silica gel. The reaction mixture was concentrated to give 4-bromo-3-chloro-N-trimethylsilanylmethyl-benzamide (4.87 g). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.68 (d, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.33 (d, 1H), 5.85 (s, 1H), 2.84 (d, 2H), 0.00 (s, 9H) ppm.

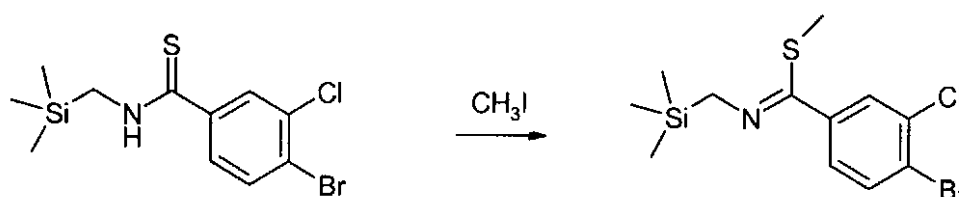
Example I13: Preparation of 4-Bromo-3-chloro-N-trimethylsilanylmethylthiobenzamide



- 50 -

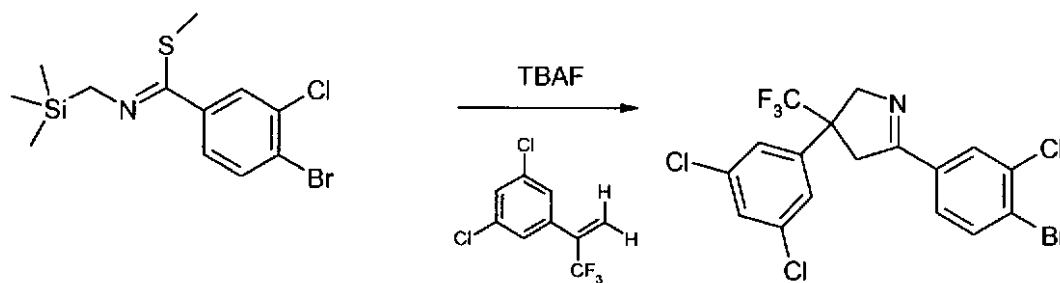
To a solution of 4-bromo-3-chloro-N-trimethylsilanylmethyl-benzamide (Example I12) (4.6 g) in toluene (150 ml) was added 2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetane 2,4-disulfide (Lawesson reagent) (5.8 g). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 30 minutes and then at 110 °C for 1.5 hours. The reaction mixture was concentrated and the residue purified by chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / heptanes 1:5) to give 4-bromo-3-chloro-N-trimethylsilanylmethylthiobenzamide (4.64 g). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.60 (d, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.25 (d, 1H), 3.33 (d, 2H), 0.00 (s, 9H) ppm.

Example I14: Preparation of 4-Bromo-3-chloro-N-trimethylsilanylmethyl-thiobenzimidic acid methyl ester



To a solution of 4-bromo-3-chloro-N-trimethylsilanylmethylthiobenzamide (Example I13) (4.43 g) in butanone (80 ml) was added potassium carbonate (2.73 g) and methyl iodide (1.02 ml). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 20 hours. The reaction mixture was concentrated and the residue purified by chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / heptanes 1:5) to give of 4-bromo-3-chloro-N-trimethylsilanylmethylthiobenzimidic acid methyl ester (2.56 g). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.55-7.15 (m, 3H), 3.55 (s, 2H), 1.98 (s, 3H), 0.00 (s, 9H) ppm.

Example I15: Preparation of 5-(4-Bromo-3-chloro-phenyl)-3-(3,5-dichloro-phenyl)-3-methyl-3,4-dihydro-2H-pyrrole

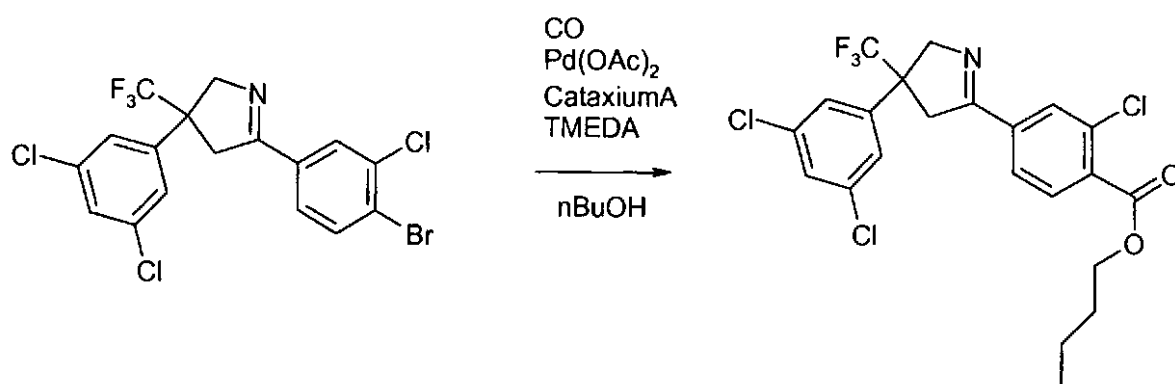


To a solution of 4-bromo-3-chloro-N-trimethylsilanylmethylthiobenzimidic acid methyl ester (Example I14) (1.83 g) and 1,3-dichloro-5-(1-trifluoromethyl-vinyl)-benzene (see WO 2007125984) (1.38 g) in THF (25 ml) was added at -5 °C tetrabutylammonium fluoride trihydrate (TBAF) (0.41 g) dissolved in THF (15 ml). The reaction mixture was

- 51 -

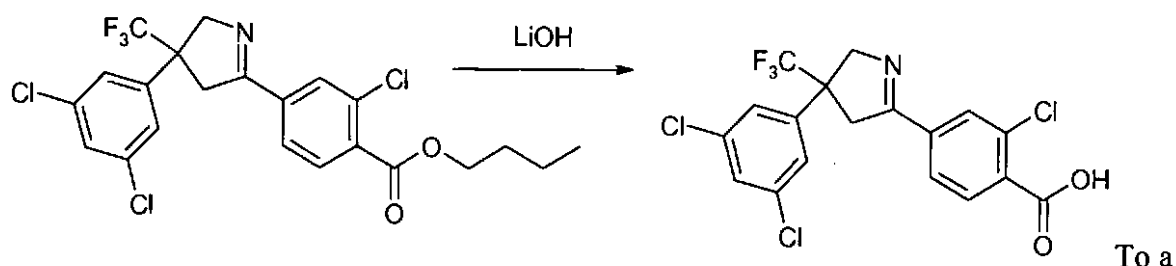
stirred at ambient temperature for 16 hours. The reaction mixture concentrated and the residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / heptanes 1:6) to give 5-(4-bromo-3-chloro-phenyl)-3-(3,5-dichloro-phenyl)-3-methyl-3,4-dihydro-2H-pyrrole (2.50 g). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.95-7.25 (m, 6H), 4.88 (d, 1H), 4.42 (d, 1H), 3.75 (d, 1H), 3.40 (d, 1H) ppm.

Example I16: Preparation of 2-Chloro-4-[4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-benzoic acid butyl ester



Catexium A (68 mg) and palladium acetate (13 mg) were dissolved in butanol (30 ml) under an argon atmosphere. Tetramethylene diamine (0.29 ml) and 5-(4-bromo-3-chloro-phenyl)-3-(3,5-dichloro-phenyl)-3-methyl-3,4-dihydro-2H-pyrrole (1.11 g) were added at ambient temperature. The reaction mixture was stirred in a pressure reactor in an atmosphere of carbon monoxide (6 bar) at 115°C for 16 hours. The reaction mixture was cooled to ambient temperature, filtered and ethyl acetate (250 ml) was added. The mixture was washed with water (50 ml), brine (50 ml), dried over anhydrous sodium sulphate, filtered over a small layer of silica and concentrated. The residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / heptanes 1:4) to give 2-chloro-4-[4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-benzoic acid butyl ester (0.49 g). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.95-7.25 (m, 6H), 4.92 (d, 1H), 4.45 (d, 1H), 4.37 (t, 2H), 3.78 (d, 1H), 3.45 (d, 1H), 1.75 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 0.95 (t, 3H) ppm.

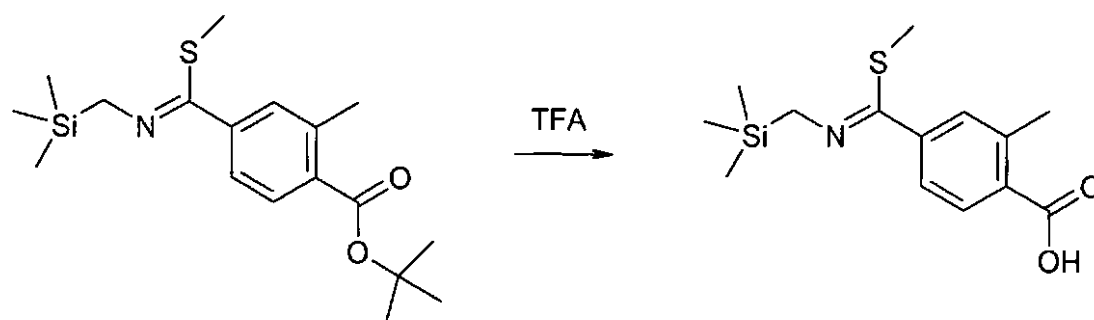
Example I17: Preparation of 2-Chloro-4-[4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-methyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-benzoic acid



5 solution of 2-chloro-4-[4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-benzoic acid butyl ester (Example I16) (0.48 g) in THF (16 ml) and water (8 ml) was added lithium hydroxide monohydrate (103 mg). The reaction mixture was stirred at 50 °C for 20 hours. The reaction mixture was cooled to ambient temperature and diluted with water, acidified by addition of aqueous hydrochloric acid (1M) and extracted twice with ethyl acetate. The combined organic phases were washed with brine, dried over sodium

10 sulfate and concentrated to give 2-chloro-4-[4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-benzoic acid (459 mg). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 8.15-7.40 (m, 6H), 4.95 (d, 1H), 4.30 (d, 1H), 3.85 (d, 1H), 3.35 (d, 1H) ppm.

15 Example I18: Preparation of 2-Methyl-4-{methylsulfanyl-[(Z)-trimethylsilyl methylimino]methyl}-benzoic acid



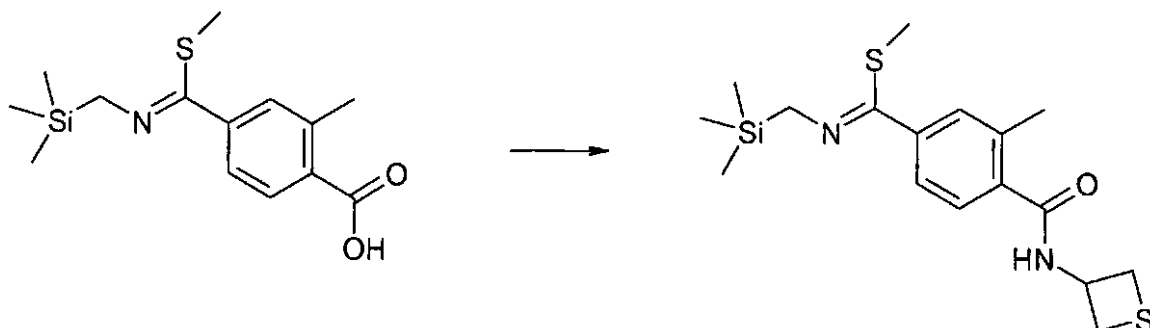
To a solution of 2-methyl-4-{methylsulfanyl-[(E)-trimethylsilylmethylimino]methyl}-benzoic acid tert-butyl ester (see Example I9) (118 mg) in dichloromethane (15 ml) was added trifluoroacetic acid (0.22 ml). The reaction mixture was stirred at ambient temperature

20 for 20 hours. Further trifluoroacetic acid (0.11 ml) was added and the mixture was stirred for another 3 hours at ambient temperature. Water was added and the mixture was extracted twice with dichloromethane. The combined organic phases were washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated to give 2-methyl-4-{methylsulfanyl-[(Z)-trimethylsilylmethylimino]methyl}-benzoic acid which was used without further

25 purification in the subsequent step.

LC-MS (Method A): RT (min): 1.32; $[M+H]^+$: 296

Example I19: Preparation of 3-Methyl-4-(thietan-3-ylcarbamoyl)-N-trimethylsilanylmethyl-thiobenzimidic acid methyl ester



5

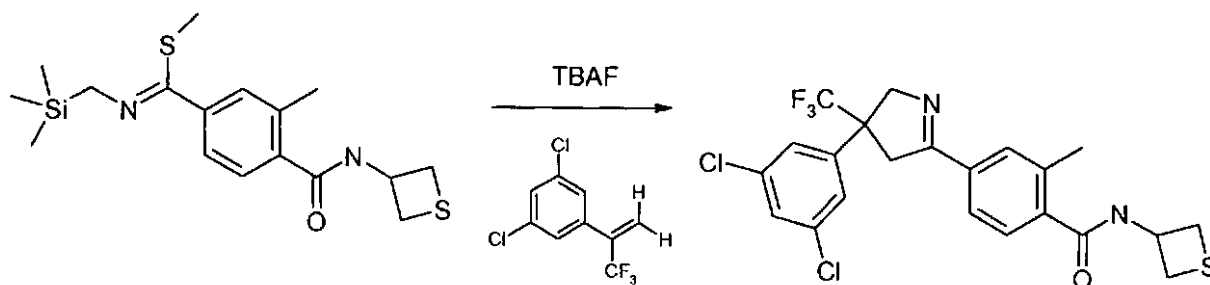
To a solution of 2-methyl-4-{methylsulfanyl-[(Z)-trimethylsilylmethylimino]methyl}-benzoic acid (Example I18) (107 mg) in dichloromethane (6 ml) was added thietan-3-

ylamine (88 mg), Hünigs base (0.248 ml) and 2-bromo-1-ethyl-pyridinium tetrafluoroborate (169 mg). The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 2 hours. Water was added and the mixture was extracted twice with dichloromethane. The combined organic phases were washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / heptanes 1:3) to give 3-methyl-4-(thietan-3-ylcarbamoyl)-N-trimethylsilylmethyl-thiobenzimidic acid methyl ester (16 mg). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.40-7.20 (m, 3H), 6.20 (d, 1H); 5.30 (m, 1H), 3.55 (s, 2H), 3.35 (m, 2H), 3.25 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 0.00 (s, 9H) ppm.

15

LC-MS (Methode A): RT (min): 1.33; $[M+H]^+$: 367

Example I20: Preparation of 4-[4-(3,5-Dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-N-thietan-3-yl-benzamide

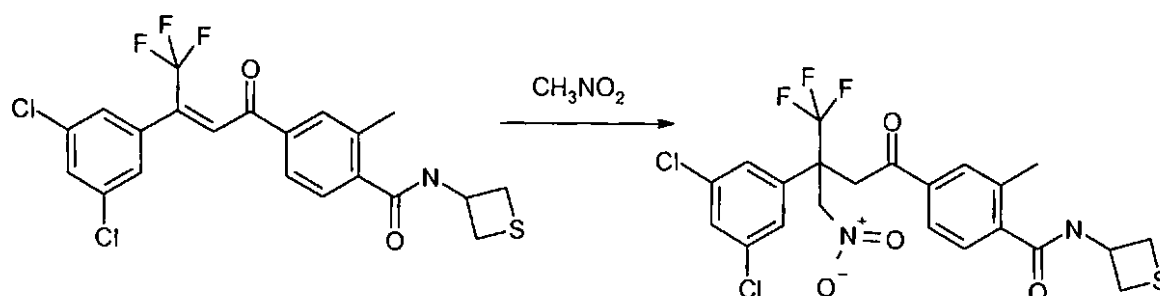


20

To a solution of 3-methyl-4-(thietan-3-ylcarbamoyl)-N-trimethylsilylmethyl-thiobenzimidic acid methyl ester (Example I19) (16 mg) and 1,3-dichloro-5-(1-trifluoromethyl-vinyl)-benzene (see WO 2007/125984) (12 mg) in THF (2 ml) was added at -5 °C tetrabutylammonium fluoride trihydrate (TBAF) (0.41 g) dissolved in THF (1.5 ml).

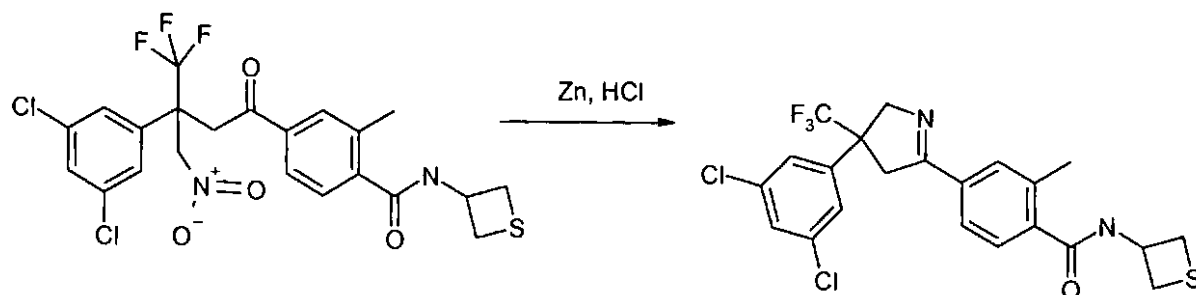
The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 16 hours. Water was added and the mixture was extracted twice with ethyl acetate. The combined organic phases were washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: ethyl acetate / heptanes 1:2) to give 4-[4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-N-thietan-3-yl-benzamide (20 mg). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.75-7.25 (m, 6H), 6.30 (s, 1H), 5.45 (m, 1H), 4.90 (d, 1H), 4.45 (d, 1H), 3.82 (d, 1H), 3.55-3.38 (m, 5H), 2.48 (s, 3H) ppm.

Example I21: Preparation of 4-[3-(3,5-Dichloro-phenyl)-4,4,4-trifluoro-3-nitromethyl-butyl]-2-methyl-N-thietan-3-yl-benzamide



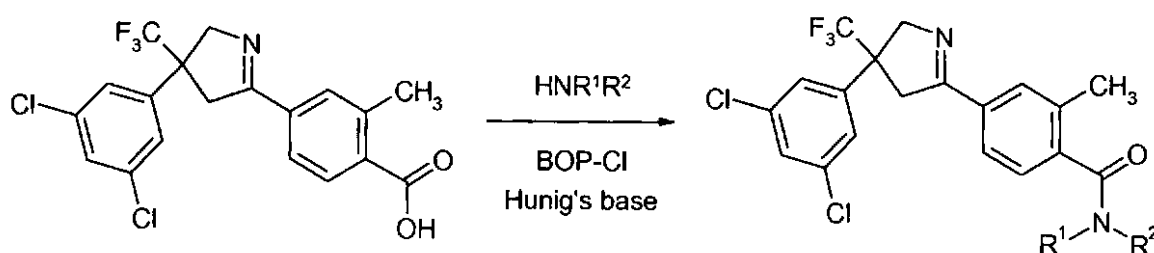
To a solution of 4-[(Z)-3-(3,5-dichloro-phenyl)-4,4,4-trifluoro-but-2-enoyl]-2-methyl-N-thietan-3-yl-benzamide (general preparation described in WO 2009/080250) (100 mg) in DMF (1 ml) nitromethane (0.011 ml) and 1M sodium hydroxide (0.211 ml) was added at ambient temperature. The reaction mixture was stirred at ambient temperature for 1 hour. Water was added and the mixture was extracted twice with ethyl acetate. The combined organic phases were washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by prep. HPLC to give 4-[3-(3,5-dichloro-phenyl)-4,4,4-trifluoro-3-nitromethyl-butyl]-2-methyl-N-thietan-3-yl-benzamide (78 mg). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.85-7.20 (m, 6H), 6.25 (d, 1H), 5.62 (d, 1H), 5.45 (m, 2H), 4.15 (d, 1H), 4.00 (d, 1H), 3.58-3.38 (m, 4H), 2.55 (s, 3H) ppm.

Example I22: Preparation of 4-[4-(3,5-Dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-N-thietan-3-yl-benzamide



To a solution of 4-[3-(3,5-dichloro-phenyl)-4,4,4-trifluoro-3-nitromethyl-butyl]-2-methyl-N-thietan-3-yl-benzamide (Example I21) (78 mg) in DMF (1.5 ml) zinc powder (48 mg) was added at ambient temperature. The reaction mixture was heated to 80 °C and concentrated hydrochloric acid (0.3 ml) was added drop-wise. The reaction mixture was stirred at 80 °C for 4 hours. Water was added and the mixture was extracted twice with ethyl acetate. The combined organic phases were washed with brine, dried over sodium sulfate and concentrated. The residue was purified by prep. HPLC to give 4-[4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-N-thietan-3-yl-benzamide (12 mg). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.75-7.25 (m, 6H), 6.35 (s, 1H), 5.45 (m, 1H), 4.90 (d, 1H), 4.45 (d, 1H), 3.82 (d, 1H), 3.55-3.38 (m, 5H), 2.48 (s, 3H) ppm.

Example P1: Method for preparing the compounds of the invention from a carboxylic acid



To a solution of the appropriate carboxylic acid (30 μmol), for example 4-[4-(3,5-dichloro-phenyl)-4-trifluoromethyl-4,5-dihydro-3H-pyrrol-2-yl]-2-methyl-benzoic acid (Example I6) in the case of Compound No. A1 of Table A, in dimethylacetamide (0.4 ml) was added successively a solution of an amine of formula HNR¹R² (36 μmol), for example 1,1-dioxo-thietan-3-ylamine (preparation described in, for example, WO 2007/080131) in the case of Compound No. A1 of Table A, in dimethylacetamide (0.145 ml), diisopropylethylamine (Hunig's Base) (0.02 ml, 100 μmol), and a solution of bis(2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphonic chloride ("BOP-Cl") (15.3 mg) in dimethylacetamide (0.2 ml). The reaction mixture was stirred at 100°C for 16 hours. Then the reaction mixture was diluted with acetonitrile (0.6 ml) and a sample was used for LC-MS analysis. The remaining mixture was further diluted

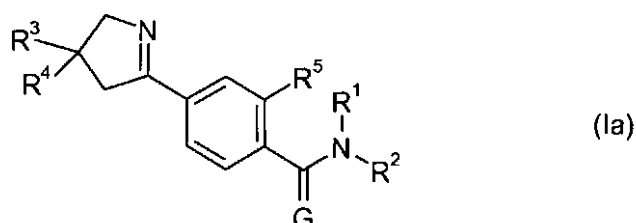
- 56 -

with acetonitrile / dimethylformamide (4:1) (0.8 ml) and purified by HPLC. This method was used to prepare a number of compounds (Compound Nos. A1 to A4 of Table A) in parallel. Compounds Nos. A5 to A10, B1 to B4 and C1 to C were obtained using a similar procedure.

5

Table A:

Table A provides compounds of formula (Ia) where G is oxygen, R³ is trifluoromethyl, R⁴ is 3,5-dichloro-phenyl-, R⁵ is methyl, and R¹ and R² have the values listed in the table below.

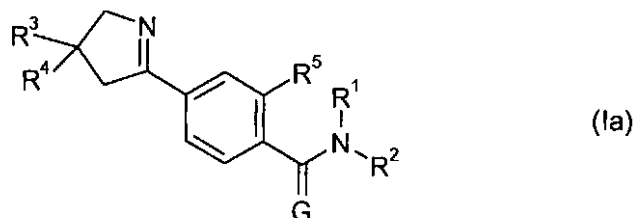


Compound No.	R ¹	R ²	RT (min)	[M+H] ⁺	LC-MS method
A1	H	1,1-dioxo-thietan-3-yl-	3.04	519.0	C
A2	H	3-methyl-thietan-3-yl-	3.59	501.0	C
A3	H	1-oxo-thietan-3-yl-	2.82	503.0	C
A4	H	thietan-3-yl-	3.40	487.0	C
A5	H	1-oxo-cyclobutan-3-yl	1.97	483.0	A
A6	H	cyclobutanone O-methyl-oxime -3-yl	2.04	512.0	A
A7	H	cyclobutanone O-benzyl-oxime -3-yl	2.21	588.0	A
A8	H	thietan-2-yl-methyl-	2.04	501.0	A
A9	H	1-oxo- thietan-2-yl-methyl-	1.87	517.0	A
A10	H	1,1-dioxo-thietan-2-yl-methyl-	1.90	533	A

10

Table B:

Table B provides compounds of formula (Ia) where G is oxygen, R¹ is Hydrogen, R⁵ is methyl, R³ is trifluoromethyl, and R² and R⁴ have the values listed in the table below.

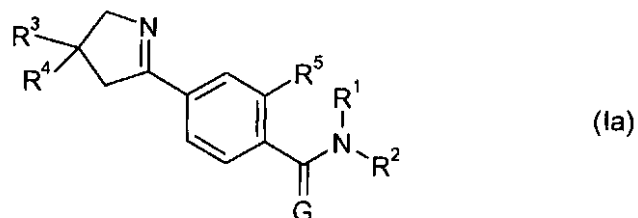


Compound No.	R ²	R ⁴	RT (min)	[M+H] ⁺	LC-MS method
B1	thietan-3-yl-	3,5-Bis trifluoro methyl-phenyl-	2.12	555.0	A
B2	1,1-dioxo-thietan-3-yl-	3,5-Bis trifluoro methyl-phenyl-	2.00	587.0	A
B3	thietan-3-yl-	3,4,5-Trichloro-phenyl-	2.16	523.0	A
B4	1,1-dioxo-thietan-3-yl-	3,4,5-Trichloro-phenyl-	2.03	555.0	A
B5	1-oxo-thietan-3-yl-	3,4,5-Trichloro-phenyl-	1.94	539.0	A
B6	1-oxo-thietan-3-yl-	3,5-Bis trifluoro methyl-phenyl-	1.91	571.0	A

5

Table C:

Table C provides compounds of formula (Ia) where G is oxygen, R¹ is Hydrogen, R⁴ is 3,5-dichloro-phenyl-, and R², R³ and R⁵ have the values listed in the table below.

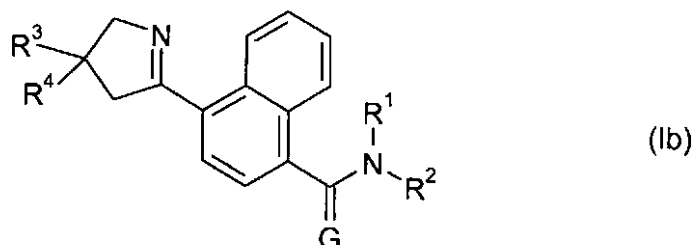


Compound No.	R ²	R ³	R ⁵	RT (min)	[M+H] ⁺	LC-MS method
C1	thietan-3-yl-	CF ₃ -	Cl-	2.06	509.0	A
C2	1,1-dioxo-thietan-3-yl-	CF ₃ -	Cl-	1.97	541.0	A
C3	1-oxo-thietan-3-yl-	CF ₃ -	Cl-	1.88	525.0	A

10

Table D:

Table D provides compounds of formula (Ib) where G is oxygen, R³ is trifluoromethyl, R⁴ is 3,5-dichloro-phenyl- and R¹ and R² have the values listed in the table below.



Compound No.	R ¹	R ²	RT (min)	[M+H] ⁺	LC-MS method
D1	H	-thietan-3-yl-	2.09	523.0	A
D2	H	1-oxo-thietan-3-yl-	1.93	539.0	A
D3	H	1,1-dioxo-thietan-3-yl-	1.97	555.0	A

5

Biological examples

This Example illustrates the insecticidal and acaricidal properties of compounds of formula (I). The tests were performed as follows:

10 *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).

15 The following compound gave at least 80% control of *Spodoptera littoralis*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3

Heliothis virescens (Tobacco budworm):

20 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. 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, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

25

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.

The following compound gave at least 80% control of *Plutella xylostella*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

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, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

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.

The following compounds gave at least 80% control of *Thrips tabaci*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

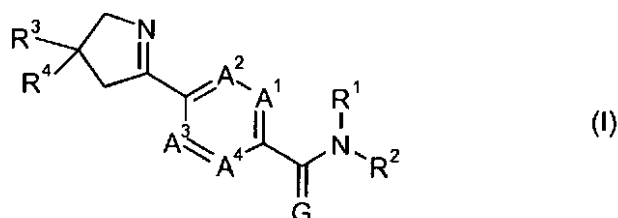
Tetranychus urticae (Two-spotted spider mite):

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 compound gave at least 80% control of *Tetranychus urticae*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

CLAIMS

1. A compound of formula (I)



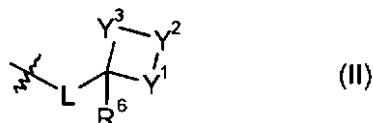
where

5 A^1 , A^2 , A^3 and A^4 are independently of each other C-H, C- R^5 or nitrogen;

G is oxygen or sulfur;

R^1 is hydrogen, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈alkoxy-, C₁-C₈alkylcarbonyl- or C₁-C₈alkoxycarbonyl-;

R^2 is a group of formula (II)



10 where

L is a single bond or C₁-C₆alkylene; and

Y^1 , Y^2 and Y^3 are independently of another CR⁸R⁹, C=O, C=N-OR¹⁰, N-R¹⁰, S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰ or SO=N-R¹⁰, provided that at least one of Y^1 , Y^2 or Y^3 is not CR⁸R⁹, C=O or C=N-OR¹⁰;

15 R^3 is C₁-C₈haloalkyl;

R^4 is aryl or aryl substituted by one to five R^7 , or heteroaryl or heteroaryl substituted by one to five R^7 ;

each R^5 is independently halogen, cyano, nitro, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈haloalkyl, C₁-C₈alkenyl, C₁-C₈haloalkenyl, C₁-C₈alkynyl, C₁-C₈haloalkynyl, C₃-C₁₀cycloalkyl, C₁-C₈alkoxy-, C₁-C₈haloalkoxy-, C₁-C₈alkylthio-, C₁-C₈haloalkylthio-, C₁-C₈alkylsulfinyl-, C₁-C₈haloalkylsulfinyl-, C₁-C₈alkylsulfonyl- or C₁-C₈haloalkylsulfonyl-, or

20 two R^5 on adjacent carbon atoms together form a -CH=CH-CH=CH- bridge;

R^6 is hydrogen or C₁-C₈alkyl;

each R^7 is independently halogen, cyano, nitro, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈haloalkyl, C₂-C₈alkenyl,

25 C₂-C₈haloalkenyl, C₂-C₈alkynyl, C₂-C₈haloalkynyl, hydroxy, C₁-C₈alkoxy-, C₁-C₈haloalkoxy-, mercapto, C₁-C₈alkylthio-, C₁-C₈haloalkylthio-, C₁-C₈alkylsulfinyl-, C₁-C₈haloalkylsulfinyl-, C₁-C₈alkylsulfonyl-, C₁-C₈haloalkylsulfonyl-, C₁-C₈alkylcarbonyl-, C₁-

- 61 -

C₈alkoxycarbonyl-, aryl or aryl substituted by one to five R¹¹, or heterocyclyl or heterocyclyl substituted by one to five R¹¹;

each R⁸ and R⁹ is independently hydrogen, halogen, C₁-C₈alkyl or C₁-C₈haloalkyl;

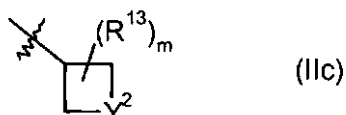
- each R¹⁰ is independently hydrogen, cyano, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈haloalkyl, C₁-C₈alkylcarbonyl-,
 5 C₁-C₈haloalkylcarbonyl-, C₁-C₈alkoxycarbonyl-, C₁-C₈haloalkoxycarbonyl-, C₁-C₈alkyl-
 sulfonyl-, C₁-C₈haloalkylsulfonyl-, aryl-C₁-C₄alkylene- or aryl-C₁-C₄alkylene- where the
 aryl moiety is substituted by one to three R¹², or heteroaryl-C₁-C₄alkylene- or heteroaryl-C₁-
 C₄alkylene- where the heteroaryl moiety is substituted by one to three R¹²;
 each R¹¹ and R¹² is independently halogen, cyano, nitro, C₁-C₈alkyl, C₁-C₈haloalkyl, C₁-
 10 C₈alkoxy-, C₁-C₈haloalkoxy- or C₁-C₈alkoxycarbonyl-;
 or a salt or *N*-oxide thereof.

2. A compound according to claim 1 where A¹ is C-R⁵, A² is C-H, A³ is C-H or nitrogen
 and A⁴ is C-H or nitrogen;

15 3. A compound according to claim 1 or claim 2 where G is oxygen.

4. A compound according to any one of claims 1 to 3 where R¹ is hydrogen, methyl,
 ethyl, methylcarbonyl-, or methoxycarbonyl-.

20 5. A compound according to any one of claims 1 to 4 where R² is a group of formula
 (IIc)



where

R¹³ is C₁-C₈alkyl,

25 m is 0, 1, 2, 3, 4, or 5, and

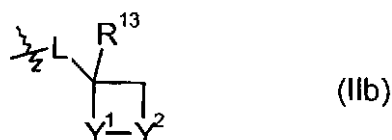
Y² is S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰, SO=N-R¹⁰ or C=N-OR¹⁰.

6. A compound according to any one of claims 1 to 5 where R³ is chlorodifluoromethyl
 or trifluoromethyl.

30

7. A compound according to any one of claims 1 to 6 where R⁴ is phenyl or phenyl
 substituted by one to five R⁷.

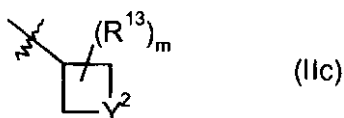
8. A compound according to claim 1 wherein
 A^1 , A^2 , A^3 and A^4 are independently of each other C-H or C- R^5 ;
 G is oxygen;
 R^1 is hydrogen, methyl or ethyl;
 R^2 is a group of formula (IIb)



where

- L is a single bond, methylene ethylene or propylene;
 one of Y^1 and Y^2 is S, SO, SO₂, S=N- R^{10} , SO=N- R^{10} or C=N-OR¹⁰ and the other is
 10 CH₂;
 R^3 is chlorodifluoromethyl or trifluoromethyl;
 R^4 is 3,5-dibromo-phenyl-, 3,5-dichloro-phenyl-, 3,5-bis-(trifluoromethyl)-phenyl-,
 3,4-dichloro-phenyl-, 3,4,5-trichloro-phenyl- or 3-trifluoromethyl-phenyl-;
 each R^5 is independently bromo, chloro, fluoro, methyl, trifluoromethyl or vinyl, or
 15 two R^5 on adjacent carbon atoms together form a -CH=CH-CH=CH- bridge;
 each R^{10} is independently methyl or hydrogen;
 R^{13} is hydrogen or C₁-C₈alkyl.

9. A compound according to claim 1 wherein
 A^1 , A^2 , A^3 and A^4 are independently of each other C-H or C- R^5 ;
 G is oxygen;
 R^1 is hydrogen;
 R^2 is a group of formula (IIc)



25 where

- m is 0, 1, 2, 3, 4, or 5, and
 Y^2 is S, SO, SO₂, or C=N-OR¹⁰;
 R^3 is chlorodifluoromethyl or trifluoromethyl;
 R^4 is 3,5-dibromo-phenyl-, 3,5-dichloro-phenyl-, 3,5-bis-(trifluoromethyl)-phenyl-,
 30 3,4-dichloro-phenyl-, 3,4,5-trichloro-phenyl- or 3-trifluoromethyl-phenyl-;

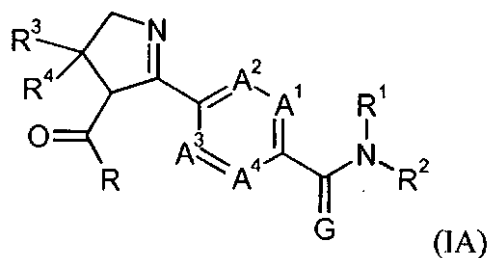
- 63 -

each R^5 is independently bromo, chloro, fluoro, methyl, trifluoromethyl or vinyl, or two R^5 on adjacent carbon atoms together form a $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ bridge;

each R^{10} is independently methyl or hydrogen;

R^{13} is methyl.

10. A compound of formula (IA)



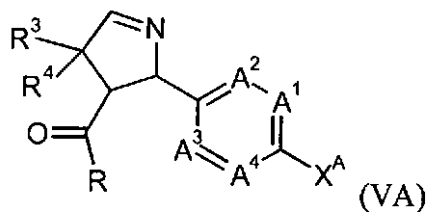
wherein

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) in any one of claims 1 to 9;

G is oxygen; and

R is C_1 - C_6 alkoxy; or

a compound of formula (VA)



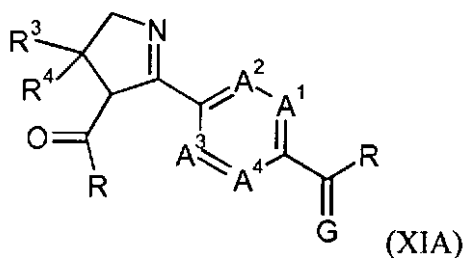
wherein

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) in any one of claims 1 to 9;

R is C_1 - C_6 alkoxy; and

X^A is a halogen atom; or

a compound of formula (XIA)



wherein

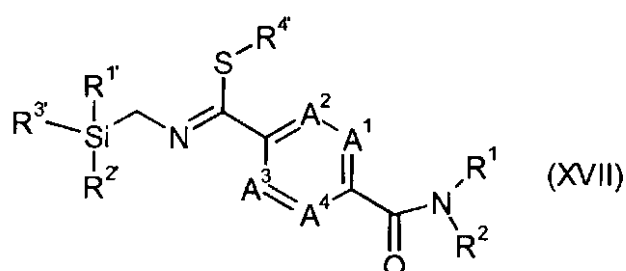
A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) in any one of claims 1 to 9;

each R is independently C_1 - C_6 alkoxy;

G is oxygen; and

X^A is a halogen atom; or

a compound of formula (XVII)



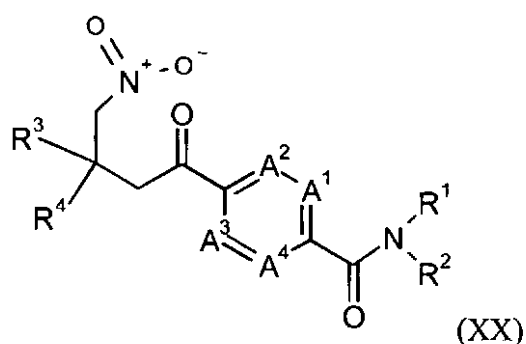
wherein

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 and R^2 are as defined for a compound of formula (I) in any one of claims 1 to 9;

$R^{1'}$, $R^{2'}$ and $R^{3'}$ are each independently C_1 - C_8 alkyl, C_1 - C_8 haloalkyl, phenyl or phenyl optionally substituted with one to five groups independently selected from halogen and C_1 - C_8 alkyl; and

$R^{4'}$ is C_1 - C_8 alkyl or C_1 - C_8 haloalkyl; or

a compound of formula (XX)

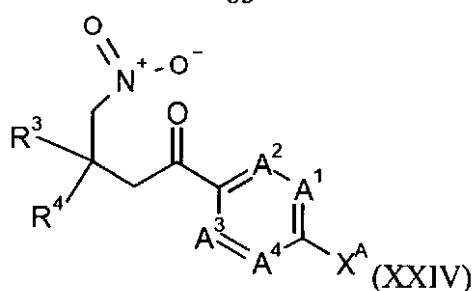


wherein

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 and R^4 are as defined for a compound of formula (I) in any one of claims 1 to 9; or

a compound of formula (XXIV)

- 65 -

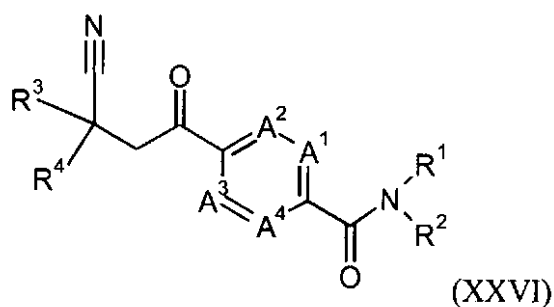


wherein

A¹, A², A³, A⁴, R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I) in any one of claims 1 to 9; and

X^A is a halogen atom; or

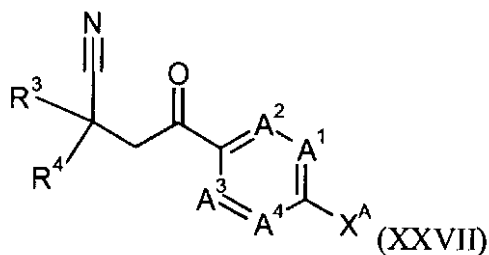
a compound of formula (XXVI)



wherein

A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I) in any one of claims 1 to 9; or

a compound of formula (XXVII)



wherein

A¹, A², A³, A⁴, R³ and R⁴ are as defined for a compound of formula (I) in any one of claims 1 to 9; and

X^A is a halogen atom.

11. 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 an

insecticidally, acaricidally, nematocidally or molluscicidally effective amount of a compound of formula (I) as defined in any one of claims 1 to 9.

12. An insecticidal, acaricidal, nematocidal or molluscicidal composition comprising an insecticidally, acaricidally, nematocidally or molluscicidally effective amount of a compound of formula (I) as defined in any one of claims 1 to 9.

13. An insecticidal, acaricidal, nematocidal or molluscicidal composition according to claim 12 comprising an additional compound having biological activity.

14. A method of treatment of insect pests in or on animals, comprising administering an effective amount of a compound as defined in any one of claims 1 to 9, or a composition comprising said compound, to an animal.

15. A compound according to any one of claims 1 to 9, or a composition comprising said compound, for use in treatment of insect pests in or on animals.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/058207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C07D413/12	C07D413/14	C07D417/14
C07D401/04	C07D403/04	C07D409/12
A01N43/40		
A01N43/80	C07D207/20	A01N43/36
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D A01N		
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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008 133273 A (NIPPON SODA CO) 12 June 2008 (2008-06-12) cited in the application pages 18,27; claims; table 1; compounds 1-20	1-15
A	WO 2007/080131 A2 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH]; MUEHLEBACH MICHEL [CH]; JEANGUENAT AN) 19 July 2007 (2007-07-19) cited in the application page 137; claims; example B11	1-15
A	WO 2009/072621 A1 (NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]; MITA TAKESHI [JP]; IKEDA EITATSU [JP]; T) 11 June 2009 (2009-06-11) page 67; claims; tables	1-15
	-/--	
☒ 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. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 1 September 2010		Date of mailing of the international search report 22/09/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Härtinger, Stefan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/058207

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2010/020522 A1 (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG [CH]; SYNGENTA LTD [GB]; CASSAYRE JEROME YV) 25 February 2010 (2010-02-25) page 78; claims; compounds A46-A49	1-15
A,P	WO 2009/097992 A1 (BAYER CROPSCIENCE AG [DE]; GOERGENS ULRICH [DE]; YONETA YASUSHI [JP];) 13 August 2009 (2009-08-13) claims 1-10; example D	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/058207

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2008133273	A	12-06-2008	NONE	
WO 2007080131	A2	19-07-2007	AR 059035 A1	12-03-2008
			AU 2007204417 A1	19-07-2007
			CA 2635827 A1	19-07-2007
			EP 1976385 A2	08-10-2008
			EP 2213167 A1	04-08-2010
			JP 2009523715 T	25-06-2009
			KR 20080099268 A	12-11-2008
			NZ 569504 A	30-07-2010
			US 2010168066 A1	01-07-2010
			UY 30090 A1	31-08-2007
WO 2009072621	A1	11-06-2009	NONE	
WO 2010020522	A1	25-02-2010	NONE	
WO 2009097992	A1	13-08-2009	NONE	

COMPUESTOS INSECTICIDAS

La presente invención se refiere a ciertos derivados de dihidropirrol con un anillo de cuatro miembros como grupo terminal, a procesos y compuestos intermedios para preparar estos derivados, a composiciones insecticidas, acaricidas, nematocidas y molusquicidas que comprenden estos derivados y a métodos para el uso de estos derivados para controlar

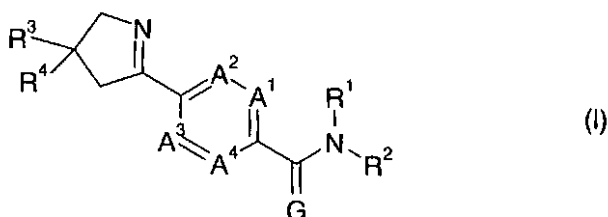
5 plagas de insectos, ácaros, nemátodos y moluscos.

Ciertos derivados de dihidropirrol con propiedades insecticidas son descritos en, por ejemplo, JP 2007/091708 y JP 2008/133273.

Se ha descubierto ahora sorprendentemente que los derivados de dihidropirrol con un

10 anillo de cuatro miembros como grupo terminal tienen propiedades insecticidas.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un compuesto de fórmula (I)



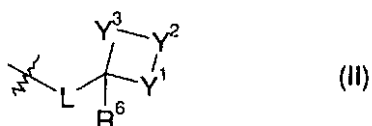
donde

A¹, A², A³ y A⁴ son independientemente entre sí C-H, C-R⁵ o nitrógeno;

15 G es oxígeno o azufre;

R¹ es hidrógeno, alquiloC₁-C₈, alcoxiC₁-C₈-, alquilC₁-C₈carbonilo- o alcoxiC₁-C₈carbonilo-;

R² es un grupo de fórmula (II)



20 donde

L es un enlace único o alquilenoc₁-C₆; y

Y^1 , Y^2 y Y^3 son independientemente uno del otro CR^8R^9 , $C=O$, $C=N-OR^{10}$, $N-R^{10}$, S , SO , SO_2 , $S=N-R^{10}$ o $SO=N-R^{10}$, siempre que por lo menos uno de Y^1 , Y^2 o Y^3 no sea CR^8R^9 , $C=O$ o $C=N-OR^{10}$;

R^3 es haloalquilo C_1-C_8 ;

5 R^4 es arilo o arilo sustituido con uno a cinco R^7 , o heteroarilo o heteroarilo sustituido con uno a cinco R^7 ;

cada R^5 es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alquenilo C_1-C_8 , haloalquenilo C_1-C_8 , alquinilo C_1-C_8 , haloalquinilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_{10} , alcoxi C_1-C_8- , haloalcoxi C_1-C_8- , alquiltio C_1-C_8- , haloalquiltio C_1-C_8- , alquil C_1-
10 C_8 sulfinil-, haloalquilsulfinil C_1-C_8- , alquil C_1-C_8 sulfonyl- o haloalquilsulfonyl C_1-C_8- , o

dos R^5 en átomos de carbono adyacentes forman en forma conjunta un puente -
 $CH=CH-CH=CH-$;

R^6 es hidrógeno o alquilo C_1-C_8 ;

cada R^7 es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo
15 C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 , haloalquenilo C_2-C_8 , alquinilo C_2-C_8 , haloalquinilo C_2-C_8 , hidroxil-,
alcoxi C_1-C_8- , haloalcoxi C_1-C_8- , mercapto-, alquiltio C_1-C_8- , haloalquiltio C_1-C_8- ,
alquilsulfinil C_1-C_8- , haloalquilsulfinilo C_1-C_8- , alquilsulfonyl C_1-C_8- , haloalquilsulfonyl C_1-
 C_8- , alquil C_1-C_8 carbonil-, alcoxi C_1-C_8 carbonil-, arilo o arilo sustituido con uno a cinco
 R^{11} , o heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco R^{11} ;

20 cada R^8 y R^9 es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_8 o
haloalquilo C_1-C_8 ;

cada R^{10} es independientemente hidrógeno, ciano, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-
 C_8 , alquilcarbonil C_1-C_8- , haloalquilcarbonil C_1-C_8- , alcóxicarbonil C_1-C_8- ,
haloalcóxicarbonil C_1-C_8- , alquilsulfonyl C_1-C_8- , haloalquilsulfonyl C_1-C_8- , aril-alquilenol-
25 C_4- o aril-alquilenol- C_1-C_4- donde la porción arilo es sustituida con uno a tres R^{12} , o
heteroaril-alquilenol C_1-C_4- o heteroaril-alquilenol C_1-C_4- donde la porción heteroarilo es
sustituida con uno a tres R^{12} ;

cada R^{11} y R^{12} es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 o alcoxicarbonilo C_1-C_8 ;

o una sal o *N*-óxido del mismo.

Los compuestos de fórmula (I) pueden existir en diferentes formas geométricas o isómeros ópticos o tautoméricas. Esta invención cubre todos esos isómeros y tautómeros y mezclas de los mismos en todas las proporciones así como también formas isotópicas tales como compuestos deuterados.

Los compuestos de la invención pueden contener uno o más átomos de carbono asimétricos, por ejemplo, en el grupo $-CR^3R^4-$, y pueden existir como enantiómeros (o como pares de diastereoisómeros) o como mezclas de los mismos.

Los grupos alquilo (ya sea solos o como parte de un grupo más grande, tal como alcoxi-, alquiltio-, alquilsulfinilo-, alquilsulfonilo-, alquilcarbonilo- o alcoxicarbonilo-) pueden estar en la forma de una cadena recta o ramificada y son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, prop-2-ilo, butilo, but-2-ilo, 2-metil-prop-1-ilo o 2-metil-prop-2-ilo. Los grupos alquilo son, a menos que se indique lo contrario, preferentemente C_1-C_6 , más preferentemente C_1-C_4 , con máxima preferencia grupos alquilo C_1-C_3 .

Los grupos alquilenos pueden estar en la forma de una cadena recta o ramificada y son, por ejemplo, $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH(CH_3)-CH_2-$, o $-CH(CH_2CH_3)-$. Los grupos alquilenos son, a menos que se indique lo contrario, preferentemente C_1-C_3 , más preferentemente C_1-C_2 , con máxima preferencia grupos alquilenos C_1 .

Los grupos alqueniños pueden estar en la forma de cadenas rectas o ramificadas y pueden ser, donde resulte apropiado, de la configuración (*E*) o (*Z*). Los ejemplos son vinilo y alilo. Los grupos alqueniños son, a menos que se indique lo contrario, preferentemente grupos alqueniños C_2-C_6 , más preferentemente C_2-C_4 , con máxima preferencia C_2-C_3 .

Los grupos alquiniños pueden estar en la forma de cadenas rectas o ramificadas. Los ejemplos son etinilo y propargilo. Los grupos alquiniños son, a menos que se indique lo

contrario, grupos alquínilo preferentemente C_2-C_6 , más preferentemente C_2-C_4 , con máxima preferencia C_2-C_3 .

Halógeno es flúor, cloro, bromo o yodo.

Los grupos haloalquilo (ya sea solos o como parte de un grupo más grande, tal como haloalcoxi-, haloalquiltio-, haloalquilsulfinilo-, haloalquilsulfonilo-, haloalquilcarbonilo- o haloalcoxycarbonilo-) son grupos alquilo los cuales son sustituidos con uno o más de los mismos átomos de halógeno o átomos de halógeno diferentes y son, por ejemplo, difluormetilo, trifluormetilo, clorodifluormetilo o 2,2,2-trifluor-etilo.

Los grupos haloalquenilo son grupos alquenilo los cuales están sustituidos con uno o más de los mismos átomos de halógeno o átomos de halógeno diferentes y son, por ejemplo, 2,2-difluor-vinilo o 1,2-dicloro-2-fluor-vinilo.

Los grupos haloalquinilo son grupos alquínilo los cuales están sustituidos con uno o más de los mismos átomos de halógeno o átomos de halógeno diferentes y son, por ejemplo, 1-cloro-prop-2-ínilo.

Los grupos cicloalquilo pueden estar en forma mono- o bicíclica y son, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclohexilo y biciclo[2.2.1]heptan-2-ilo. Los grupos cicloalquilo son, a menos que se indique lo contrario, grupos cicloalquilo preferentemente C_3-C_8 , más preferentemente C_3-C_6 .

Los grupos arilo son sistemas de anillos aromáticos los cuales pueden estar en forma mono-, bi- o tricíclica. Los ejemplos de dichos anillos incluyen fenilo, naftilo, antraceno, indenilo o fenantrenilo. Los grupos arilo preferidos son fenilo y naftilo, siendo fenilo el más preferido. Cuando se dice que una porción arilo está sustituida, la porción arilo es, a menos que se indique lo contrario, preferentemente sustituida con uno a cuatro sustituyentes, con máxima preferencia con uno a tres sustituyentes.

Los grupos heteroarilo son un sistema de anillos aromáticos que contiene por lo menos un heteroátomo y que consiste ya sea en un anillo único o en dos o más anillos fusionados. Preferentemente, los anillos únicos contendrán hasta tres heteroátomos y los

sistemas bicíclicos hasta cuatro heteroátomos los cuales serán elegidos, preferentemente, entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Los ejemplos de grupos monocíclicos incluyen piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, triazolilo, furanilo, tiofenilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo y tiadiazolilo. Los ejemplos de grupos

5 bicíclicos incluyen quinolinilo, cinolinilo, quinoxalinilo, indolilo, indazolilo, benzimidazolilo, benzotiofenilo y benzotiazolilo. Los grupos heteroarilo monocíclicos son preferidos, siendo piridilo el más preferido. Donde se dice que una porción heteroarilo está sustituida, la porción heteroarilo está, a menos que se indique lo contrario, preferentemente sustituida con uno a cuatro sustituyentes, con máxima preferencia con uno a tres sustituyentes.

10 Los grupos heterociclilo son definidos para incluir grupos heteroarilo y adicionalmente sus análogos insaturados o parcialmente insaturados. Los ejemplos de grupos monocíclicos incluyen tietanilo, pirrolidinilo, tetrahidrofuranilo, [1,3]dioxolanilo, piperidinilo, piperazinilo, [1,4]dioxanilo y morfolinilo o sus versiones oxidadas tales como 1-oxo-tietanilo y 1,1-dioxo-tietanilo. Los ejemplos de grupos bicíclicos incluyen 2,3-dihidro-

15 benzofuranilo, benzo[1,3]dioxolanilo y 2,3-dihidro-benzo[1,4]dioxinilo. Donde se dice que una porción heterociclilo está sustituida, la porción heterociclilo está, a menos que se indique lo contrario, preferentemente sustituida con uno a cuatro sustituyentes, con máxima preferencia con uno a tres sustituyentes.

Los valores preferidos de A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , G , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , L , Y^1 , Y^2 , Y^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y m son, en cualquier combinación, según lo expuesto más abajo.

20

Preferentemente no más de dos de A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son nitrógeno.

Preferentemente A^1 es C-H o C- R^5 , con máxima preferencia A^1 es C- R^5 .

Preferentemente A^2 es C-H o C- R^5 , con máxima preferencia A^2 es C-H.

Preferentemente A^3 es C-H o C- R^5 , con máxima preferencia A^3 es C-H.

25 Preferentemente A^4 es C-H o C- R^5 , con máxima preferencia A^4 es C-H.

En un grupo preferido de compuestos A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son independientemente uno del otro C-H o C- R^5 .

En un grupo preferido de compuestos A^1 es $C-R^5$, A^2 es $C-H$, A^3 es $C-H$ o nitrógeno y A^4 es $C-H$ o nitrógeno.

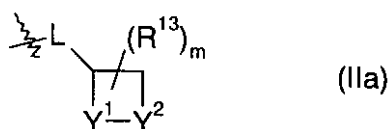
En otro grupo preferido de compuestos A^1 es $C-R^5$, A^2 es $C-H$, A^3 es $C-H$ o nitrógeno y A^4 es $C-H$.

5 En un grupo preferido adicional de compuestos A^1 es $C-R^5$, A^2 es $C-H$, A^3 es $C-H$ y A^4 es $C-H$.

Preferentemente G es oxígeno.

Preferentemente R^1 es hidrógeno, metilo, etilo, metilcarbonilo- o metoxycarbonilo-, más preferentemente hidrógeno, metilo o etilo, con máxima preferencia hidrógeno.

10 Preferentemente R^2 es un grupo de fórmula (IIa)



donde

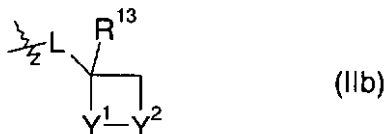
L es un enlace único, metileno, etileno o propileno,

R^{13} es alquilo C_1-C_8 ,

15 m es 0, 1, 2, 3, 4, o 5, y

uno de Y^1 y Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$, por ej. S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$ o $SO=N-R^{10}$, por ej. S, SO, SO_2 o $C=N-OR^{10}$, por ej. S, SO o SO_2 , y el otro es CH_2 en donde cada H puede reemplazarse por R^{13} .

Más preferentemente R^2 es un grupo de fórmula (IIb)



20

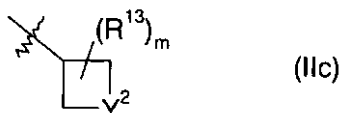
donde

L es un enlace único, metileno, etileno o propileno,

R^{13} es hidrógeno o alquilo C_1-C_8 , por ej. alquilo C_1-C_8 , y

uno de Y^1 y Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$, por ej. S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$ o $SO=N-R^{10}$, por ej. S, SO, SO_2 o $C=N-OR^{10}$, por ej. S, SO o SO_2 , y el otro es CH_2 .

Más preferentemente R^2 es un grupo de fórmula (IIc)



5

donde

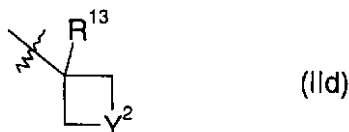
R^{13} es alquilo C_1-C_8 , preferentemente metilo,

m es 0, 1, 2, 3, 4, o 5, y

Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$, por ej. S, SO, SO_2 o $C=N-OR^{10}$, por ej. S, SO o SO_2 .

10

Aun más preferentemente R^2 es un grupo de fórmula (IIId)



donde

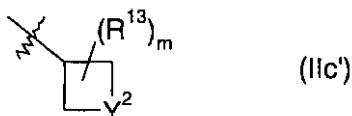
R^{13} es hidrógeno o alquilo C_1-C_8 , por ej. alquilo C_1-C_8 , por ej. hidrógeno o metilo, y

Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$, por ej. S, SO, SO_2 o $C=N-OR^{10}$, por ej. S, SO o SO_2 .

15

Con máxima preferencia R^2 es tietan-3-il-, 1-oxo-tietan-3-il-, 1,1-dioxo-tietan-3-il- o 3-metil-tietan-3-il-.

En otro grupo preferido de compuestos R^2 es un grupo de fórmula (IIc')



20

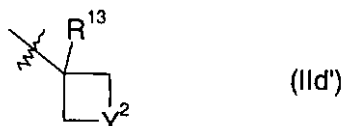
donde

R^{13} es alquilo C_1-C_8 ,

m es 0, 1, 2, 3, 4, o 5, y

Y^2 es S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰ o SO=N-R¹⁰.

En otro grupo de compuestos preferidos R² es un grupo de fórmula (IId')



5 donde

R¹³ es alquilo C₁-C₈, y

Y^2 es S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰ o SO=N-R¹⁰.

Preferentemente R³ es clorodifluormetilo o trifluormetilo, con máxima preferencia trifluormetilo.

10 Preferentemente R⁴ es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco R⁷, más preferentemente fenilo sustituido con uno a tres R⁷, aun más preferentemente R⁴ es 3,5-dibromo-fenil-, 3,5-dicloro-fenil-, 3,5-bis-(trifluormetil)-fenil-, 3,4-dicloro-fenil-, 3,4,5-tricloro-fenil- o 3-trifluormetil-fenil-, con máxima preferencia 3,5-dicloro-fenilo.

Preferentemente L es un enlace único, metileno, etileno o propileno.

15 Más preferentemente L es metileno o un enlace único.

Aun más preferentemente L es un enlace único.

Preferentemente Y¹ es CR⁸R⁹, más preferentemente CH₂.

Preferentemente Y² es S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰, SO=N-R¹⁰ o C=N-OR¹⁰, por ej. S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰ o SO=N-R¹⁰, más preferentemente S, SO, SO₂, S=N-C≡N, SO=NH, SO=N-C≡N o C=N-OR¹⁰ por ej. S, SO, SO₂, S=N-C≡N, SO=NH o SO=N-C≡N, con máxima
20 preferencia S, SO, SO₂ o C=N-OR¹⁰, por ej. S, SO o SO₂.

Preferentemente Y³ es CR⁸R⁹, más preferentemente CH₂.

Preferentemente cada R⁵ es independientemente halógeno, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈ o alquenilo C₁-C₈, o dos R⁵ en átomos de carbono adyacentes forman en
25 forma conjunta un puente -CH=CH-CH=CH-,

más preferentemente cada R^5 es independientemente bromo, cloro, flúor, metilo, trifluormetilo o vinilo, o dos R^5 en átomos de carbono adyacentes, preferentemente R^5 en A^1 y A^2 , en forma conjunta forman un puente $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, con máxima preferencia cada R^5 es independientemente metilo.

5 Preferentemente R^6 es metilo o hidrógeno.

Preferentemente cada R^7 es independientemente halógeno, ciano, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 o alcoxi C_1-C_8 , más preferentemente bromo, cloro, flúor, ciano, metilo, trifluormetilo, metoxi o trifluormetoxi, preferentemente bromo, cloro o trifluormetilo, con máxima preferencia bromo o cloro.

10 Preferentemente cada R^8 es independientemente hidrógeno o alquilo C_1-C_8 , más preferentemente hidrógeno o metilo, con máxima preferencia hidrógeno.

Preferentemente cada R^9 es independientemente hidrógeno o alquilo C_1-C_8 , más preferentemente hidrógeno o metilo, con máxima preferencia hidrógeno.

15 Preferentemente cada R^{10} es independientemente metilo, hidrógeno o ciano, por ej. hidrógeno o ciano, preferentemente metilo o hidrógeno, por ej. hidrógeno.

Preferentemente cada R^{11} es independientemente bromo, cloro, flúor, ciano, nitro, metilo, etilo, trifluormetilo, metoxi, difluormetoxi o trifluormetoxi, más preferentemente bromo, cloro, flúor, nitro o metilo, con máxima preferencia cloro, flúor o metilo.

20 Preferentemente cada R^{12} es independientemente bromo, cloro, flúor, ciano, nitro, metilo, etilo, trifluormetilo, metoxi, difluormetoxi o trifluormetoxi, más preferentemente bromo, cloro, flúor, nitro o metilo, con máxima preferencia cloro, flúor o metilo.

Preferentemente cada R^{13} es independientemente metilo.

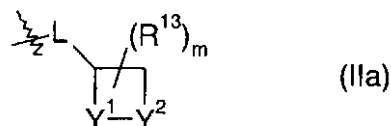
Preferentemente m es 0 o 1, con máxima preferencia 0.

25 Un grupo de compuestos preferidos son aquellos donde A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son independientemente entre sí $\text{C}-\text{H}$ o $\text{C}-\text{R}^5$, preferentemente A^1 es $\text{C}-\text{R}^5$, A^2 es $\text{C}-\text{H}$, A^3 es $\text{C}-\text{H}$ o nitrógeno y A^4 es $\text{C}-\text{H}$ o nitrógeno;

G es oxígeno;

R^1 es hidrógeno, metilo, etilo, metilcarbonilo- o metoxycarbonilo-;

R^2 es un grupo de fórmula (IIa)



donde

5 L es un enlace único, metileno metileno, etileno o propileno,

m es 0, 1, 2, 3, 4 o 5, y

uno de Y^1 y Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$, y el otro es CH_2 en

donde cada H puede ser reemplazado por R^{13} .

R^3 es haloalquilo C_1-C_8 ;

10 R^4 es fenilo sustituido con uno a tres R^7 ;

cada R^5 es independientemente halógeno, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 o alquenilo C_1-C_8 , o dos R^5 en átomos de carbono adyacentes forman en forma conjunta un puente $-CH=CH-CH=CH-$;

cada R^7 es independientemente halógeno, ciano, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 o

15 alcoxi C_1-C_8 ;

cada R^{10} es independientemente metilo, hidrógeno o ciano;

R^{13} es alquilo C_1-C_8 ,

Otro grupo de compuestos preferidos son aquellos donde

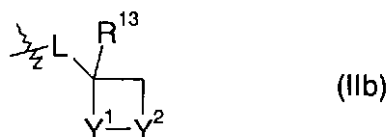
A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son independientemente entre sí C-H o C- R^5 , preferentemente A^1 es

20 C- R^5 , A^2 es C-H, A^3 es C-H y A^4 es C-H;

G es oxígeno;

R^1 es hidrógeno, metilo o etilo;

R^2 es un grupo de fórmula (IIb)



donde

L es un enlace único, metileno, etileno o propileno,

uno de Y^1 y Y^2 es S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰, SO=N-R¹⁰ o C=N-OR¹⁰ y el otro es CH₂;

R³ es clorodifluormetilo o trifluormetilo;

- 5 R⁴ es 3,5-dibromo-fenil-, 3,5-dicloro-fenil-, 3,5-bis-(trifluormetil)-fenil-, 3,4-dicloro-fenil-, 3,4,5-tricloro-fenil- o 3-trifluormetil-fenil-;

cada R⁵ es independientemente bromo, cloro, flúor, metilo, trifluormetilo o vinilo, o dos R⁵ en átomos de carbono adyacentes forman en forma conjunta un puente -CH=CH-CH=CH-;

- 10 cada R¹⁰ es independientemente metilo o hidrógeno;

R¹³ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈.

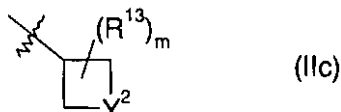
Aun otro grupo de compuestos preferidos son aquellos donde

A¹, A², A³ y A⁴ son independientemente entre sí C-H o C-R⁵, preferentemente A¹ es C-R⁵, A² es C-H, A³ es C-H y A⁴ es C-H;

- 15 G es oxígeno;

R¹ es hidrógeno;

R² es un grupo de fórmula (IIc)



donde

- 20 m es 0, 1, 2, 3, 4 o 5, y

Y^2 es S, SO, SO₂ o C=N-OR¹⁰;

R³ es clorodifluormetilo o trifluormetilo;

R⁴ es 3,5-dibromo-fenil-, 3,5-dicloro-fenil-, 3,5-bis-(trifluormetil)-fenil-, 3,4-dicloro-fenil-, 3,4,5-tricloro-fenil- o 3-trifluormetil-fenil-;

cada R^5 es independientemente bromo, cloro, flúor, metilo, trifluormetilo o vinilo, o dos R^5 en átomos de carbono adyacentes forman en forma conjunta un puente $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$;

cada R^{10} es independientemente metilo o hidrógeno;

5 R^{13} es metilo.

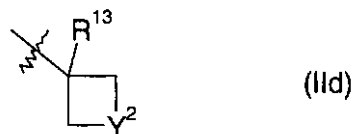
Un grupo adicional de compuestos preferidos son aquellos donde

A^1 es $\text{C}-R^5$, A^2 es $\text{C}-\text{H}$, A^3 es $\text{C}-\text{H}$ y A^4 es $\text{C}-\text{H}$;

G es oxígeno;

R^1 es hidrógeno;

10 R^2 es un grupo de fórmula (IId)



donde

Y^2 es S, SO, SO_2 ;

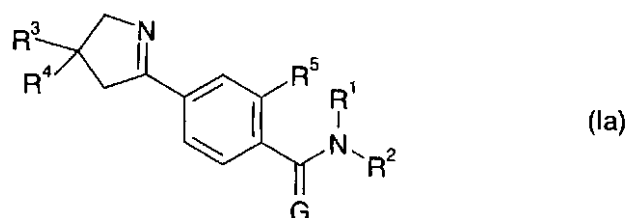
R^3 es trifluormetilo;

15 R^4 es 3,5-dicloro-fenilo;

cada R^5 es independientemente metilo;

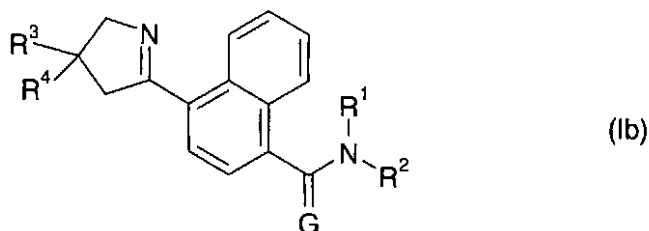
R^{13} es hidrógeno o metilo.

En una realización preferida, se proporciona un compuesto de fórmula (Ia)



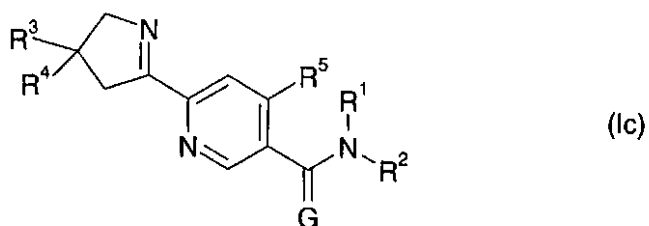
20 donde G, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I); o una sal o *N*-óxido del mismo. Los valores preferidos de G, L, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y m son según lo definido para un compuesto de fórmula (I).

En una realización preferida, se proporciona un compuesto de fórmula (Ib)



donde G, R¹, R², R³ y R⁴ son según lo definido para un compuesto de fórmula (I); o una sal o N-óxido del mismo. Los valores preferidos de G, L, R¹, R², R³, R⁴, Y¹, Y², Y³, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y m son según lo definido para un compuesto de fórmula (I).

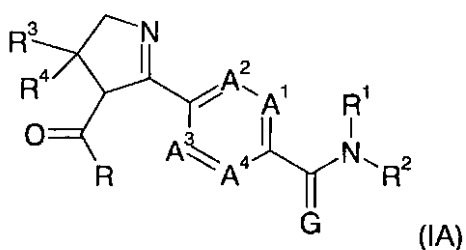
En una realización preferida, se proporciona un compuesto de fórmula (Ic)



donde G, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son según lo definido para un compuesto de fórmula (I); o una sal o N-óxido del mismo. Los valores preferidos de G, L, R¹, R², R³, R⁴, Y¹, Y², Y³, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y m son según lo definido para un compuesto de fórmula (I).

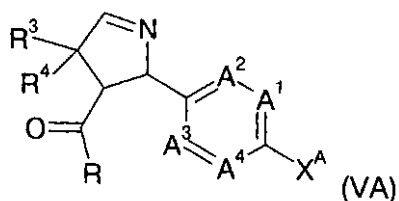
Ciertos compuestos intermedios son novedosos y como tales forman un aspecto adicional de la invención.

Un grupo de compuestos intermedios novedosos son compuestos de fórmula (IA)



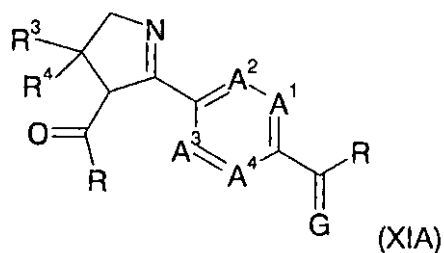
donde A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ y R⁴ son según lo definido para un compuesto de fórmula (I); G es oxígeno y R es alcoxi C₁-C₆. Las preferencias para A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ y R⁴ son las mismas que las preferencias expuestas para los sustituyentes correspondientes de un compuesto de fórmula (I).

Un grupo adicional de compuestos intermedios novedosos son compuestos de fórmula (VA)



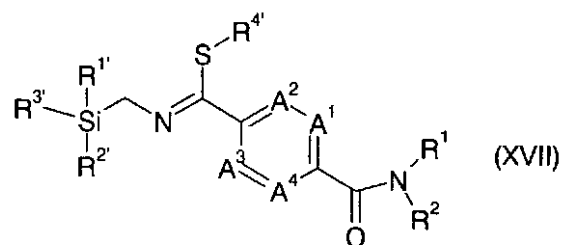
donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I); R es alcoxi C_1-C_6 y X^A es un grupo saliente tal como un átomo de halógeno, preferentemente bromo o cloro, más preferentemente bromo. Las preferencias para A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son las mismas que las preferencias expuestas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

Un grupo adicional de compuestos intermedios novedosos son los compuestos de fórmula (XIA)



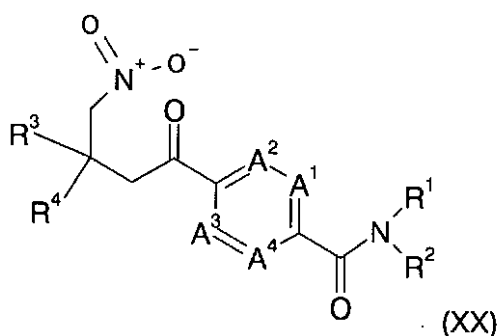
donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I); cada R es independientemente alcoxi C_1-C_6 ; G es oxígeno y X^A es un grupo saliente tal como un átomo de halógeno, preferentemente bromo o cloro, más preferentemente bromo. Las preferencias para A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son las mismas que las preferencias expuestas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

Un grupo adicional de compuestos intermedios novedosos son los compuestos de fórmula (XVII)



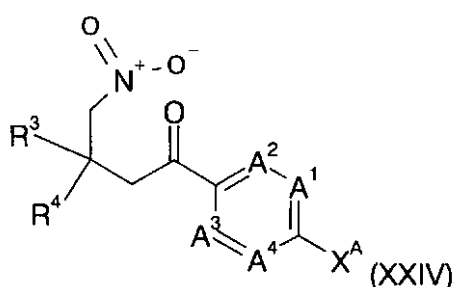
- donde A¹, A², A³, A⁴, R¹ y R² son según lo definido para un compuesto de fórmula (I),
- 5 R^{1'}, R^{2'} y R^{3'} son cada uno independientemente alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, preferentemente alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, fenilo o fenilo opcionalmente sustituido con uno a cinco grupos seleccionados independientemente entre halógeno y alquilo C₁-C₈, R^{4'} es fenilo opcionalmente sustituido, alquilo opcionalmente sustituido, preferentemente alquilo C₁-C₈ o haloalquilo C₁-C₈. Las preferencias para A¹, A²,
- 10 A³, A⁴, R¹ y R² son las mismas que las preferencias expuestas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

Un grupo adicional de compuestos intermedios novedosos son los compuestos de fórmula (XX)



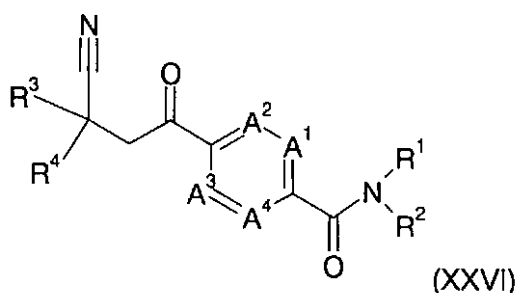
donde A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ y R⁴ son según lo definido para un compuesto de fórmula (I). Las preferencias para A¹, A², A³, A⁴, R¹, R², R³ y R⁴ son las mismas que las preferencias expuestas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

Un grupo adicional de compuestos intermedios novedosos son compuestos de fórmula (XXIV)



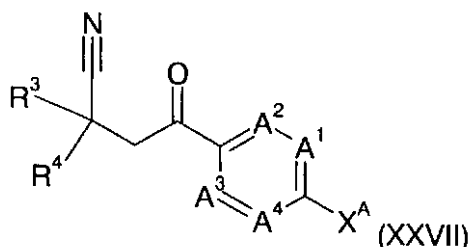
donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I); y X^A es un grupo saliente tal como un átomo de halógeno, preferentemente bromo o cloro, más preferentemente bromo. Las preferencias para A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son las mismas que las preferencias expuestas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

Un grupo adicional de compuestos intermedios novedosos son compuestos de fórmula (XXVI)



donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I). Las preferencias para A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son las mismas que las preferencias expuestas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

Un grupo adicional de compuestos intermedios novedosos son compuestos de fórmula (XXVII)

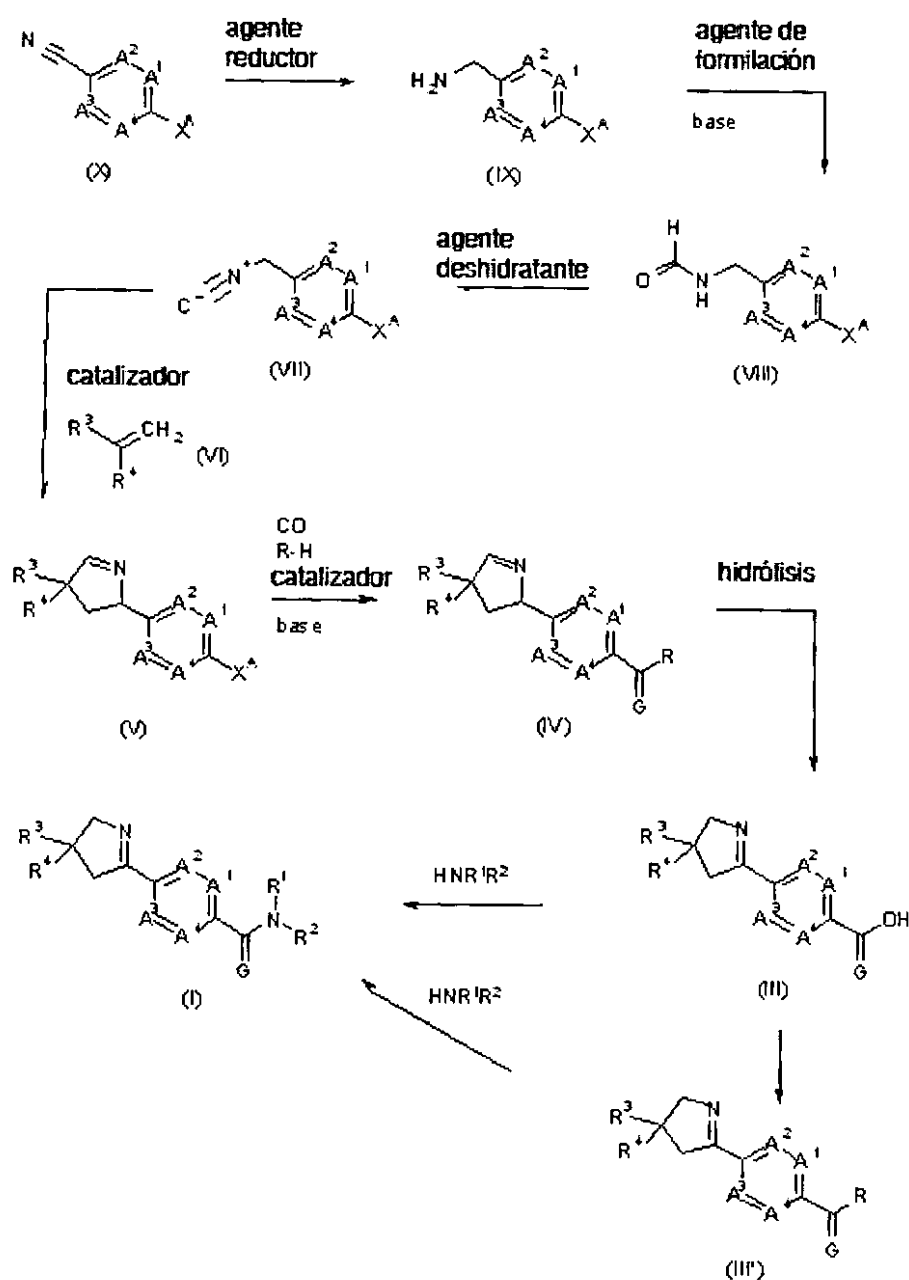


donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I); y

X^A es un grupo saliente tal como un átomo de halógeno, preferentemente bromo o cloro, más preferentemente bromo. Las preferencias para A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son las mismas que las preferencias expuestas para los correspondientes sustituyentes de un compuesto de fórmula (I).

Los compuestos de la invención pueden ser preparados mediante una variedad de métodos, por ejemplo, según lo mostrado en el **Esquema 1**.

Esquema 1



- 1) Una amina de fórmula (IX) donde A¹, A², A³ y A⁴ son según lo definido para un
 5 compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal
 como un átomo de bromo puede ser preparado haciendo reaccionar un benzonitrilo de
 fórmula (X) donde A¹, A², A³ y A⁴ son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y
 X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo,

con un agente reductor, por ejemplo un hidruro metálico, tal como hidruro de litio y aluminio, en un solvente, tal como un solvente aprótico, tal como éter dietílico. La reacción se lleva a cabo, preferentemente, bajo una atmósfera protectora, tal como una atmósfera de argón. La reacción se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura entre -20°C y $+100^{\circ}\text{C}$, más
5 preferentemente entre 0°C y 80°C , en particular a 40°C . Los benzonitrilos de fórmula (X) están disponibles en el mercado o se pueden preparar mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.

2) Una formamida de fórmula (VIII) donde A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno,
10 tal como un átomo de bromo, se puede preparar haciendo reaccionar una amina de fórmula (IX) según lo definido en 1), con un agente de formilación, tal como formiato de etilo, en un solvente, por ejemplo un exceso del agente de formilación, en presencia de una base, por ejemplo de una base orgánica, tal como trietilamina. La reacción se lleva a cabo, preferentemente a una temperatura entre -20°C y $+100^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 20°C
15 y 90°C , en particular a la temperatura de reflujo del solvente.

3) Un compuesto isociano de fórmula (VII) donde A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo, puede ser preparado haciendo reaccionar una formamida de fórmula (VIII) según lo definido en 2), con un agente deshidratante, por
20 ejemplo un agente clorante, tal como oxiclорuro de fósforo, en un solvente, por ejemplo un solvente aprótico, tal como diclorometano. La reacción se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura entre -20°C y $+50^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 0°C y 50°C , en particular a temperatura ambiente.

4) Un compuesto de fórmula (V) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido
25 para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo, puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto isociano de fórmula (VII) según lo definido en 3), con un compuesto de vinilo de

fórmula (VI) donde R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), en presencia de un catalizador, tal como óxido de cobre (I), en un solvente, por ejemplo un solvente aromático, tal como tolueno. La reacción se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura entre -20°C y $+200^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 50°C y 150°C , en particular a 110°C . Los compuestos de vinilo de fórmula (VI) son conocidos de la bibliografía técnica (por ejemplo, de EP 1.731.512) o pueden ser preparados mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.

5 10 15 20

5) Un éster carboxílico de fórmula (IV) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es alcoxi C_1-C_8 , puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (V) según lo definido en 4), con monóxido de carbono y un alcohol de fórmula $R-H$ donde R es alcoxi C_1-C_8 , tal como etanol, en presencia de un catalizador, tal como dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (" $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ") o aducto de dicloro 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno paladio(II) diclorometano (" $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ "), en presencia de una base, tal como piridina, trietilamina, 4-(dimetilamino)-piridina ("DMAP"), diisopropiletilamina (base de Hunig) o acetato sódico, y opcionalmente en presencia de un solvente, por ejemplo un solvente polar, tal como dimetilformamida. La reacción se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura entre -20°C y $+200^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 50°C y 150°C , en particular a 85°C . La reacción se lleva a cabo, preferentemente, a una presión de entre 100 y 20000 kPa (1 y 200 bar), más preferentemente entre 200 y 1000 kPa (2 - 10 bar), en particular a 600 kPa (6 bar).

25

6) Un ácido carboxílico de fórmula (III) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es OH, puede ser preparado a partir de un éster carboxílico de fórmula (IV) según lo definido en 5), bajo condiciones estándares, tales como tratamiento con un hidróxido alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, en un solvente, tal como etanol o tetrahidrofurano, en presencia de agua. Otra alternativa es el tratamiento del éster con un ácido, tal como ácido trifluoracético, en un solvente, tal como diclorometano, seguido por la adición de agua. La reacción se lleva

a cabo, preferentemente, a una temperatura entre -20°C y $+100^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 20°C y 80°C , en particular a 50°C .

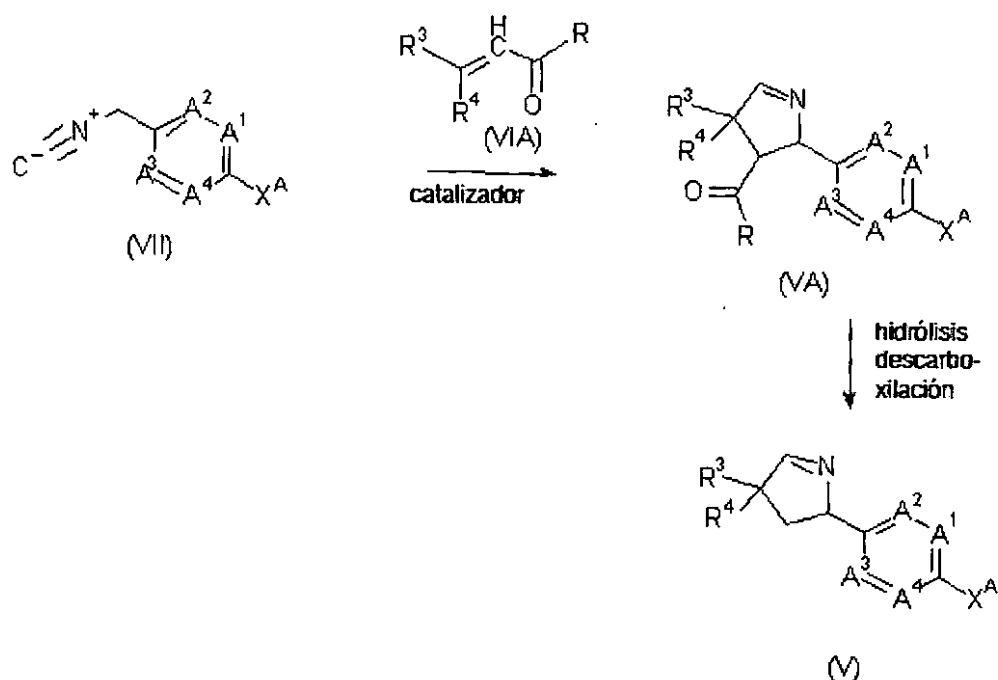
7) Un haluro ácido de fórmula (III') donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es Br, Cl o F, puede ser preparado a partir de un ácido carboxílico de fórmula (III) según lo definido en 5), bajo condiciones estándares, tales como tratamiento con cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo, en un solvente, tal como diclorometano. La reacción se lleva a cabo, preferentemente a una temperatura entre -20°C y $+100^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 0°C y 50°C , en particular a temperatura ambiente.

8) Un compuesto de fórmula (I) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, puede ser preparado haciendo reaccionar un ácido carboxílico de fórmula (III) o un haluro ácido de fórmula (III') donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, con una amina de fórmula HNR^1R^2 donde R^1 y R^2 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I). Cuando se emplea un ácido carboxílico, dichas reacciones se lleva a cabo, generalmente, en presencia de un reactivo de acoplamiento, tal como *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida ("DCC"), clorhidrato de 1-etil-3-(3-dimetilamino-propil)carbodiimida ("EDC") o cloruro de bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico ("BOP-Cl"), en presencia de una base, y opcionalmente en presencia de un catalizador nucleófilo. Ese tipo de reacciones se llevan a cabo, preferentemente a una temperatura entre -20°C y $+200^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 50°C y 150°C , en particular a 100°C . Cuando se emplea un haluro ácido, ese tipo de reacciones se lleva a cabo, en general, en presencia de una base, y opcionalmente en presencia de un catalizador nucleófilo. Alternativamente, cuando se emplea un haluro ácido, es posible conducir la reacción en un sistema bifásico que comprende un solvente orgánico, preferentemente acetato de etilo, y un solvente acuoso, preferentemente una solución de hidrógeno carbonato de sodio. Ese tipo de reacciones se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura entre -20°C y $+50^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 0°C y 50°C , en particular

a temperatura ambiente. Los catalizadores nucleófilos adecuados incluyen hidroxibenzotriazol ("HOBT"). Los solventes adecuados incluyen dimetilacetamida, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo y tolueno. Las aminas de fórmula (II) son conocidas a partir de la bibliografía técnica (por ejemplo, de WO 2007/080131) o se pueden preparar mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.

9) Un compuesto de fórmula (I) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y G es azufre, puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (III) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno, o un compuesto de fórmula (III') donde R es Br, Cl o F, o un compuesto de fórmula (XI) donde R es alcoxi C_1-C_8 (véase el Esquema 2), con un reactivo de transferencia tio, tal como reactivo de Lawesson o pentasulfuro de fósforo, con anterioridad a la reacción con la amina de fórmula HNR^1R^2 según lo descrito en 8).

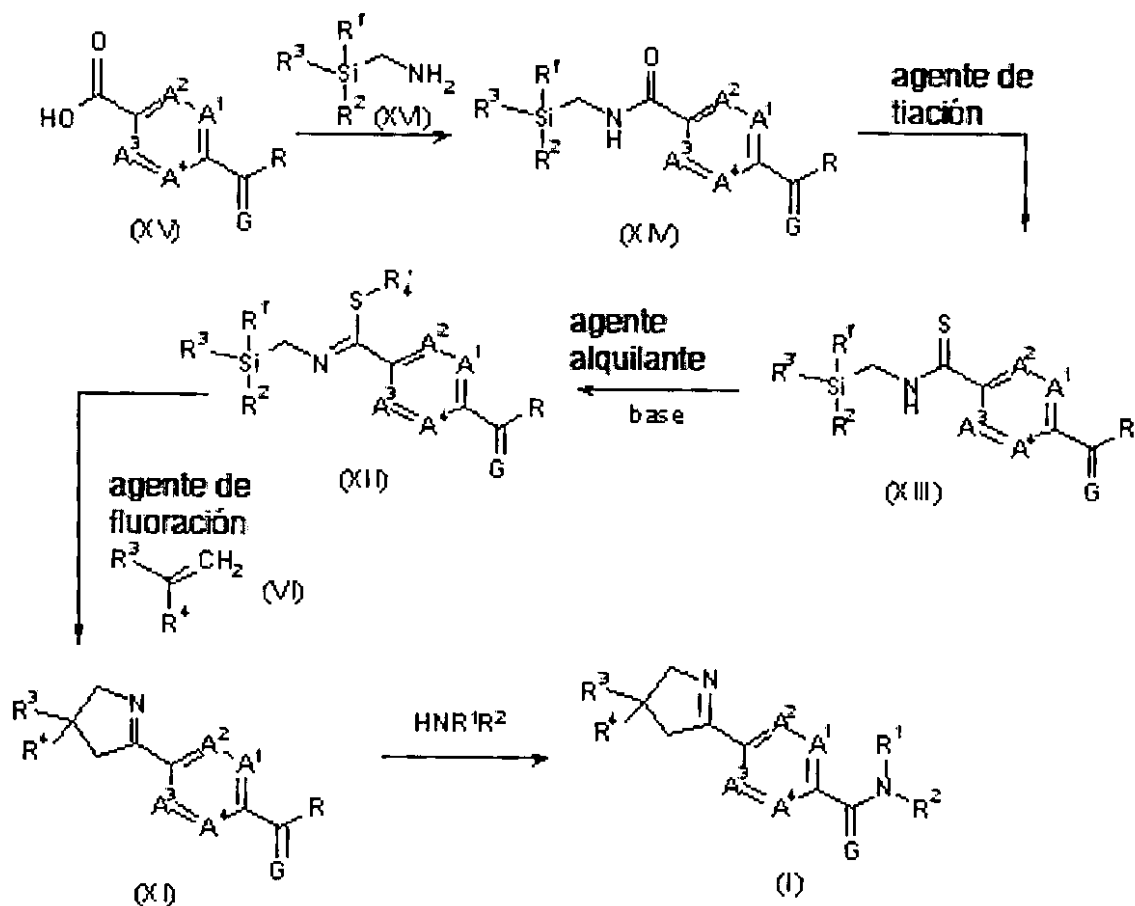
Esquema 1a



9a) Alternativamente, un compuesto de fórmula (V) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo puede ser preparado mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (VA) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un
5 compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y R es alcoxi C_1-C_6 bajo condiciones hidrolíticas seguido por descarboxilación del compuesto intermedio ácido. Dichas condiciones son, por ejemplo, tratamiento con un hidróxido alcalino, tal como hidróxido sódico o hidróxido de potasio, en un solvente, tal como etanol o tetrahidrofurano, en presencia de agua. Otra alternativa es el
10 tratamiento del éster con un ácido, tal como ácido trifluoracético, en un solvente, tal como diclorometano, seguido por la adición de agua. La reacción se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura entre -20°C y $+100^\circ\text{C}$, más preferentemente entre 20°C y 80°C , en particular a 50°C .

9b) Un compuesto de fórmula (VA) como A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido
15 para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo, puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto isociano de fórmula (VII) según lo definido en 3), con un compuesto vinilo de fórmula (VIA) donde R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y R es alcoxi C_1-C_6 , en presencia de un catalizador, tal como óxido de cobre (I), en un solvente, por
20 ejemplo un solvente aromático, tal como tolueno. La reacción se lleva a cabo, preferentemente a una temperatura entre -20°C y $+200^\circ\text{C}$, más preferentemente entre 50°C y 150°C , en particular a 110°C . Los compuestos de vinilo de fórmula (VIA) son conocidos de la bibliografía técnica (por ejemplo, de J. Org. Chem. (2003), 68(15), 5925–5929) o se pueden preparar mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.

Esquema 2



- 10) Un compuesto de fórmula (XIV) donde A¹, A², A³, A⁴ son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), R es alcoxi C₁–C₆, R¹, R² y R³ representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno, puede ser preparado haciendo reaccionar un ácido carboxílico de fórmula (XV) donde A¹, A², A³, A⁴ son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y R es alcoxi C₁–C₆, con una amina (XVI) donde R¹, R² y R³ representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido. Ese tipo de reacciones se llevan a cabo, generalmente, en presencia de un reactivo de acoplamiento, tal como N,N'-diciclohexilcarbodiimida ("DCC"), clorhidrato de 1-etil-3-(3-dimetilamino-propil)carbodiimida ("EDC") o cloruro de bis(2-oxo-3-oxazolidinol)fosfónico ("BOP-Cl"), en presencia de una base, y opcionalmente en presencia de un catalizador nucleófilo. Ese tipo de reacciones se lleva a cabo, preferentemente a una temperatura entre –20°C y +200°C, más preferentemente entre 50°C y 150°C, en particular a 100°C. Los catalizadores

nucleófilos adecuados incluyen hidroxibenzotriazol ("HOBT"). Los solventes adecuados incluyen dimetilacetamida, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dimetoxietano, acetato de etilo y tolueno. Las aminas de fórmula (XVI) y los ácidos carboxílicos de fórmula (XV) son conocidos de la bibliografía técnica o se pueden preparar mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.

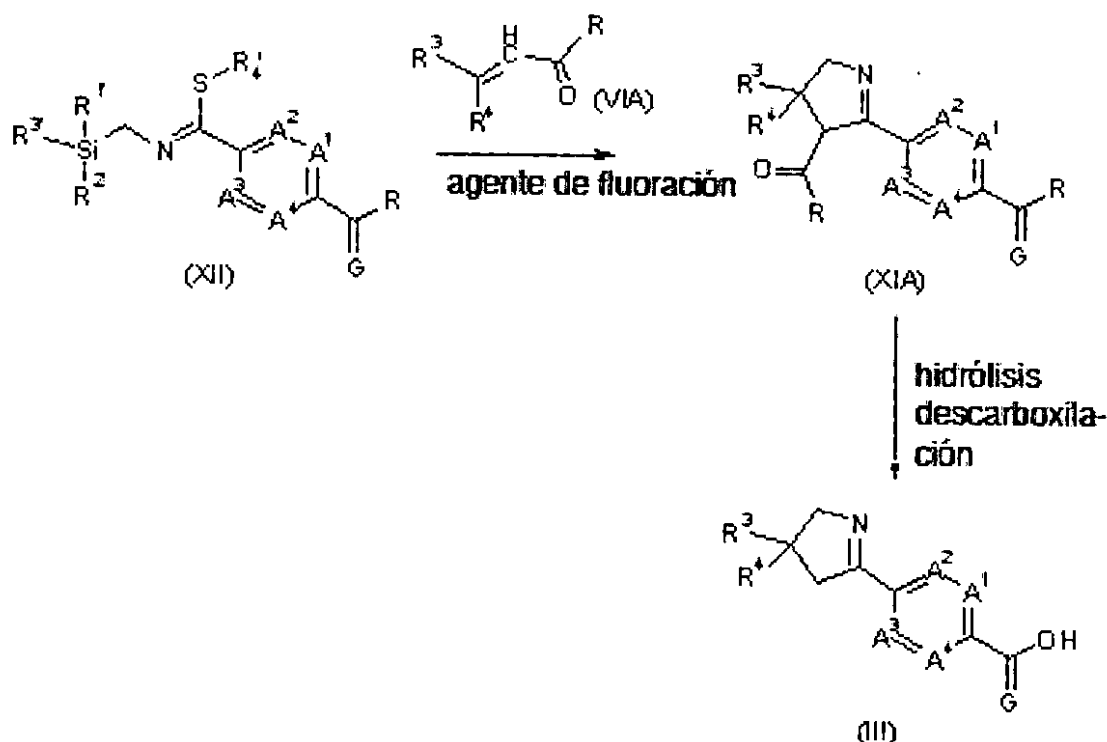
11) Un compuesto de fórmula (XIII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) R es alcoxi C_1-C_6 , $R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{3'}$ representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno se puede preparar haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (XIV) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) R es alcoxi C_1-C_6 , $R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{3'}$ representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno, con un reactivo de transferencia tío, tal como reactivo de Lawesson o pentasulfuro de fósforo en un solvente, por ejemplo un solvente aromático, tal como tolueno. La reacción se lleva a cabo, preferentemente a una temperatura entre -20°C y $+200^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 50°C y 150°C , en particular a 110°C .

12) Un compuesto de fórmula (XII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) R es alcoxi C_1-C_6 , $R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{3'}$ representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, $R^{4'}$ representa alquilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (XIII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) R es alcoxi C_1-C_6 , $R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{3'}$ representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno con un agente alquilante $R^{4'}-X$ donde X es un grupo saliente por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de yodo y una base tal como carbonato de sodio o carbonato de potasio en un solvente, tal como acetonitrilo. La reacción se lleva a cabo, preferentemente a una temperatura entre -20°C y $+100^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 0°C y 50°C , en particular a temperatura ambiente.

13) Un compuesto de fórmula (XI) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es alcoxi C_1-C_6 puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (XII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) R es alcoxi C_1-C_6 , R^1 , R^2 y R^3 ,
5 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, R^4 representa alquilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno con un compuesto de vinilo de fórmula (VI) donde R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), en presencia de un reactivo de flúor tal como fluoruro potásico o fluoruro de tetrabutilamonio, en un solvente, por ejemplo THF. La reacción se lleva a cabo preferentemente a una
10 temperatura entre -20°C y $+500^\circ\text{C}$, más preferentemente entre 0°C y 100°C , en particular a temperatura ambiente. Los compuestos de vinilo de fórmula (VI) son conocidos de la bibliografía técnica (por ejemplo, de EP 1.731.512) o se pueden preparar mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.

14) Un compuesto de fórmula (I) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo
15 definido para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, se puede preparar haciendo reaccionar un ácido carboxílico de fórmula (III) o un haluro ácido de fórmula (III') donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es Br, Cl o F (el cual puede obtenerse a partir de un compuesto de la fórmula (XI) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), G es
20 oxígeno y R es alcoxi C_1-C_6), con una amina de fórmula HNR^1R^2 donde R^1 y R^2 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) bajo condiciones descritas en 8).

Esquema 2a

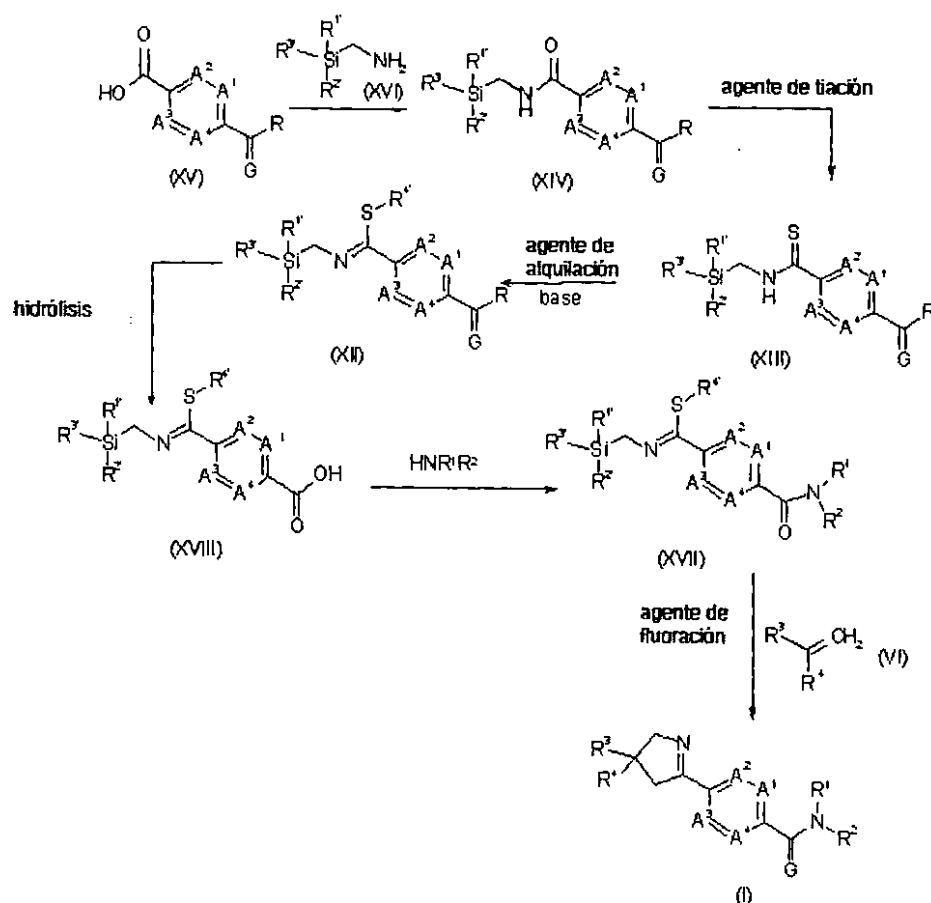


14a) Alternativamente, un compuesto de fórmula (III) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y G es Oxígeno se puede preparar mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (XIA) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y R es alcoxi C_1-C_6 bajo condiciones hidrolíticas seguido por descarboxilación. Ese tipo de condiciones son, por ejemplo, tratamiento con un hidróxido alcalino, tal como hidróxido sódico o hidróxido potásico, en un solvente, tal como etanol o tetrahidrofurano, en presencia de agua. Otra alternativa es el tratamiento del éster con un ácido, tal como ácido trifluoracético, en un solvente, tal como diclorometano, seguido por la adición de agua. La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura entre -20°C y $+100^\circ\text{C}$, más preferentemente entre 20°C y 80°C , en particular a 50°C .

14b) Un compuesto de fórmula (XIA) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y R es alcoxi C_1-C_6 , puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (XII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) R es alcoxi C_1-C_6 , R^1 , R^2 y R^3 representan

alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, R^4 representa alquilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno con un compuesto de vinilo de fórmula (VIA) donde R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y R es alcoxi C_1-C_6 , en presencia de un reactivo de flúor tal como fluoruro de potasio o fluoruro de tetrabutilamonio, en un solvente, por ejemplo THF. La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura entre -20°C y $+500^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 0°C y 100°C , en particular a temperatura ambiente. Los compuestos de vinilo de fórmula (VIA) son conocidos de la bibliografía técnica (por ejemplo, de J. Org. Chem. (2003), 68(15), 5925–5929) o se pueden preparar mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.

Esquema 3



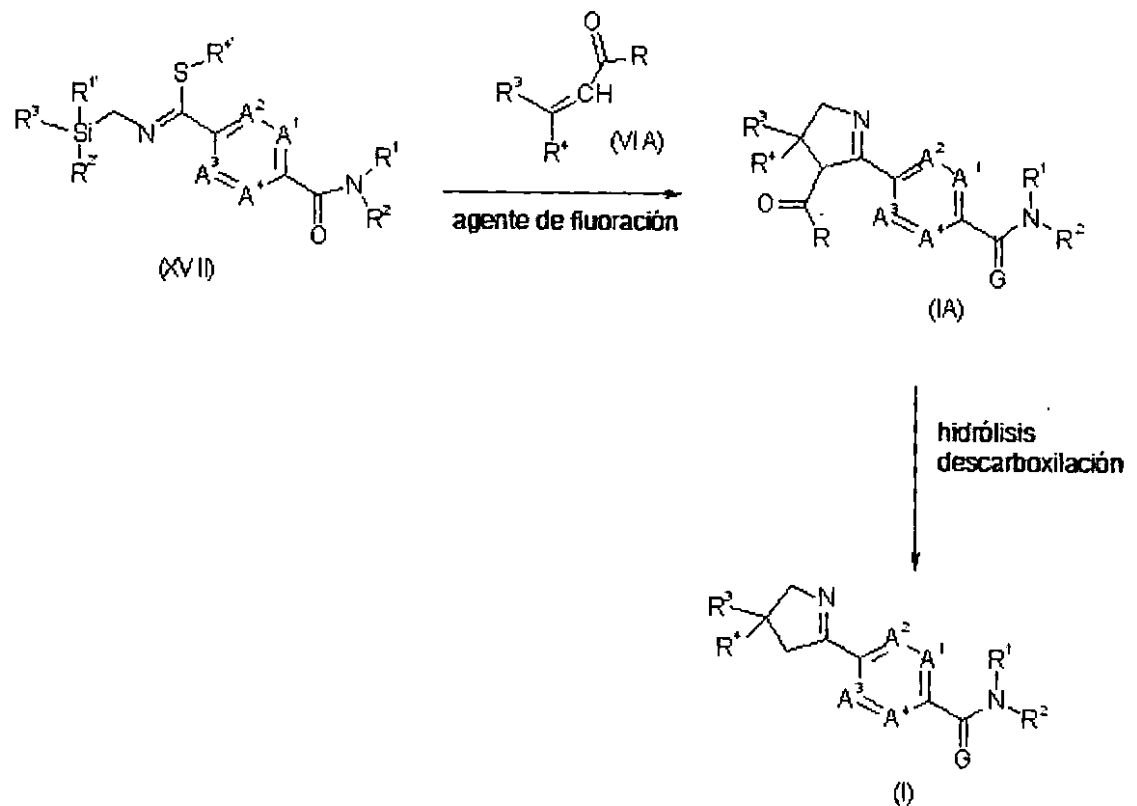
- 15) Los ácidos carboxílicos de fórmula (XVIII) donde A¹, A², A³, A⁴ son según lo
 5 definido para un compuesto de fórmula (I), R¹, R² y R³ representan alquilo opcionalmente
 sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, R⁴ representa alquilo opcionalmente sustituido y
 G es oxígeno pueden ser formados a partir de ésteres de fórmula (XII), donde R es alcoxi
 C₁-C₆. El experto en la técnica conoce diversos métodos para la hidrólisis de dichos ésteres
 dependiendo de la naturaleza del grupo alcoxi. Un método ampliamente utilizado para lograr
 10 ese tipo de transformación es el tratamiento del éster con un hidróxido alcalino, tal como
 hidróxido de sodio o hidróxido de litio, en un solvente, tal como etanol o tetrahidrofurano, en
 presencia de agua. Otro es el tratamiento del éster con un ácido, tal como ácido
 trifluoracético, en un solvente, tal como diclorometano, seguido por la adición de agua. La

reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 0°C y 150°C, preferentemente entre 15°C y 100°C, en particular a 50°C.

16) Un compuesto de fórmula (XVII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), R^1 , R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, R^4 representa alquilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno puede ser formado mediante reacción de ácidos de fórmula (XVIII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), R^1 , R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, R^4 representa alquilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno con una amina de fórmula HNR^1R^2 donde R^1 y R^2 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) bajo condiciones descritas en 8).

17) Un compuesto de fórmula (I) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XVII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno, R^1 , R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido y R^4 representa alquilo opcionalmente sustituido con un compuesto de vinilo de fórmula (VI) donde R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), en presencia de un reactivo de flúor tal como fluoruro de potasio o fluoruro de tetrabutilamonio, en un solvente, por ejemplo THF bajo condiciones descritas en 13).

Esquema 3a



5

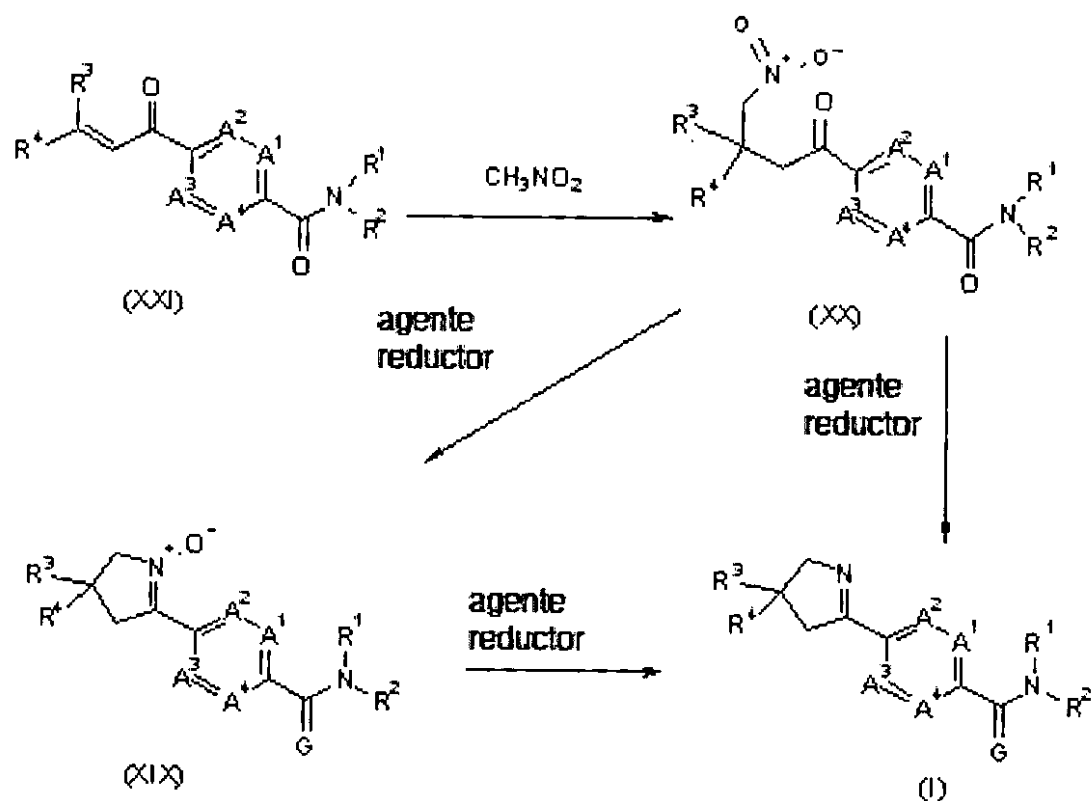
17a) Alternativamente, un compuesto de fórmula (I) donde A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son según lo definido en esta invención y G es oxígeno puede ser preparado mediante tratamiento de un compuesto de fórmula (IA) donde A¹, A², A³, A⁴, R³ y R⁴ son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno, y R es alcoxi C₁-C₆, bajo condiciones hidrolíticas seguido por descarboxilación. Dichas condiciones son, por ejemplo, tratamiento con un hidróxido alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, en un solvente, tal como etanol o tetrahidrofurano, en presencia de agua. Otra alternativa es el tratamiento del éster con un ácido, tal como ácido trifluoracético, en un solvente, tal como diclorometano, seguido por la adición de agua. La reacción se lleva a cabo preferentemente

10

a una temperatura entre -20°C y $+100^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 20°C y 80°C , en particular a 50°C .

17b) Un compuesto de fórmula (IA) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno, y R es alcoxi $\text{C}_1\text{--C}_6$, puede ser preparado
5 haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (XVII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), R^1 , R^2 y R^3 representan alquilo opcionalmente sustituido o fenilo opcionalmente sustituido, R^4 representa alquilo opcionalmente sustituido y G es oxígeno con un compuesto de vinilo de fórmula (VIA) donde R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y R es alcoxi $\text{C}_1\text{--C}_6$, en presencia de un reactivo
10 de flúor tal como fluoruro de potasio o fluoruro de tetrabutilamonio, en un solvente, por ejemplo THF. La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura entre -20°C y $+500^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 0°C y 100°C , en particular a temperatura ambiente. Los compuestos de vinilo de fórmula (VIA) son conocidos de la bibliografía técnica (por ejemplo, de J. Org. Chem. (2003), 68(15), 5925–5929) o se pueden preparar mediante métodos
15 conocidos por un experto en la técnica.

Esquema 4



18) Un compuesto de fórmula (I) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo
 5 definido en esta invención y G es oxígeno, puede ser preparado haciendo reaccionar un
 compuesto de la fórmula (XX) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para
 un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, con un agente reductor tal como Zn/HCl, en un
 solvente, por ejemplo agua o DMF o mezclas de los mismos. La reacción se lleva a cabo
 preferentemente a una temperatura entre -20°C y $+500^\circ\text{C}$, más preferentemente entre 0°C y
 10 100°C , en particular a 80°C .

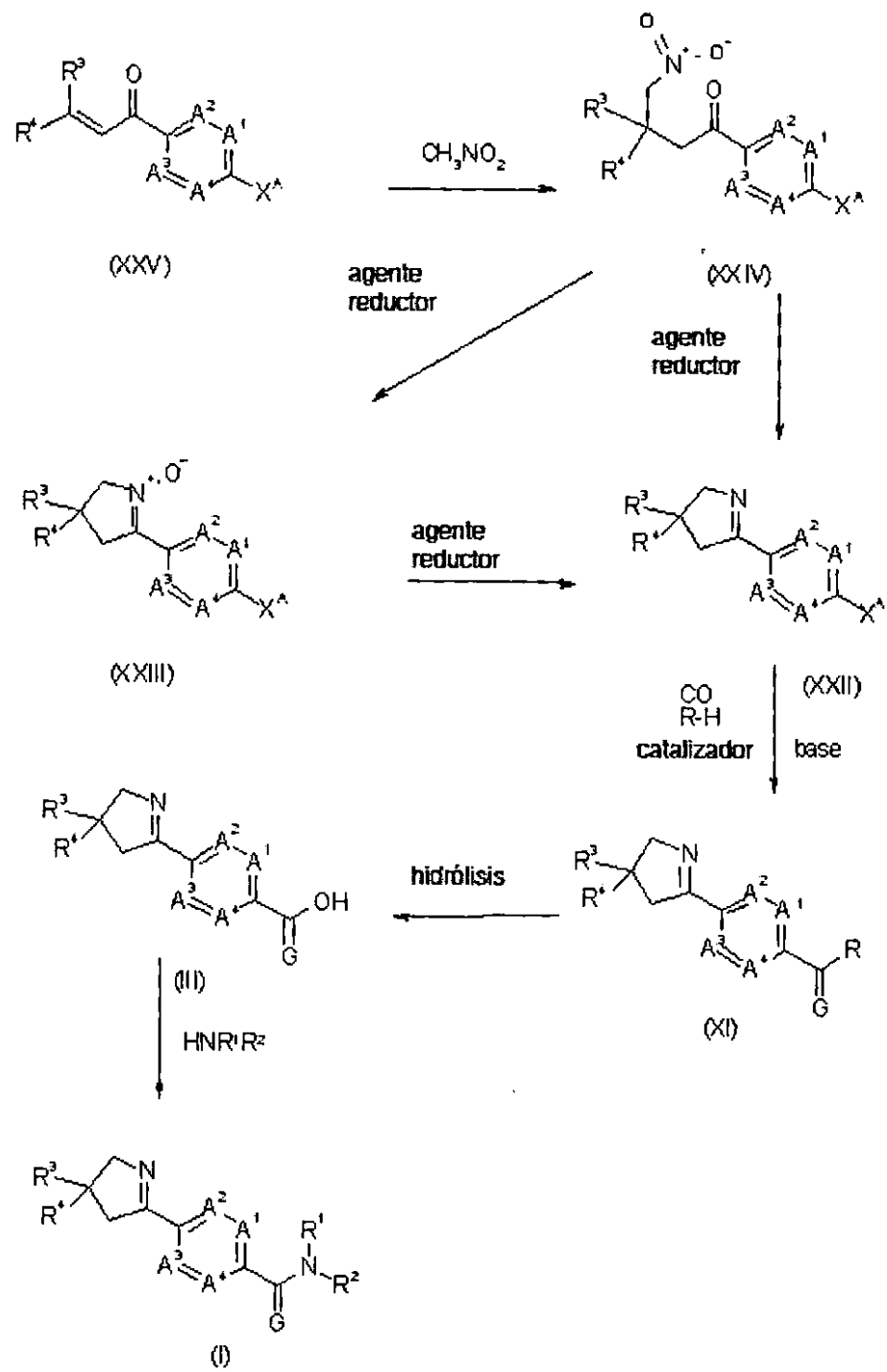
19) Un compuesto de fórmula (XX) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo
 definido para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, puede ser preparado haciendo
 reaccionar un compuesto de la fórmula (XXI) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según
 lo definido para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno (el cual puede ser preparado de
 15 acuerdo con los métodos descritos en WO 2009/080250) con nitrometano en presencia de
 una base tal como NaOH, en un solvente, por ejemplo agua o DMF o sus mezclas. La

reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura entre -20°C y $+500^{\circ}\text{C}$, más preferentemente entre 0°C y 100°C , en particular una temperatura ambiente.

20) Alternativamente, un compuesto de fórmula (I) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido en esta invención y G es oxígeno, según lo mostrado en el Esquema 4 puede ser preparado a partir de un compuesto de la fórmula (XX) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno por medio de un compuesto intermedio (XIX) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, por ejemplo bajo condiciones de reacción descritas en 18).

10 Las condiciones experimentales representativas para esta transformación son también descritas en Tetrahedron Letters 2003, 44, 3701–3703.

Esquema 5



21) Un compuesto de fórmula (III) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno puede ser preparado a partir de un compuesto de la fórmula (XI) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es alcoxi C_1-C_6 bajo condiciones descritas en 6)

5 22) Un compuesto de fórmula (XI) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I), G es oxígeno y R es alcoxi C_1-C_6 puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (XXII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno según lo descrito en 5).

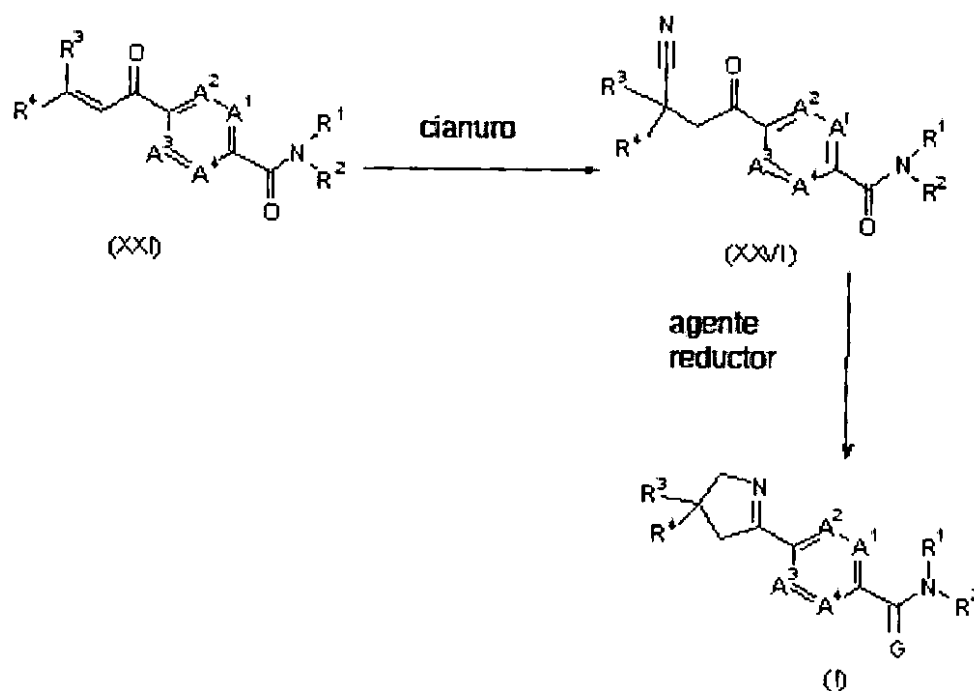
10 23) Un compuesto de fórmula (XXII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno, puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XXIV) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno bajo condiciones descritas en 18).

24) Alternativamente, los compuestos de fórmula (XXII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno, según lo mostrado en el **Esquema 5** pueden ser preparados a partir de un compuesto de la fórmula (XXIV) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno por medio de un compuesto intermedio (XIII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno por ejemplo bajo condiciones de reacción descritas en 18).

25 25) Un compuesto de fórmula (XXIV) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo

de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno, puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XXV) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno (el cual puede ser preparado de acuerdo con los métodos descritos en WO 2009/080250) bajo condiciones descritas en 19).

Esquema 6

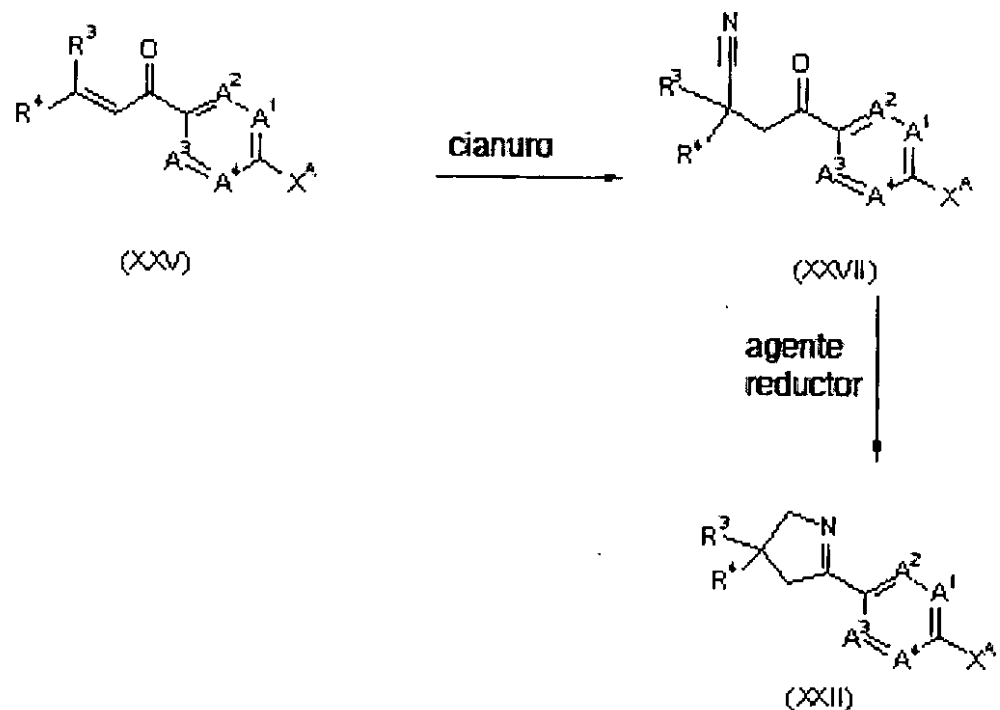


26) Alternativamente, un compuesto de fórmula (I) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XXVI) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, con un agente reductor tal como Raney Ni / H_2 , en un solvente, por ejemplo metanol o etanol. La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura entre -20°C y $+500^\circ\text{C}$, más preferentemente entre 0°C y 100°C . Las condiciones experimentales representativas para esta transformación son descritas por Allen, C.F.H. y Wilson, C.V. en Org Synth. (1947), 27.

27) Un compuesto de fórmula (XXVI) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno, puede ser preparado haciendo

reaccionar un compuesto de la fórmula (XXI) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y G es oxígeno (el cual puede ser preparado de acuerdo con los métodos descritos en WO 2009/080250) con una fuente de cianuro tal como cianuro sódico, cianuro potásico, cianuro de trimetilsililo, cianohidrina de acetona o cianuro de dietilaluminio, en un solvente, por ejemplo tolueno, tetrahidrofurano, acetona, ácido acético, etanol o agua o sus mezclas. La reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura entre -20°C y $+500^\circ\text{C}$, más preferentemente entre 0°C y 100°C , en particular a temperatura ambiente. Las condiciones experimentales representativas para esta transformación son descritas en Tetrahedron, 64(17), 3642–3654; 2008.

10

Esquema 7

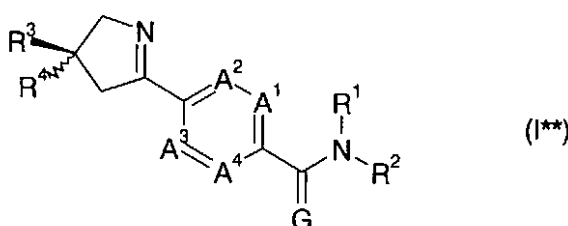
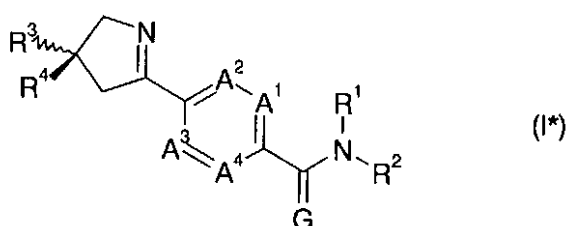
28) Un compuesto de fórmula (XXII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno, puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XXVII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo

15

de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno (el cual puede ser preparado de acuerdo con los métodos descritos en WO 2009/080250) bajo condiciones descritas en 26).

29) Un compuesto de fórmula (XXVII) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno, puede ser preparado haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula (XXV) donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) y X^A es un grupo saliente, por ejemplo un átomo de halógeno, tal como un átomo de bromo y G es oxígeno bajo condiciones descritas en 27).

Los compuestos de fórmula (I) contienen un centro quiral proporcionando enantiómeros de la fórmula (I*) y (I**).



Las mezclas enantioméricamente enriquecidas de los compuestos de fórmula (I*) o (I**) pueden ser preparadas, por ejemplo, de acuerdo con los esquemas 4 o 5 mediante formación de compuesto intermedio XX o XXIV por medio de una adición asimétrica de Michael, ver por ejemplo J. Org. Chem. 2008, 73, 3475–3480 y las referencias citadas allí". Alternativamente, dichas mezclas enantioméricamente enriquecidas pueden ser preparadas de acuerdo con los Esquemas 6 o 7 mediante adición estereoselectiva de cianuro, ver por ejemplo J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 6072–6073.

Un compuesto de fórmula (I) puede ser una mezcla de compuestos I* y I** en cualquier relación por ej. en una relación molar de 1:99 a 99:1, por ej. 10:1 a 1:10, por ej. una relación sustancialmente 50:50 molar.

Por ejemplo, en una mezcla enantioméricamente enriquecida de fórmula I**, la
5 proporción molar de compuesto I** en comparación con la cantidad total de ambos enantiómeros es por ejemplo superior a 50%, por ej. por lo menos 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, o por lo menos 99%. Asimismo, en una mezcla enantioméricamente enriquecida de fórmula I*, la proporción molar del compuesto de fórmula I* en comparación con la cantidad total de ambos enantiómeros es por ejemplo superior a 50%, por ej. por lo
10 menos 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98, o por lo menos 99%.

Los compuestos de fórmula (I) pueden ser empleados para controlar infestaciones de plagas de insectos tales como lepidópteros, dípteros, hemípteros, tisanópteros, ortópteros, dictiópteros, coleópteros, sifonápteros, himenópteros e isópteros y también otras plagas de invertebrados, por ejemplo, plagas de ácaros, nemátodos y moluscos. Los insectos, ácaros,
15 nemátodos y moluscos son a continuación denominados colectivamente plagas. Las plagas las cuales pueden ser controladas mediante el uso de los compuestos de la invención incluyen aquellas plagas asociadas con agricultura (término que incluye el crecimiento de cultivos para productos alimenticios y fibras), horticultura y cría de animales, animales de compañía, silvicultura y el almacenamiento de productos de origen vegetal (tales como fruta,
20 grano y madera); aquellas plagas asociadas con el daño de estructuras hechas por el hombre y la transmisión de enfermedades del hombre y animales; y también plagas molestas (tales como las moscas).

Los compuestos de la invención pueden ser empleados por ejemplo en césped, plantas decorativas, tales como flores, arbustos, árboles de hojas anchas o siempre verdes,
25 por ejemplo coníferas, así como también para inyección de árboles, manejo de plagas y similares.

Los ejemplos de especies de plagas las cuales pueden ser controladas mediante los compuestos de fórmula (I) incluyen: *Myzus persicae* (áfidos), *Aphis gossypii* (áfido), *Aphis fabae* (áfido), *Lygus* spp. (cápsides), *Dysdercus* spp. (cápsides), *Nilaparvata lugens* (saltamontes), *Nephotettix incticeps* (saltamonte), *Nezara* spp. (chinches hediondas),

5 *Euschistus* spp. (chinches hediondas), *Leptocoris* spp. (chinches hediondas), *Frankliniella occidentalis* (trip), *Thrips* spp. (trips), *Leptinotarsa decemlineata* (escarabajo de la papa del Colorado), *Anthonomus grandis* (picudo del algodón), *Aonidiella* spp. (pulgonos de la corteza), *Trialeurodes* spp. (moscas blancas), *Bemisia tabaci* (mosca blanca), *Ostrinia nubilalis* (taladrador europeo del maíz), *Spodoptera littoralis* (gusano de la hoja del algodón),

10 *Heliothis virescens* (gusano del tabaco), *Helicoverpa armigera* (picudo del algodón), *Helicoverpa zea* (picudo del algodón), *Sylepta derogata* (arrollador algodonero), *Pieris brassicae* (mariposa blanca), *Plutella xylostella* (polilla de la col), *Agrotis* spp. (gusanos cortadores), *Chilo suppressalis* (taladrador del arroz), *Locusta migratoria* (langosta), *Chortiocetes terminifera* (langosta), *Diabrotica* spp. (gusanos de la raíz), *Panonychus ulmi*

15 (ácaro europeo), *Panonychus citri* (ácaro de los cítricos), *Tetranychus urticae* (arañita de dos manchas), *Tetranychus cinnabarinus* (arañita roja), *Phyllocoptruta oleivora* (ácaro de los cítricos), *Polyphagotarsonemus latus* (araña blanca), *Brevipalpus* spp. (falsa arañuela roja), *Boophilus microplus* (garrapata del ganado), *Dermacentor variabilis* (garrapata del perro americano), *Ctenocephalides felis* (pulga del gato), *Liriomyza* spp. (minador de la hoja),

20 *Musca domestica* (mosca de la hoja), *Aedes aegypti* (mosquito), *Anopheles* spp. (mosquitos), *Culex* spp. (mosquitos), *Lucilia* spp. (mosca azul), *Blattella germanica* (cucaracha), *Periplaneta americana* (cucaracha), *Blatta orientalis* (cucaracha), termitas de las familias Mastotermitidae (por ejemplo *Mastotermes* spp.), Kalotermitidae (por ejemplo *Neotermes* spp.), Rhinotermitidae (por ejemplo *Coptotermes formosanus*, *Reticulitermes flavipes*, *R.*

25 *speratu*, *R. virginicus*, *R. hesperus*, y *R. santonensis*) y Termitidae (por ejemplo *Globitermes sulfureus*), *Solenopsis geminata* (hormiga de fuego), *Monomorium pharaonis* (hormiga faraona), *Damalinia* spp. y *Linognathus* spp. (liendre mordedora y chupadora), *Meloidogyne*

spp. (nemátodo del nudo de la raíz), *Globodera* spp. y *Heterodera* spp. (nemátodos del quiste), *Pratylenchus* spp. (nemátodos de lesión), *Rhodopholus* spp. (nemátodos del banano "banana burrowing nematodes"), *Tylenchulus* spp. (nemátodos del cítrico), *Haemonchus contortus* (gusano del perchero del barbero ("barber pole worm")), *Caenorhabditis elegans* (anguílula del vinagre), *Trichostrongylus* spp. (nemátodos gastrointestinales) y *Deroceras reticulatum* (babosa).

Por lo tanto, la invención proporciona un método para controlar insectos, ácaros, nemátodos o moluscos el cual comprende aplicar una cantidad eficaz insecticida, acaricida, nematicida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I), o una composición que contiene un compuesto de fórmula (I), a una peste, un locus de peste, preferentemente una planta, o a una planta susceptible al ataque por una peste. Los compuestos de fórmula (I) son preferentemente empleados contra insectos o ácaros. Los compuestos de la invención pueden también ser empleados para controlar insectos que son resistentes a insecticidas conocidos.

El término "planta" como se emplea en esta invención incluye plántulas, arbustos y árboles.

Por "cultivos" se debe entender que incluye, además, aquellos cultivos los cuales se han tornado tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ej. inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) mediante métodos convencionales de cultivo o mediante ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se ha tornado tolerante a imidazolinonas, por ej. imazamox, mediante métodos convencionales de cultivo es la colza veraniega Clearfield® (canola). Los ejemplos de cultivos que se han tornado tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen por ej. variedades de maíz resistentes al glifosato y al glufosinato disponibles en el mercado bajo las denominaciones comerciales RoundupReady® y LibertyLink®.

Los cultivos deben ser entendidos como aquellos que se han tornado resistentes a insectos dañinos mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo el maíz Bt (resistente

al taladrador europeo), algodón Bt (resistente al picudo algodonero) y también papas Bt (resistente al escarabajo del Colorado). Los ejemplos del maíz Bt son los híbridos del maíz Bt 176 de NK® (Syngenta Seeds). Los ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que codifican una resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son

5 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, al mismo tiempo, resistentes a la alimentación por insectos (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una

10 proteína Cry3 insecticida mientras que al mismo tiempo puede ser tolerante al glifosato.

Por "cultivos" debe entenderse aquellos que son obtenidos mediante métodos convencionales de cultivo o ingeniería genética y que contienen las llamadas características de salida (por ej. mejor estabilidad en almacenamiento, valor nutricional superior y mejor sabor).

15 A fin de aplicar un compuesto de fórmula (I) como un insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida a una peste, un locus de peste, o a una planta susceptible al ataque por una peste, un compuesto de fórmula (I) es generalmente formulado en una composición la cual incluye además del compuesto de fórmula (I), un diluyente o portador inerte adecuado y, opcionalmente, un agente tensioactivo (SFA, según sus siglas en inglés).

20 SFAs son productos químicos los cuales son capaces de modificar las propiedades de una interface (por ejemplo, interfaces líquido/sólido, líquido/aire o líquido/líquido) bajando la tensión interfacial y conduciendo de ese modo a 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%, más

25 preferentemente 1 a 85%, por ejemplo 5 a 60%, de un compuesto de fórmula (I). La composición se emplea, generalmente, para el control de pestes de modo que un compuesto de fórmula (I) es aplicado en una proporción de entre 0,1g y 10kg por hectárea,

preferentemente entre 1g y 6 kg por hectárea, más preferentemente entre 1g y 1kg por hectárea.

Cuando se emplea en un recubrimiento de semilla, un compuesto de fórmula (I) se emplea en una proporción de 0,0001g a 10g (por ejemplo 0,001g o 0,05g), preferentemente
5 0,005g a 10g, más preferentemente 0,005g a 4g, por kilogramo de semilla.

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

Las composiciones pueden ser elegidas entre una cantidad de tipos de formulación, incluidos polvos espolvoreables (DP), polvos solubles (SP), gránulos solubles en agua (SG), gránulos dispersables en agua (WG), polvos humectables (WP), gránulos (GR) (liberación lenta o rápida), concentrados solubles (SL), líquidos miscibles en aceite (OL), líquidos de
15 volumen ultra bajo (UL), concentrados emulsionables (EC), concentrados dispersables (DC), emulsiones (tanto aceite en agua (EW) como agua en aceite (EO)), micro-emulsiones (ME), concentrados en suspensión (SC), aerosoles, formulaciones de nebulizado/humo, suspensiones en cápsulas (CS) y formulaciones para el tratamiento de la semilla. El tipo de formulación elegido en cualquier caso dependerá del propósito en particular contemplado y
20 las propiedades físicas, químicas y biológicas del compuesto de fórmula (I).

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

Los polvos solubles (SP) pueden ser preparados mezclando un compuesto de fórmula (I) con una o más sales inorgánicas hidrosolubles (tales como bicarbonato sódico,

carbonato sódico o sulfato magnésico) o uno o más sólidos orgánicos hidrosolubles (tal como un polisacárido) y, opcionalmente, uno o más agentes humectantes, uno o más agentes dispersantes o una mezcla de dichos agentes para mejorar la dispersabilidad/solubilidad en agua. Luego, la mezcla se muele hasta obtener un polvo fino. Las composiciones similares
5 también pueden ser granuladas para formar gránulos solubles en agua (SG).

Los polvos humectables (WP) pueden ser preparados mezclando un compuesto de fórmula (I) con uno o más diluyentes o portadores sólidos, uno o más agentes humectantes y, preferentemente, uno o más agentes dispersantes y, opcionalmente, uno o más agentes de suspensión para facilitar la dispersión en líquidos. Luego, la mezcla es molida hasta
10 obtener un polvo fino. También pueden granularse composiciones similares para formar gránulos dispersables en agua (WG).

Los gránulos (GR) pueden ser formados ya sea granulando una mezcla de un compuesto de fórmula (I) y uno o más diluyentes o portadores sólidos en polvo, o a partir de gránulos en blanco preformados absorbiendo un compuesto de fórmula (I) (o una solución
15 del mismo, en un agente adecuado) en un material granular poroso (tal como piedra pómez, arcillas de attapulguita, tierra de fuller, kieselguhr, tierras de diatomeas o mazorcas de maíz molidas) o adsorbiendo un compuesto de fórmula (I) (o una solución del mismo, en un agente adecuado) sobre un material núcleo duro (tal como arenas, silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos) y secado en caso de ser necesario. Los agentes los cuales son
20 comúnmente empleados para ayudar a la absorción o adsorción incluyen solventes (tales como solventes de petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas y ésteres) y agentes de la pegajosidad (tales como acetatos de polivinilo, alcoholes de polivinilo, dextrinas, azúcares y aceites vegetales). También puede incluirse uno o más otros aditivos en gránulos (por ejemplo un agente emulsionante, agente humectante o agente dispersante).

25 Los concentrados dispersables (DC) pueden ser preparados disolviendo un compuesto de fórmula (I) en agua o un solvente orgánico, tal como una cetona, alcohol o

glicoléter. Estas soluciones pueden contener un agente tensioactivo (por ejemplo para mejorar la dilución en agua o para prevenir la cristalización en un tanque de pulverización).

Los concentrados emulsionables (EC) o emulsiones aceite en agua (EW) pueden ser preparados disolviendo un compuesto de fórmula (I) en un solvente orgánico (opcionalmente
5 conteniendo uno o más agentes humectantes, uno o más agentes emulsionantes o una mezcla de dichos agentes). Los solventes orgánicos adecuados para emplear en ECs incluyen hidrocarburos aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos, ejemplificados por SOLVESSO 100, SOLVESSO 150 y SOLVESSO 200; SOLVESSO es una Marca Comercial Registrada), cetonas (tales como ciclohexanona o metilciclohexanona) y
10 alcoholes (tales como alcohol bencílico, alcohol de furfurilo o butanol), *N*-alquilpirrolidonas (tales como *N*-metilpirrolidona o *N*-octilpirrolidona), dimetil amidas de ácidos grasos (tales como dimetilamida de ácido graso C_8-C_{10}) e hidrocarburos clorados. Un producto EC puede emulsionarse espontáneamente con la adición al agua, para producir una emulsión con estabilidad suficiente para permitir la aplicación por pulverización por medio de equipos
15 apropiados. La preparación de una EW involucra obtener un compuesto de fórmula (I) ya sea como un líquido (si no es un líquido a temperatura ambiente, puede ser derretido a una temperatura razonable, típicamente por debajo de 70°C) o en solución (disolviéndolo en un solvente apropiado) y luego emulsionando el líquido o solución resultante en agua que contiene uno o más SFAs, bajo alto cizallamiento, para producir una emulsión. Los solventes
20 adecuados para utilizar en EWs incluyen aceites vegetales, hidrocarburos clorados (tales como clorobencenos), solventes aromáticos (tales como alquilbencenos o alquilnaftalenos) y otros solventes orgánicos apropiados los cuales tienen una baja solubilidad en agua.

Las microemulsiones (ME) pueden ser preparadas mezclando agua con una mezcla de uno o más solventes con uno o más SFAs, para producir espontáneamente una
25 formulación líquida isotrópica termodinámicamente estable. Un compuesto de fórmula (I) está presente inicialmente en el agua o en la mezcla de solvente/SFA. Los solventes adecuados para utilizar en MEs incluyen aquellos descritos en la presente anteriormente para emplear

en ECs o en EWs. Una ME puede ser un sistema aceite en agua o agua en aceite (puede determinarse el tipo de sistema presente mediante mediciones de conductividad) y puede ser adecuado para mezclas pesticidas solubles en agua y solubles en aceite en la misma formulación. Una ME es adecuada para dilución en agua, permaneciendo como una
5 microemulsión o formando una emulsión de aceite en agua convencional.

Los concentrados en suspensión (SC) pueden comprender suspensiones acuosas o no acuosas de partículas sólidas insolubles finamente divididas de un compuesto de fórmula (I). SCs pueden ser preparados por molienda de bolas o de perlas del compuesto sólido de fórmula (I) en un medio adecuado, opcionalmente con uno o más agente dispersantes, para
10 producir una suspensión en partículas finas del compuesto. Uno o más agentes humectantes puede ser incluido en la composición y puede incluirse un agente de suspensión para reducir la proporción a la cual las partículas se asientan. Alternativamente, un compuesto de fórmula (I) puede ser molido en seco y agregado al agua, que contenía agentes descritos en la presente anteriormente, para producir el producto final deseado.

15 Las formulaciones en aerosol comprenden un compuesto de fórmula (I) y un propulsor adecuado (por ejemplo *n*-butano). Un compuesto de fórmula (I) también puede ser disuelto o dispersado en un medio adecuado (por ejemplo agua o un líquido miscible en agua, tal como *n*-propanol) para proporcionar composiciones para emplear en bombas pulverizadoras de acción manual, no presurizadas.

20 Un compuesto de fórmula (I) puede ser mezclado 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 cápsula (CS) pueden ser preparadas en forma similar a la preparación de formulaciones EW pero con una etapa de polimerización adicional de modo
25 que se obtenga una dispersión acuosa de gotas de aceite, en donde cada gota de aceite es encapsulada mediante una vaina polimérica y contiene un compuesto de fórmula (I) y, opcionalmente, un portador o diluyente para el mismo. La vaina polimérica puede ser

producida ya sea mediante una reacción de policondensación interfacial o mediante un procedimiento de coacervación. Las composiciones pueden proporcionar la liberación controlada del compuesto de fórmula (I) y se pueden emplear para el tratamiento de la semilla. Un compuesto de fórmula (I) también puede ser formulado en una matriz polimérica biodegradable para proporcionar una liberación lenta, controlada del compuesto.

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

Un compuesto de fórmula (I) también puede ser formulado para ser empleado como un tratamiento de la semilla, por ejemplo como una composición en polvo, incluido un polvo para tratamiento en seco de la semilla (DS), un polvo soluble en agua (SS) o un polvo dispersable en agua para tratamiento en suspensión (WS), o como una composición líquida, incluido un concentrado fluible (FS), una solución (LS) o una suspensión en cápsula (CS). Las preparaciones de composiciones DS, SS, WS, FS y LS son muy similares a aquellas de, respectivamente, las composiciones DP, SP, WP, SC y DC descritas anteriormente. Las composiciones para el tratamiento de la semilla pueden incluir un agente para ayudar 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 los agentes emulsionantes pueden ser SFAs superficiales del tipo catiónicos, aniónicos, anfóteros o no iónicos.

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

Los SFAs aniónicos adecuados incluyen sales de metales alcalinos de ácidos grasos, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico (por ejemplo laurilsulfato sódico), sales de compuestos aromáticos sulfonados (por ejemplo dodecilbencensulfonato sódico, dodecilbencensulfonato de calcio, butilnaftalen sulfonato y mezclas de di-*isopropil-* y tri-
5 *isopropil-naftalensulfonatos* de sodio), éter sulfatos, alcohol éter sulfatos (por ejemplo lauret-3-sulfato sódico), éter carboxilatos (por ejemplo lauret-3-carboxilato de sodio), ésteres de fosfato (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 el alcohol de laurilo y ácido tetrafosfórico; adicionalmente estos
10 productos pueden ser etoxilados), sulfosuccinamatos, parafina o sulfonatos de olefina, tauratos y lignosulfonatos.

Los SFAs adecuados del tipo anfóteros incluyen a las betaínas, a los propionatos y a los glicinatos.

Los SFAs adecuados del tipo no iónico incluyen productos de condensación de óxidos
15 de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas, con alcoholes grasos (tales como alcohol oleílico o alcohol cetílico) o con alquilfenoles (tales como octilfenol, nonilfenol u octilcresol); ésteres parciales derivados de ácidos grasos de cadena larga o anhídridos de hexitol; productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno; copolímeros de bloque (que comprenden óxido de
20 etileno y óxido de propileno); alcanolamidas; ésteres simples (por ejemplo ésteres de polietilenglicol de ácido graso); óxidos de amina (por ejemplo óxido de lauril dimetilamina); y lecitinas.

Los agentes de suspensión adecuados incluyen coloides hidrófilos (tales como polisacáridos, polivinilpirrolidona o carboximetilcelulosa sódica) y arcillas de dilatación (tales
25 como bentonita o attapulgita).

Un compuesto de fórmula (I) puede ser aplicado mediante cualquiera de los medios conocidos de aplicación de compuestos pesticidas. Por ejemplo, puede ser aplicado, en

forma formulada o no formulada, a las plagas o al locus de las plagas (tales como un hábitat de las plagas, o a una planta en crecimiento que posiblemente sea infestada por las plagas) o a cualquier parte de la planta, incluyendo el follaje, los tallos, las ramas o las raíces, a la semilla antes de ser plantada o a otros medios en los cuales las plantas están creciendo o han de ser plantadas (tales como el suelo que rodea a las raíces, el suelo en general, agua de arrozales o sistemas de cultivo hidropónicos), directamente o puede pulverizarse, espolvorearse, aplicarse por inmersión, puede aplicarse como una formulación en crema o pasta, puede aplicarse como un vapor o puede aplicarse a través de la distribución o incorporación de una composición (tal como una composición granulada o una composición empaquetada en una bolsa soluble en agua) en suelo o en un medioambiente acuoso.

Un compuesto de fórmula (I) también puede ser inyectado en plantas o pulverizado sobre la vegetación empleando técnicas de pulverización electrodinámicas u otros métodos de bajo volumen, o puede ser aplicado por sistemas de riego terrestres o aéreos.

Las composiciones para utilizar como preparaciones acuosas (soluciones o dispersiones acuosas) son generalmente proporcionadas en la forma de un concentrado que contiene una elevada proporción del ingrediente activo, siendo el concentrado agregado al agua antes del uso. Estos concentrados, los cuales pueden incluir DCs, SCs, ECs, EWs, MEs, SGs, SPs, WPs, WGs y CSs, a menudo son necesarios para soportar el almacenamiento durante períodos prolongados y, luego de dicho almacenamiento, ser capaces de ser agregados al agua para formar preparaciones acuosas las cuales permanecen homogéneas durante un tiempo suficiente para permitirles ser aplicadas mediante equipos de pulverización convencionales. Ese tipo de preparaciones acuosas pueden contener diversas cantidades de un compuesto de fórmula (I) (por ejemplo de 0,0001 a 10%, en peso) dependiendo del propósito para el cual se han de utilizar.

Un compuesto de fórmula (I) puede ser empleado en mezclas con fertilizantes (por ejemplo fertilizantes que contienen nitrógeno, potasio o fósforo). Los tipos de formulación

adecuados incluyen gránulos de fertilizante. Las mezclas, preferentemente contienen hasta 25% en peso del compuesto de fórmula (I).

Por lo tanto, la invención provee además una composición fertilizante que comprende un fertilizante y un compuesto de fórmula (I).

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

El compuesto de fórmula (I) puede ser el único ingrediente activo de la composición o
10 puede ser mezclado con uno o más ingredientes activos adicionales tales como un pesticida, fungicida, sinergista, herbicida o regulador del crecimiento de las plantas donde resulte apropiado. Un ingrediente activo adicional puede: proporcionar una composición que tiene un más amplio espectro de actividad o mayor persistencia en un locus; sinergizar la actividad o complementar la actividad (por ejemplo incrementando la velocidad de efecto o superando la
15 repelencia) del compuesto de fórmula (I); o ayudar a superar o prevenir el desarrollo de resistencia a los componentes individuales. El ingrediente activo adicional particular dependerá de la utilidad pretendida de la composición. Los ejemplos de pesticidas adecuados incluyen a los siguientes:

- a) Piretroides, tales como permetrina, cipermetrina, fenvalerato, esfenvalerato, deltametrina,
20 cihalotrina (en particular lambda-cihalotrina, gamma-cihalotrina), bifentrina, fenpropatrina, ciflutrina, teflutrina, piretroides seguros para peces (por ejemplo etofenprox), piretrina natural, tetrametrina, S-bioaletrina, fenflutrina, praletrina o 5-bencil-3-furilmetil-(E)-(1R,3S)-2,2-dimetil-
3-(2-oxotiolan-3-ilidenmetil)ciclopropanocarboxilato;
- 25 b) Organofosfatos, tales como profenofos, sulprofos, acefato, metil paration, azinfos-metilo, demeton-s-metilo, heptenofos, tiometon, fenamifos, monocrotofos, profenofos, triazofos,

- metamidofos, dimetoato, fosfamidon, malation, clorpirifos, fosadona, terbufos, fensulfotion, fonofos, forate, foxim, pirimifos–metilo, pirimifos–etilo, fenitrothion, fostiazato o diazinon;
- c) Carbamatos (incluidos arilcarbamatos), tales como pirimicarb, triazamato, cloetocarb, carbofuran, furatiocarb, etiofencarb, aldicarb, tiofurox, carbosulfan, bendiocarb, fenobucarb,
- 5 propoxur, metomil u oxamil;
- d) Benzoilureas, tales como diflubenzuron, triflumuron, hexaflumuron, flufenoxuron o clorfluazuron;
- e) Compuestos de estaño orgánicos, tales como cihexatina, óxido de fenbutatina o azociclotin;
- 10 f) Pirazoles, tales como tebufenpirad y fenpiroximato;
- g) Macrólidos, tales como avermectinas o milbemicinas, por ejemplo abamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina, espinosad, azadiractina o espinetoram;
- h) Hormonas o feromonas;
- i) Compuestos de organocloro, tales como endosulfan (en particular alfa–endosulfan),
- 15 hexacloruro de benceno, DDT, clordano o dieldrin;
- j) Amidinas, tales como clordimeform o amitraz;
- k) Agentes fumigantes, tales como cloropicrin, dicloropropano, bromuro de metilo o metam;
- l) Compuestos neonicotinoides, tales como imidacloprid, tiacloprid, acetamiprid, nitenpiram, dinotefuran, tiametoxam, clotianidina, nitiazina o flonicamid;
- 20 m) Diacilhidrazinas, tales como tebufenozide, cromafenozide o metoxifenozide;
- n) Difenil éteres, tales como diofenolan o piriproxifen;
- o) Indoxacarb;
- p) Clorfenapir;
- q) Pimetrozina;
- 25 r) Espirotetramato, espirodiclofen o espiromesifen;
- s) Diamidas, tales como flubendiamida, clorantraniliprol o ciantraniliprol;
- t) Sulfoxaflor;

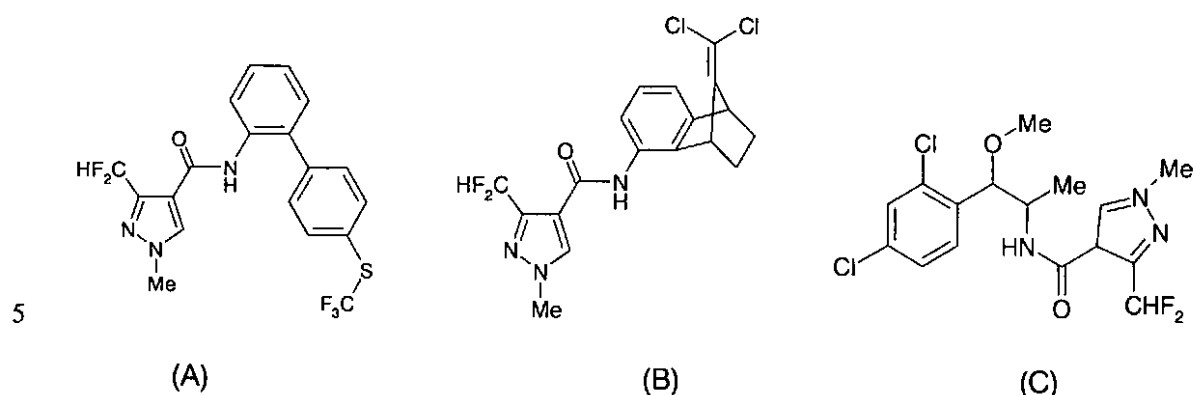
- u) Metaflumizona;
- v) Fipronil y Etiprol; o
- w) Pirifluquinazon.

Además de las clases químicas principales de pesticida enlistadas anteriormente, pueden emplearse en la composición otros pesticidas que tengan objetivos particulares, si son apropiados para la utilidad pretendida de la composición. Por ejemplo, pueden emplearse insecticidas selectivos para cultivos particulares, por ejemplo insecticidas específicos para el taladrador del tallo (tales como cartap) o insecticidas específicos para saltamontes (tales como buprofezin) para utilizar en el arroz. Alternativamente, también pueden incluirse en las composiciones insecticidas o acaricidas específicos para especies/etapas de insectos en particular (por ejemplo ovo-larvicidas acaricidas, tales como clofentezina, flubenzimina, hexitiazox o tetradifon; motilicidas acaricidas, tales como dicofol o propargita; acaricidas, tales como bromopropilato o clorobencilato; o reguladores del crecimiento, tales como hidrametilnon, ciromazina, metopreno, clorfluazuron o diflubenzuron).

Los ejemplos de compuestos fungicidas los cuales pueden ser incluidos en la composición de la invención son (E)-N-metil-2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-2-metoxi-iminoacetamida (SSF-129), 4-bromo-2-ciano-N,N-dimetil-6-trifluormetilbenzimidazol-1-sulfonamida, α -[N-(3-cloro-2,6-xilil)-2-metoxiacetamido]- γ -butirolactona, 4-cloro-2-ciano-N,N-dimetil-5-p-tolilimidazol-1-sulfonamida (IKF-916, ciamidazosulfamida), 3-5-dicloro-N-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxopropil)-4-metilbenzamida (RH-7281, zoxamida), N-alil-4,5,-dimetil-2-trimetilsililtiofeno-3-carboxamida (MON65500), N-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorofenoxi)propionamida (AC382042), N-(2-metoxi-5-piridil)-ciclopropano carboxamida, acibenzolar (CGA245704) (por ej. acibenzolar-S-metilo), alanicarb, aldimorf, anilazina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxilo, benomilo, bentiavalicarb, biloxazol, bitertanol, bixafen, blasticidin S, boscalid, bromuconazol, bupirimate, captafol, captan, carbendazim, carbendazim clorhidrato, carboxin, carpropamida, carvone, CGA41396,

CGA41397, quinometionato, clorotalonil, clorozolinato, clozilacon, compuestos que contienen cobre tales como oxiclورو de cobre, oxiquinolato de cobre, sulfato de cobre, talato de cobre y mezcla de Bordeaux, ciclufenamida, cimoxanil, ciproconazol, ciprodinil, debacarb, 1,1'-dióxido de di-2-piridildisulfuro, diclofluanid, diclomezina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, difenzoquat, diflumentorim, *O,O*-di-*iso*-propil-*S*-bencil tiofosfato, dimefluazol, dimetconazol, dimetomorf, dimetirimol, diniconazol, dinocap, ditianon, cloruro de dodecildimetilamonio, dodemorf, dodina, doguadina, edifenfos, epoxiconazol, etirimol, etil-(*Z*)-*N*-bencil-*N*-([metil(metil-tioetilidenaminooxicarbonil)amino]tio)-β-alaninato, etridiazol, famoxadona, fenamidona (RPA407213), fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida (KBR2738), fenciclonil, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil, flumetover, fluopiram, fluoxastrobina, fluorimida, fluquinconazol, flusilazol, flutolanil, flutriafol, fluxapiroxad, folpet, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, guazatina, hexaconazol, hidroxiisoxazol, himexazol, imazalil, imibenconazol, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb (SZX0722), isopropanil butil carbamato, isoprotiolano, isopirazam, kasugamicina, kresoxim-metilo, LY186054, LY211795, LY248908, mancozeb, mandipropamida, maneb, mefenoxam, metalaxilo, mepanipirim, mepronil, metalaxil, metconazol, metiram, metiram-zinc, metominostrobina, miclobutanil, neosozin, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-*iso*-propilo, nuarimol, ofurace, compuestos de organomercurio, oxadixilo, oxasulfuron, ácido oxolínico, oxpoconazol, oxicarboxin, pefurazoato, penconazol, pencicuron, penflufen, pentiopirad, óxido de fenazina, fosetil-Al, ácidos de fósforo, ftalida, picoxistrobina (ZA1963), polioxina D, poliram, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, ácido propiónico, protioconazol, pirazofos, pirifenox, pirimetanil, piraclostrobina, piroquilon, piroxifur, pirrolnitrina, compuestos de amonio cuaternario, quinometionato, quinoxifen, quintoceno, sedaxane, sipconazol (F-155), pentaclorofenato sódico, espiroxamina, estreptomina, azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnaceno, tetraconazol, tiabendazol, tifuluzamid, 2-(tiocianometiltio)benzotiazol, tiofanato-metilo, tiram,

timibenconazol, tolclofos-metilo, tolilfluanida, triadimefon, triadimenol, triazbutilo, triazóxido, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina (CGA279202), triforina, triflumizol, triticonazol, validamicina A, vapam, vinclozolin, zineb y ziram, un compuesto de fórmula (A), un compuesto de fórmula (B) y un compuesto de fórmula (C)



Los compuestos de fórmula (I) pueden ser mezclados con suelo, turba u otro medio de enraizamiento para la protección de plantas contra enfermedades fungales de la semilla, del suelo o del follaje.

10 Los ejemplos de sinergistas adecuados para utilizar en las composiciones incluyen butóxido de piperonilo, sesamex, safroxan y dodecilimidazol.

Los herbicidas adecuados y reguladores del crecimiento de las plantas para inclusión en las composiciones dependerán del objetivo pretendido y del efecto requerido.

Un ejemplo de un herbicida selectivo del arroz el cual puede ser incluido es propanilo.

15 Un ejemplo de un regulador del crecimiento de las plantas para utilizar en el algodón es PIXTM.

Algunas mezclas pueden comprender ingredientes activos los cuales tienen propiedades físicas, químicas o biológicas significativamente diferentes de modo que no se prestan fácilmente al mismo tipo de formulación convencional. En estas circunstancias, 20 pueden prepararse otros tipos de formulación. Por ejemplo, donde un ingrediente activo es un sólido insoluble en agua y el otro es un líquido insoluble en agua, puede ser no obstante posible dispersar cada ingrediente activo en la misma fase acuosa continua dispersando el ingrediente activo sólido como una suspensión (utilizando una preparación análoga a aquella

de un SC) pero dispersando el ingrediente activo líquido como una emulsión (empleando una preparación análoga a aquella de una EW). La composición resultante es una formulación de suspoemulsión (SE).

Los siguientes Ejemplos ilustran, pero no limitan, la invención.

5

Ejemplos de Preparación

Se emplearon las siguientes abreviaturas en esta sección: s = singlete; bs = singlete ancho; d = doblete; dd = doble doblete; dt = doble triplete; t = triplete, tt = triple triplete, q = cuartete, sept = septete; m = multiplete; Me = metilo; Et = etilo; Pr = propilo; Bu = butilo; p.f. = punto de fusión; TR = tiempo de retención, [M+H]⁺ = masa molecular del catión molecular, [M-H]⁻ = masa molecular del anión molecular.

10

Se emplearon los siguientes métodos LC-MS para caracterizar los compuestos:

Método A

MS	Espectrómetro ZQ Mass de Waters (espectrómetro de masas de cuadrúpolo único), método de ionización: electropulverización, polaridad: ionización positiva, capilar (kV) 3.00, cono (V) 30.00, temperatura de fuente (°C) 100, temperatura de desolvatación (°C) 250, flujo del gas del cono (L/Hr) 50, flujo del gas de desolvatación (L/Hr) 400, rango masal: 150 a 1000 Da.			
LC	HP 1100 HPLC de Agilent: desgasificador de solvente, bomba cuaternaria, compartimiento de columna calefaccionado y detector de arreglo de diodos. Columna: Phenomenex Gemini C18, longitud (mm) 30, diámetro interno (mm) 3, tamaño de partícula (µm) 3, temperatura (°C) 60, rango de longitud de onda del DAD (nm): 200 a 500, gradiente del solvente: A = 0,05% v/v ácido fórmico en agua y B = 0,04% v/v ácido fórmico en acetonitrilo/metanol (4:1).			
	Tiempo (min)	A%	B%	Flujo (ml/min)
	0,0	95	5,0	1,7
	2,0	0,0	100	1,7
	2,8	0,0	100	1,7
	2,9	95	5,0	1,7

Método B

MS	Espectrómetro de Masas ZMD de Waters (espectrómetro de masas de cuadrúpolo único), método de ionización: electropulverización, polaridad: ionización positiva, capilar (kV) 3.00, cono (V) 30.00, extractor (V) 3.00, temperatura de la fuente (°C) 150, temperatura de desolvatación (°C) 320, flujo del gas del cono (L/Hr) 50, flujo del gas de desolvatación (L/Hr) 400, rango masal: 150 a 800 Da.			
LC	Alliance 2795 LC HPLC de Waters: bomba cuaternaria, compartimiento de columna calefaccionada y detector con arreglo de diodos. Columna: Waters Atlantis dc18, longitud (mm) 20, diámetro interno (mm) 3, tamaño de partícula (µm) 3, temperatura (°C) 40, rango de longitud de onda del DAD (nm): 200 a 500, gradiente del solvente: A = 0,1% v/v ácido fórmico en agua y B = 0,1% v/v ácido fórmico en acetonitrilo.			
	Tiempo (min)	A%	B%	Flujo (ml/min)
	0,0	80	20	1,7
	5,0	0,0	100	1,7
	5,6	0,0	100	1,7
	6,0	80	20	1,7

Método C

MS	Espectrómetro ZQ Mass de Waters (espectrómetro de masas de cuadrúpolo único), método de ionización: electropulverización, polaridad: ionización positiva, capilar (kV) 3.00, cono (V) 30.00, extractor (V) 3.00, temperatura de la fuente (°C) 100, temperatura de desolvatación (°C) 200, flujo del gas del cono (L/Hr) 200, flujo del gas de desolvatación (L/Hr) 250, rango masal: 150 a 800 Da.			
LC	1100er Series HPLC de Agilent: bomba cuaternaria, compartimiento de columna calefaccionada y detector con arreglo de diodos. Columna: Waters Atlantis dc18, longitud (mm) 20, diámetro interno (mm) 3, tamaño de partícula (µm) 3, temperatura (°C) 40, rango de longitud de onda del DAD (nm): 200 a 500, gradiente del solvente: A = 0.1% v/v ácido fórmico en agua y B = 0,1% v/v ácido fórmico en acetonitrilo.			
	Tiempo (min)	A%	B%	Flujo (ml/min)
	0,0	90	10	1,7
	5,5	0,0	100	1,7

	5,8	0,0	100	1,7
	5,9	90	10	1,7

Método D

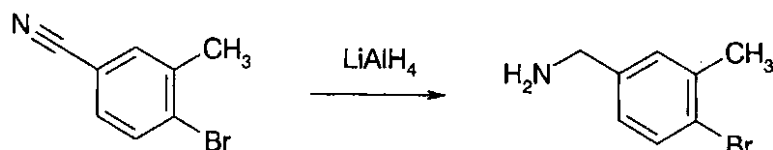
MS	Espectrómetro de Masas ZMD de Waters (espectrómetro de masas de cuadrúpolo único), método de ionización: electropulverización, polaridad: ionización positiva, capilar (kV) 3.00, cono (V) 30.00, extractor (V) 3.00, temperatura de la fuente (°C) 150, temperatura de desolvatación (°C) 320, flujo del gas del cono (L/Hr) 50, flujo del gas de desolvatación (L/Hr) 400, rango masal: 150 a 800 Da.			
LC	Alliance 2795 LC HPLC de Waters: bomba cuaternaria, compartimiento de columna calefaccionada y detector con arreglo de diodos. Columna: Waters Atlantis dc18, longitud (mm) 20, diámetro interno (mm) 3, tamaño de partícula (µm) 3, temperatura (°C) 40, rango de longitud de onda del DAD (nm): 200 a 500, gradiente del solvente: A = 0,1% v/v ácido fórmico en agua y B = 0,1% v/v ácido fórmico en acetonitrilo.			
	Tiempo (min)	A%	B%	Flujo (ml/min)
	0,0	80	20	1,7
	2,5	0,0	100	1,7
	2,8	0,0	100	1,7
	2,9	80	20	1,7

Método E

MS	Espectrómetro de Masas ZQ Mass Spectrometer de Waters (espectrómetro de masas de cuadrúpolo único), método de ionización: electropulverización, polaridad: ionización positiva, capilar (kV) 3.00, cono (V) 30.00, extractor (V) 3.00, temperatura de la fuente (°C) 100, temperatura de desolvatación (°C) 200, flujo del gas del cono (L/Hr) 200, flujo del gas de desolvatación (L/Hr) 250, rango masal: 150 a 800 Da.			
LC	1100er Series HPLC de Agilent: bomba cuaternaria, compartimiento de columna calefaccionada y detector con arreglo de diodos. Columna: Waters Atlantis dc18, longitud (mm) 20, diámetro interno (mm) 3, tamaño de partícula (µm) 3, temperatura (°C) 40, rango de longitud de onda del DAD (nm): 200 a 500, gradiente del solvente: A = 0,1% v/v ácido fórmico en agua y B = 0,1% v/v ácido fórmico en acetonitrilo.			

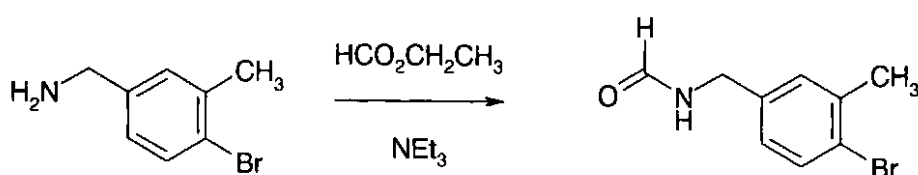
Tiempo (min)	A%	B%	Flujo (ml/min)
0,0	80	20	1,7
2,5	0,0	100	1,7
2,8	0,0	100	1,7
2,9	80	20	1,7

Ejemplo 11: Preparación de 4-bromo-3-metil-bencilamina



A una solución de 4-bromo-3-metil-benzonitrilo (disponible en el mercado) (15 g)
 5 en éter dietílico (150 ml) bajo una atmósfera de argón se le agregó una solución de hidruro de litio y aluminio en éter dietílico (1M) (150 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a 40°C durante 2 horas. Luego, la mezcla de reacción se enfrió hasta 0°C y se templó mediante la adición sucesiva de agua (10,5 ml), hidróxido de sodio acuoso (20% p/p) (7,5 ml) y agua (37,5 ml). Las fases se separaron. La fase orgánica se filtró a través de
 10 un tapón de gel de sílice y el líquido filtrado se concentró para proporcionar 4-bromo-3-metil-bencilamina (15,11 g) en forma de aceite amarillo. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,47 (d, 1H), 7,19 (s, 1H), 6,98 (d, 1H), 3,80 (s, 2H), 2,39 (s, 3H) ppm.

Ejemplo 12: Preparación de N-(4-bromo-3-metil-bencil)-formamida

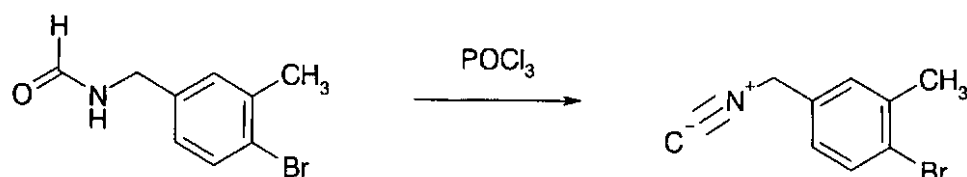


15

A una solución de 4-bromo-3-metil-bencilamina (15,11 g) (Ejemplo 11) en formiato de etilo (150 ml) se le agregó trietilamina (1,5 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 16 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se trituró con éter diisopropílico/heptano (1:1) (100 ml) para proporcionar N-(4-bromo-3-

metil-bencil)-formamida (14,04 g) en forma de un sólido blanco. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 8,28 (s, 1H), 7,49 (m, 1H), 7,16 (s, 1H), 6,97 (m, 1H), 5,85 (s, 1H), 4,42 (m, 2H), 2,39 (s, 3H) ppm.

Ejemplo I3: Preparación de 1-bromo-4-isocianometil-2-metil-benceno

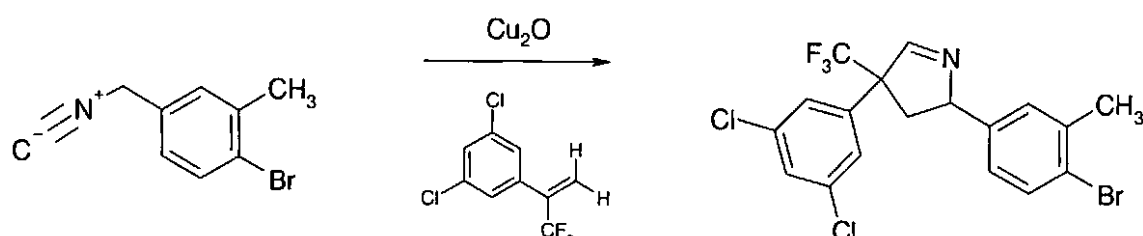


5

A una solución de *N*-(4-bromo-3-metil-bencil)-formamida (4,3 g) (Ejemplo I2) en diclorometano (70 ml) se le agregó una solución de oxiclورو de fósforo (2,8 g) en diclorometano (15 ml) a 0-5°C. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se vertió sobre una mezcla de hielo y agua (400 ml), y se agregaron hidrógeno carbonato sódico (saturado) (100 ml) y acetato de etilo (250 ml). Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato sódico y se concentró para proporcionar 1-bromo-4-isocianometil-2-metil-benceno (4,52 g) en forma de un aceite marrón. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,54 (m, 1H), 7,22 (s, 1H), 7,03 (m, 1H), 4,57 (s, 2H), 2,42 (s, 3H) ppm.

15

Ejemplo I4: Preparación de 2-(4-bromo-3-metil-fenil)-4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-3,4-dihidro-2H-pirrol



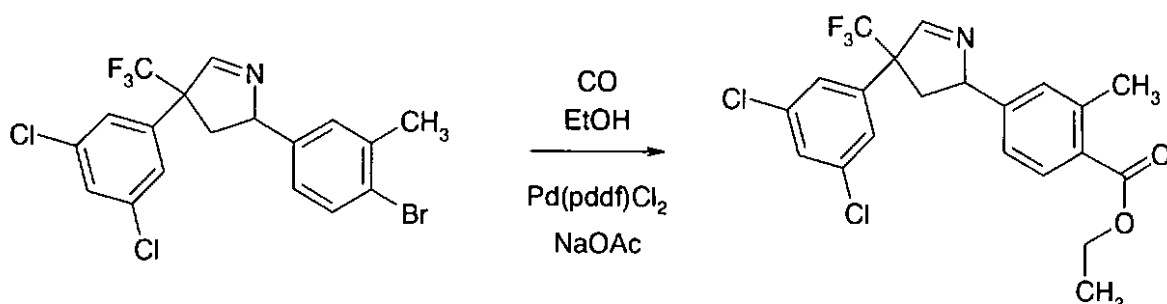
Una mezcla de 1,3-dicloro-5-(1-trifluormetil-vinil)-benceno (8,03 g) (preparada según lo descrito en EP 1.731.512), 1-bromo-4-isocianometil-2-metil-benceno (Ejemplo I3) (4,16 g) y óxido de cobre (I) (0,13 g) en tolueno (50 ml) se agitó a 110°C durante 16 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel

20

de sílice (eluyente: acetato de etilo/heptano) para proporcionar 2-(4-bromo-3-metil-fenil)-4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-3,4-dihidro-2H-pirrol (2,39 g). ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,39–6,86 (m, 7H), 5,39–4,98 (m, 1H), 3,24–2,77 (m, 1H), 2,35 (m, 3H), 2,32–2,09 (m, 1H) ppm.

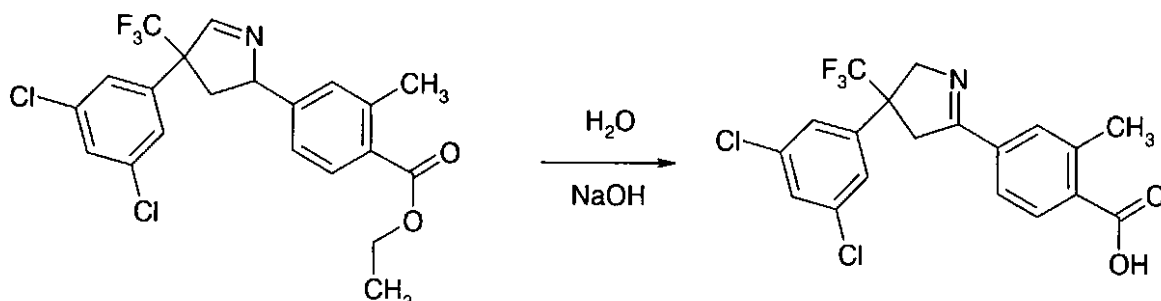
5

Ejemplo 15: Preparación de éster etílico del ácido 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-3,4-dihidro-2H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico



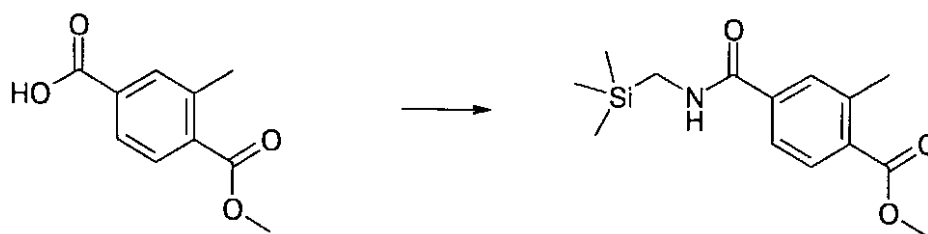
A una solución de 2-(4-bromo-3-metil-fenil)-4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-3,4-dihidro-2H-pirrol (Ejemplo 14) (7,0 g) en una mezcla de etanol (60 ml) y dimetilformamida (20 ml), se le agregó aducto de dicloro 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno paladio(II) diclorometano ("Pd(dppf)Cl₂") (0,8 g) y acetato de sodio (1,4 g) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó en un reactor de presión en una atmósfera de monóxido de carbono (600 kPa (6 bar)) a 85°C durante 16 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, el etanol se evaporó y se agregaron hidrógeno carbonato sódico acuoso (saturado) (200 ml) y acetato de etilo (250 ml). Las fases se separaron y la fase orgánica se secó sobre sulfato sódico y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: gradiente de 0–4% v/v metanol en diclorometano) para proporcionar éster etílico del ácido 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-3,4-dihidro-2H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico (2,8 g). ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): 8,04–7,06 (m, 7H), 5,46–5,06 (m, 1H), 4,35 (m, 2H), 3,27–3,79 (m, 1H), 2,59 (m, 3H), 2,38–2,10 (m, 1H), 1,39 (m, 3H) ppm.

Ejemplo 16: Preparación de ácido 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico



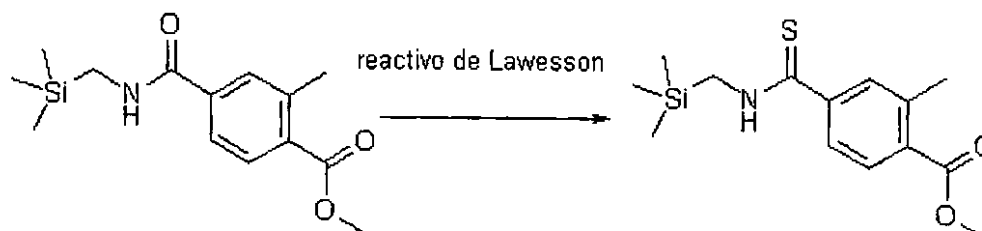
A una solución de éster etílico del ácido 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-3,4-dihidro-2H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico (Ejemplo 15) (2,8 g) en etanol (40 ml) se le agregó una solución de hidróxido de sodio (0,51 g) en agua (15 ml). La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 1 hora. Después de enfriamiento hasta temperatura ambiente, se agregó ácido clorhídrico acuoso (1M) (20 ml), agua (150 ml) y acetato de etilo (200 ml). Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron. El residuo se recrystalizó a partir de éter diisopropílico para proporcionar ácido 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico (2,02 g) en forma de un sólido blanco. ¹H-RMN (d₆-DMSO, 400 MHz): 13,07 (s, 1H), 7,91–7,58 (m, 6H), 4,85 (d, 1H), 4,44 (d, 1H), 3,92–3,35 (m, 2H), 2,58 (s, 3H) ppm.

15 Ejemplo 17: Preparación de éster metílico del ácido 2-metil-N-trimetilsilanilmetil-tereftalámico



A una solución de 1-metiléster del ácido 2-metil-tereftálico (preparación ver WO 2000/021920) (1,43 g) en diclorometano (10 ml) se le agregó clorhidrato de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (1,84 g), N,N-dimetilaminopiridina (0,41 g) y trimetilsililmetilamina (1 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/heptanos 1:3) para proporcionar éster metílico del ácido 2-metil-N-trimetilsilanilmetil-tereftalámico (1,85 g). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,72 (d, 1H), 7,45 (s, 1H), 7,40 (d, 1H), 5,85 (s, 1H), 3,78 (s, 3H), 2,84 (d, 2H), 2,49 (s, 3H), 0,00 (s, 9H) ppm. éster terc-butílico del ácido 2-metil-N-trimetilsilanilmetil-tereftalámico se obtuvo empleando un procedimiento similar. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,82 (d, 1H), 7,48 (s, 1H), 7,39 (d, 1H), 5,70 (s, 1H), 2,82 (d, 2H), 2,48 (s, 3H), 1,48 (s, 9H), 0,00 (s, 9H) ppm.

Ejemplo 18: Preparación de éster metílico del ácido 2-metil-4-(trimetilsilanilmetil-tiocarbamoil)-benzoico



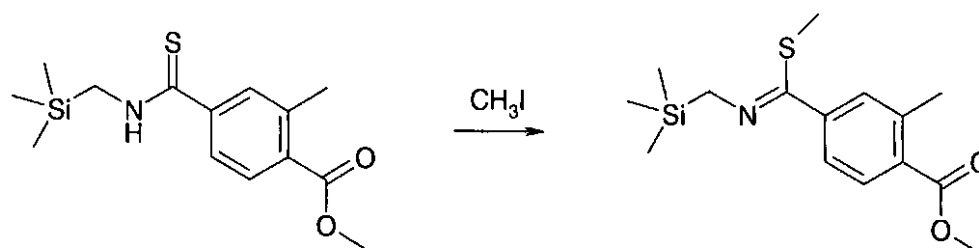
15

A una solución de éster metílico del ácido 2-metil-N-trimetilsilanilmetil-tereftalámico (Ejemplo 17) (1,83 g) en tolueno (50 ml) se agregó 2,4-disulfuro de 2,4-bis(4-metoxifenil)-1,3,2,4-ditiadifosfetano (reactivo de Lawesson) (2,65 g). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos y luego a 110°C durante 1,5 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/heptanos 1:5) para proporcionar éster metílico del ácido 2-metil-4-(trimetilsilanilmetil-tiocarbamoil)-benzoico (1,85 g). $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,75–7,20 (m, 3H), 3,70 (s, 3H), 3,35 (m, 2H), 2,45 (s, 3H), 0,00 (s, 9H) ppm.

Se obtuvo el éster terc-butílico del ácido 2-metil-4-(trimetilsilanilmetil-tiocarbamoil)-benzoico utilizando un procedimiento similar. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,62 (d, 1H), 7,40 (s, br, 1H), 7,35 (s, 1H), 7,25 (d, 1H), 3,35 (d, 2H), 2,40 (s, 3H), 1,40 (s, 9H), 0,00 (s, 9H) ppm.

5

Ejemplo 19: Preparación de éster metílico del ácido 2-metil-4-(metilsulfanil-trimetilsilanilmetilimino)-metil-benzoico

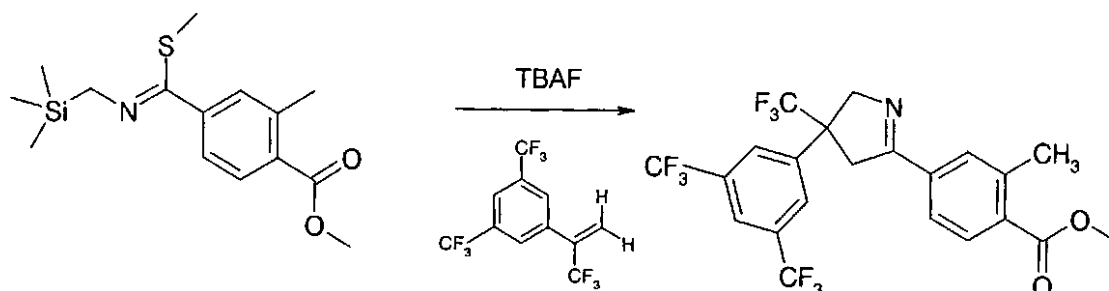


A una solución de éster metílico del ácido 2-metil-4-(trimetilsilanilmetil-tiocarbamoil)-benzoico (Ejemplo 18) (200 mg) en acetonitrilo (4 ml) se agregó carbonato de potasio (140 mg) y yoduro de metilo (120 mg). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas. Se agregó agua y acetato de etilo a la mezcla de reacción. Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con salmuera, se secaron sobre sulfato de sodio y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/heptanos 1:5) para proporcionar éster metílico del ácido 2-metil-4-(metilsulfanil-trimetilsilanilmetilimino)-metil-benzoico (124 mg). ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,82–7,20 (m, 3H), 3,80 (s, 3H), 3,50 (m, 2H), 2,50 (s, 3H), 1,92 (s, 3H), 0,00 (s, 9H) ppm.

Se obtuvo éster terc-butílico del ácido 2-metil-4-(metilsulfanil-[(E)-trimetilsilanilmetilimino]-metil)-benzoico utilizando un procedimiento similar. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,62 (d, 1H), 7,23–7,20 (m, 2H), 3,03 (m, 2H), 2,48 (s, 3H), 1,95 (s, 3H), 1,45 (s, 9H), 0,00 (s, 9H) ppm.

20

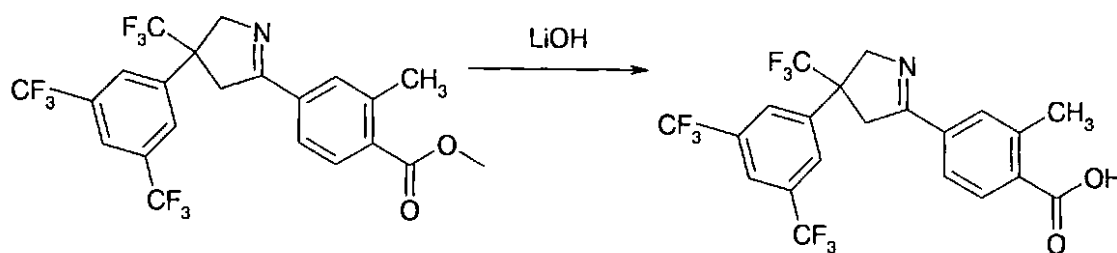
Ejemplo 110: Preparación de éster metílico del ácido 4-[4-(3,5-Bis-trifluormetil-fenil)-4-trifluormetil-3,4-dihidro-2H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico



A una solución de éster metílico del ácido 2-metil-4-(metilsulfanil-trimetilsilanilmetilimino)-metil)-benzoico (Ejemplo 19) (135 mg) y 1,3-bis-trifluormetil-5-(1-trifluormetil-vinil)-benceno (ver WO 2007125984) (179 mg) en THF (5 ml) se le agregó a 5°C fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) (0,11 ml, 1M en THF). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. La mezcla de reacción se filtró sobre sílice y se concentró. El residuo se purificó mediante HPLC preparativa para proporcionar el éster metílico del ácido 4-[4-(3,5-bis-trifluormetil-fenil)-4-trifluormetil-3,4-dihidro-2H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico (124 mg). ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 8,60–7,70 (m, 6H), 5,03 (d, 1H), 4,52 (d, 1H), 3,98–3,90 (m, 4H), 3,55–3,40 (m, 1H), 2,68 (s, 3H) ppm.

Se obtuvo éster metílico del ácido 2-metil-4-[4-(3,4,5-tricloro-fenil)-4-trifluormetil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-benzoico utilizando un procedimiento similar. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 8,0–7,42 (m, 5H), 4,90 (d, 1H), 4,45 (d, 1H), 3,93 (s, 3H), 3,80 (d, 1H), 3,45 (d, 1H), 2,65 (s, 3H) ppm.

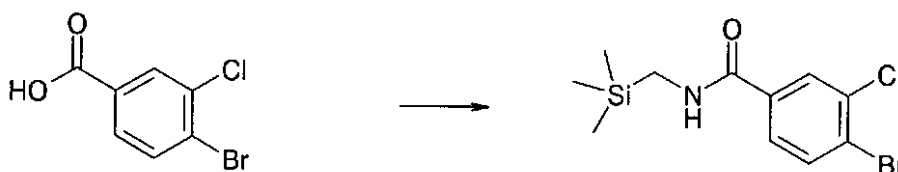
Ejemplo 111: Preparación de ácido 4-[4-(3,5-Bis-trifluormetil-fenil)-4-trifluormetil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico



A una solución de éster metílico del ácido 2-metil-4-(metilsulfanil-trimetilsilanilmetilimino)-metil-benzoico (Ejemplo I10) (115 mg) en THF (4 ml) y agua (2 ml) se le agregó monohidrato de hidróxido de litio (24 mg). La mezcla de reacción se agitó a 50°C durante 16 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se diluyó con agua, se acidificó mediante la adición de ácido clorhídrico acuoso (1M) y se extrajo dos veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron para proporcionar el ácido 4-[4-(3,5-Bis-trifluorometil-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico (109 mg). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,15–7,72 (m, 6H), 5,05 (d, 1H), 4,55 (d, 1H), 3,95 (d, 1H), 3,55 (d, 1H), 2,70 (s, 3H) ppm.

Se obtuvo ácido 2-metil-4-[4-(3,4,5-tricloro-fenil)-4-trifluorometil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-benzoico utilizando un procedimiento similar. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,95–7,55 (m, 5H), 4,76 (d, 1H), 4,30 (d, 1H), 3,65 (d, 1H), 3,30 (d, 1H), 2,55 (s, 3H) ppm.

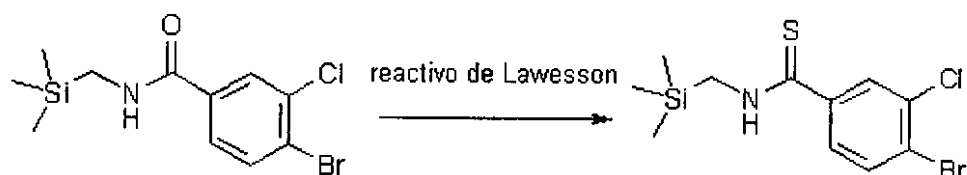
15 Ejemplo I12: Preparación de 4-Bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetil-benzamida



A una solución de ácido 4-bromo-3-cloro-benzoico (disponible en el mercado) (5,0 g) en diclorometano (30 ml) se agregó clorhidrato de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (5,29 g), N,N-dimetilaminopiridina (1,19 g) y trimetilsililmetilamina (2,85 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Se agregó agua y diclorometano a la mezcla de reacción. Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con salmuera, se secó sobre sulfato sódico y se filtró a través de gel de sílice. La mezcla de reacción se concentró para proporcionar 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetil-benzamida

(4,87 g). ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,68 (d, 1H), 7,55 (s, 1H), 7,33 (d, 1H), 5,85 (s, 1H), 2,84 (d, 2H), 0,00 (s, 9H) ppm.

Ejemplo 113: Preparación de 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetiltiobenzamida



5

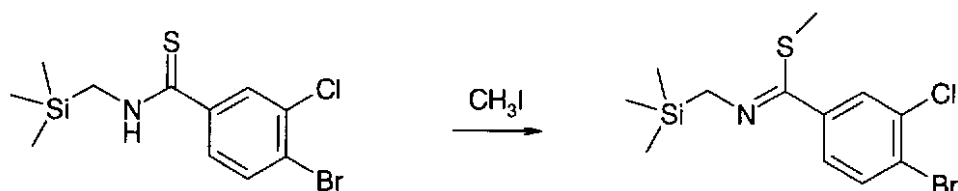
A una solución de 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetil-benzamida (Ejemplo 112) (4,6 g) en tolueno (150 ml) se le agregó 2,4-disulfuro de 2,4-bis(4-metoxifenil)-1,3,2,4-ditiadifosfetano (reactivo de Lawesson) (5,8 g). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos y luego a 110°C durante 1,5 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/heptanos 1:5) para proporcionar 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetiltiobenzamida

10

(4,64 g). ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,60 (d, 1H), 7,45 (s, 1H), 7,30 (s, 1H), 7,25 (d, 1H), 3,33 (d, 2H), 0,00 (s, 9H) ppm.

15

Ejemplo 114: Preparación de éster metílico del ácido 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetil-tiobenzimidico

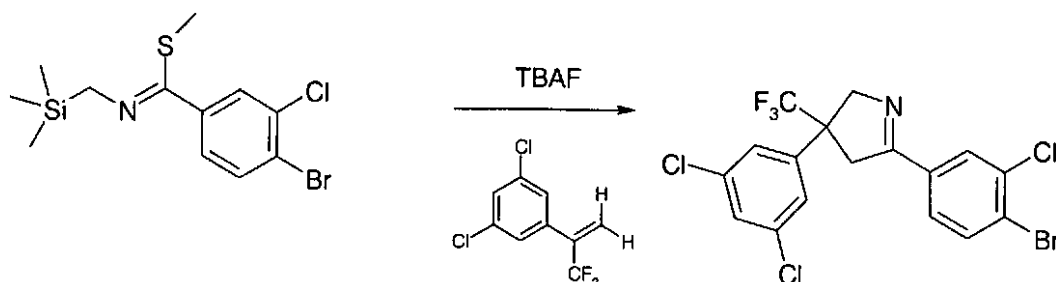


A una solución de 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetiltiobenzamida (Ejemplo 113) (4,43 g) en butanona (80 ml) se agregó carbonato potásico (2,73 g) y yoduro de metilo (1,02 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de

20

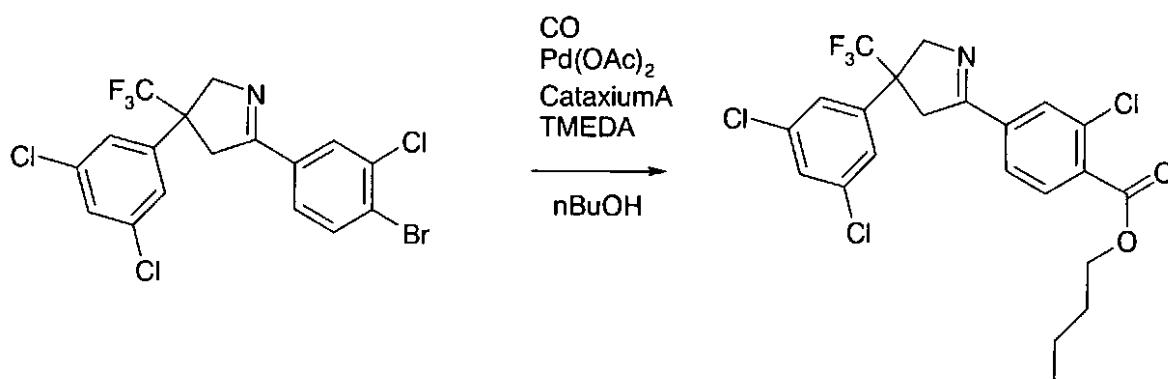
sílice (eluyente: acetato de etilo/heptanos 1:5) para proporcionar éster metílico del ácido 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetil-tiobenzimidico (2,56 g). ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,55–7,15 (m, 3H), 3,55 (s, 2H), 1,98 (s, 3H), 0,00 (s, 9H) ppm.

5 Ejemplo 115: Preparación de 5-(4-Bromo-3-cloro-fenil)-3-(3,5-dicloro-fenil)-3-metil-3,4-dihidro-2H-pirrol



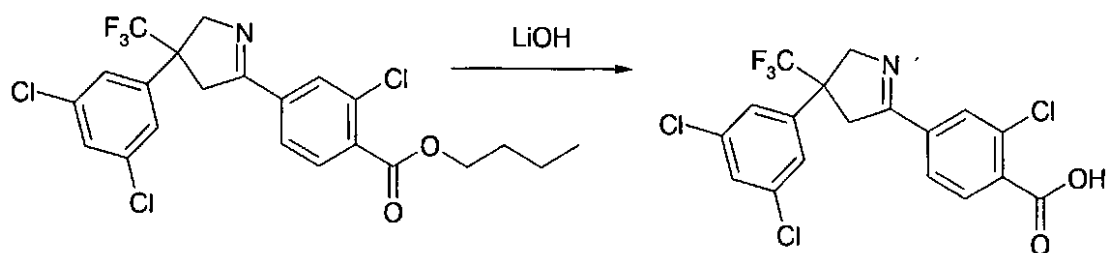
A una solución de éster metílico del ácido 4-bromo-3-cloro-N-trimetilsilanilmetil-tiobenzimidico (Ejemplo 114) (1,83 g) y 1,3-dicloro-5-(1-trifluormetil-vinil)-benceno (ver WO
 10 2007125984) (1,38 g) en THF (25 ml) se agregó a -5°C fluoruro de tetrabutilamonio trihidrato (TBAF) (0,41 g) disuelto en THF (15 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se concentró y el residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/heptanos 1:6) para proporcionar 5-(4-bromo-3-cloro-fenil)-3-(3,5-dicloro-fenil)-3-metil-3,4-dihidro-2H-pirrol
 15 (2,50 g). ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,95–7,25 (m, 6H), 4,88 (d, 1H), 4,42 (d, 1H), 3,75 (d, 1H), 3,40 (d, 1H) ppm.

Ejemplo I16: Preparación de éster butílico del ácido 2-cloro-4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-benzoico



- Se disolvieron Cataxium A (68 mg) y acetato de paladio (13 mg) en butanol (30 ml) bajo una atmósfera de argón. Se agregaron tetrametilendiamina (0,29 ml) y 5-(4-bromo-3-cloro-fenil)-3-(3,5-dicloro-fenil)-3-metil-3,4-dihidro-2H-pirrol (1,11 g) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó en un reactor de presión en una atmósfera de monóxido de carbono (600 kPa (6 bar)) a 115°C durante 16 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, se filtró y se agregó acetato de etilo (250 ml). La mezcla se lavó con agua (50 ml), salmuera (50 ml), se secó sobre sulfato sódico anhidro, se filtró sobre una pequeña capa de sílice y se concentró. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/heptanos 1:4) para proporcionar éster butílico del ácido 2-cloro-4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-benzoico (0,49 g). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,95–7,25 (m, 6H), 4,92 (d, 1H), 4,45 (d, 1H), 4,37 (t, 2H), 3,78 (d, 1H), 3,45 (d, 1H), 1,75 (m, 2H), 1,50 (m, 2H), 0,95 (t, 3H) ppm.

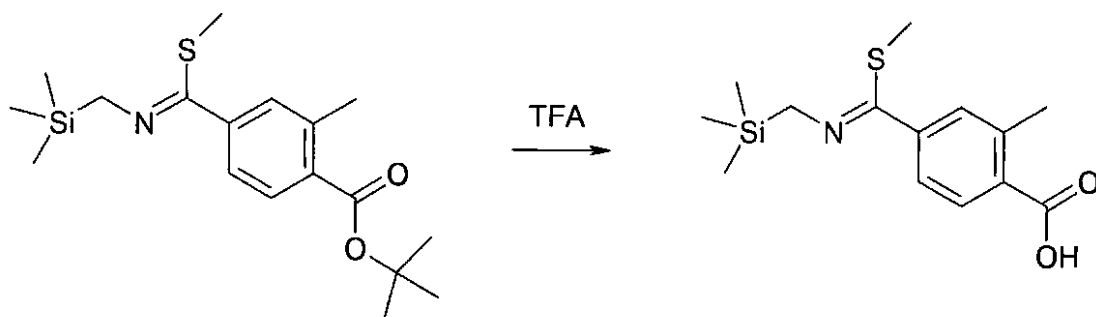
Ejemplo I17: Preparación de ácido 2-Cloro-4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-metil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-benzoico



5 A una solución de éster butílico del ácido 2-cloro-4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-benzoico (Ejemplo I16) (0,48 g) en THF (16 ml) y agua (8 ml) se agregó hidróxido de litio monohidratado (103 mg). La mezcla de reacción se agitó a 50 °C durante 20 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se diluyó con agua, se acidificó mediante la adición de ácido clorhídrico acuoso (1M) y se
10 extrajo dos veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron para proporcionar ácido 2-cloro-4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-benzoico (459 mg).
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 8,15–7,40 (m, 6H), 4,95 (d, 1H), 4,30 (d, 1H), 3,85 (d, 1H), 3,35 (d, 1H) ppm.

15

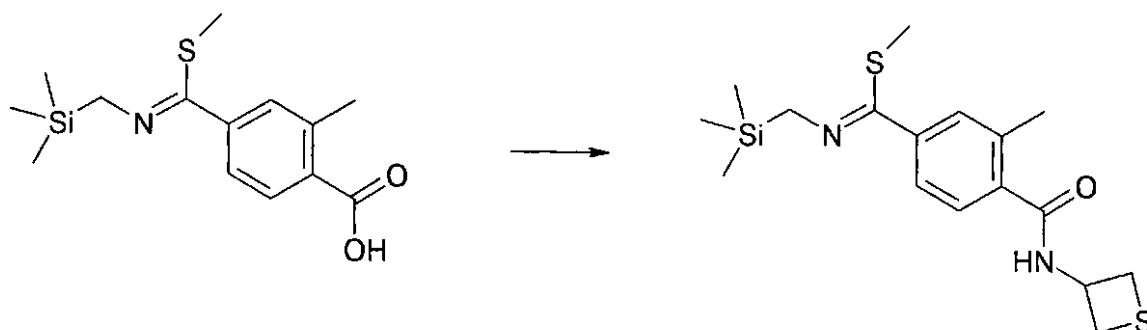
Ejemplo I18: Preparación de ácido 2-Metil-4-{metilsulfanil-[(Z)-trimetilsilanil metilimino]metil}-benzoico



A una solución de éster terc-butílico del ácido 2-metil-4-{metilsulfanil-[(E)-trimetilsilanilmetilimino]-metil}-benzoico (ver Ejemplo I9) (118 mg) en diclorometano (15 ml) se le agregó ácido trifluoracético (0,22 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas. Se agregó más ácido trifluoracético (0,11 ml) y la mezcla se agitó durante otras 3 horas a temperatura ambiente. Se agregó agua y la mezcla se extrajo dos veces con diclorometano. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron para proporcionar el ácido 2-metil-4-{metilsulfanil-[(Z)-trimetilsilanil metilimino]metil}-benzoico el cual se utilizó sin más purificación en el paso subsiguiente.

10 LC-MS (Método A): TR (min): 1,32; $[M+H]^+$: 296

Ejemplo I19: Preparación de éster metílico del ácido 3-metil-4-(tietan-3-ilcarbamoil)-N-trimetilsilanilmetil-tiobenzimidico



15 A una solución de ácido 2-metil-4-{metilsulfanil-[(Z)-trimetilsilanil metilimino]metil}-benzoico (Ejemplo I18) (107 mg) en diclorometano (6 ml) se le agregó tietan-3-ilamina (88 mg), base de Hünigs (0,248 ml) y tetrafluorborato de 2-bromo-1-etil-piridinio (169 mg). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Se agregó agua y la mezcla se extrajo dos veces con diclorometano. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/heptanos 1:3) para proporcionar éster metílico del ácido 3-metil-4-(tietan-3-

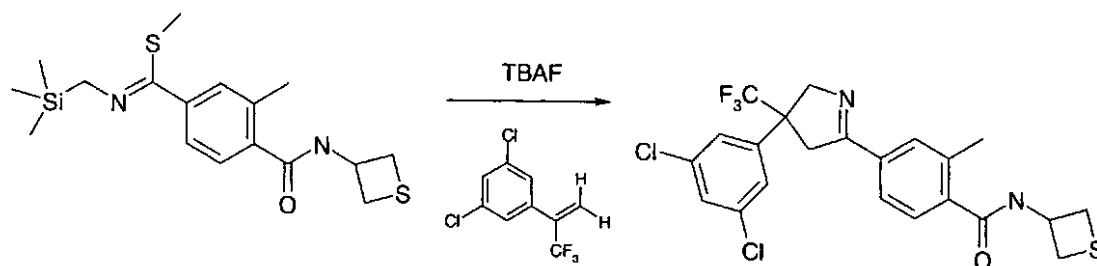
20

ilcarbamoil)-N-trimetilsilanilmetil-tiobenzimidico (16 mg). ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,40–7,20 (m, 3H), 6,20 (d, 1H); 5,30 (m, 1H), 3,55 (s, 2H), 3,35 (m, 2H), 3,25 (m, 2H), 2,35 (s, 3H), 1,95 (s, 3H), 0,00 (s, 9H) ppm.

LC-MS (Método A): TR (min): 1,33; $[\text{M}+\text{H}]^+$:367

5

Ejemplo 120: Preparación de 4-[4-(3,5-Dicloro-fenil)-4-trifluormetil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida

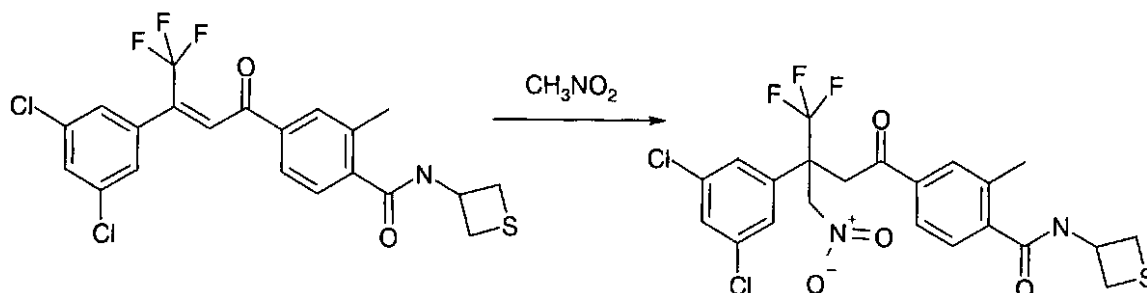


10 A una solución de éster metílico del ácido 3-metil-4-(tietan-3-ilcarbamoil)-N-trimetilsilanilmetil-tiobenzimidico (Ejemplo 119) (16 mg) y 1,3-dicloro-5-(1-trifluormetil-vinil)-benceno (ver WO 2007/125984) (12 mg) en THF (2 ml) se le agregó a -5°C fluoruro de tetrabutilamonio trihidrato (TBAF) (0,41 g) disuelto en THF (1,5 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. Se agregó agua y la mezcla se extrajo dos

15 veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron. El residuo se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (eluyente: acetato de etilo/heptanos 1:2) para proporcionar 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida (20 mg). ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): 7,75–7,25 (m, 6H), 6,30 (s, 1H), 5,45 (m,

20 1H), 4,90 (d, 1H), 4,45 (d, 1H), 3,82 (d, 1H), 3,55–3,38 (m, 5H), 2,48 (s, 3H) ppm.

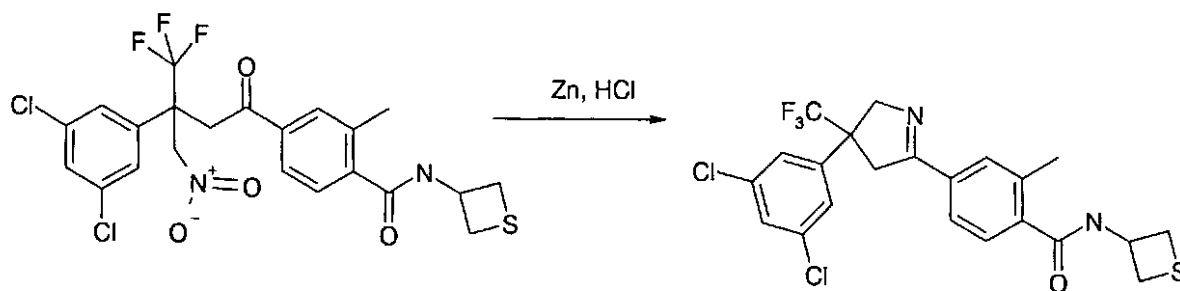
Ejemplo 121: Preparación de 4-[3-(3,5-Dicloro-fenil)-4,4,4-trifluor-3-nitrometil-butiril]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida



5 A una solución de 4-[(Z)-3-(3,5-dicloro-fenil)-4,4,4-trifluor-but-2-enoil]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida (preparación general descrita en WO 2009/080250) (100 mg) en DMF (1 ml) se agregó nitrometano (0,011 ml) e hidróxido sódico 1M (0,211 ml) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora. Se agregó agua y la mezcla se extrajo dos veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas
10 se levaron con salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron. El residuo se purificó mediante HPLC prep. para proporcionar 4-[3-(3,5-dicloro-fenil)-4,4,4-trifluor-3-nitrometil-butiril]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida (78 mg). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,85–7,20 (m, 6H), 6,25 (d, 1H), 5,62 (d, 1H), 5,45 (m, 2H), 4,15 (d, 1H), 4,00 (d, 1H), 3,58–3,38 (m, 4H), 2,55 (s, 3H) ppm.

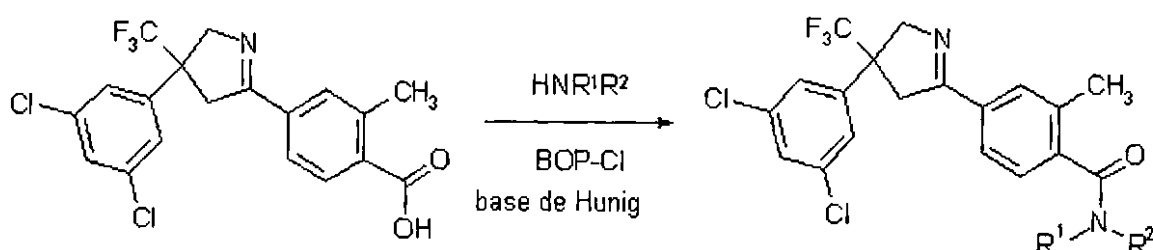
15

Ejemplo 122: Preparación de 4-[4-(3,5-Dicloro-fenil)-4-trifluormetil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida



A una solución de 4-[3-(3,5-dicloro-fenil)-4,4,4-trifluor-3-nitrometil-butiril]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida (Ejemplo I21) (78 mg) en DMF (1,5 ml) se agregó zinc en polvo (48 mg) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calentó a 80°C y se agregó por goteo ácido clorhídrico concentrado (0,3 ml). La mezcla de reacción se agitó a 80°C durante 4 horas. Se agregó agua y la mezcla se extrajo dos veces con acetato de etilo. Las fases orgánicas combinadas se levaron con salmuera, se secaron sobre sulfato sódico y se concentraron. El residuo se purificó mediante HPLC prep. para proporcionar 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-N-tietan-3-il-benzamida (12 mg). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): 7,75–7,25 (m, 6H), 6,35 (s, 1H), 5,45 (m, 1H), 4,90 (d, 1H), 4,45 (d, 1H), 3,82 (d, 1H), 3,55–3,38 (m, 5H), 2,48 (s, 3H) ppm.

Ejemplo P1: Método para preparar los compuestos de la invención a partir de un ácido carboxílico



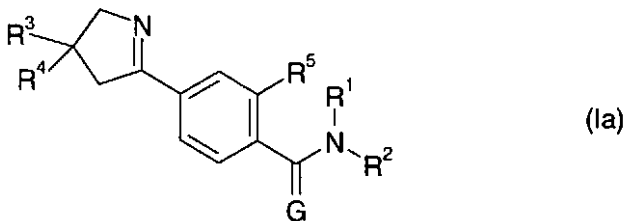
15

A una solución del ácido carboxílico apropiado (30 µmol), por ejemplo ácido 4-[4-(3,5-dicloro-fenil)-4-trifluormetil-4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il]-2-metil-benzoico (Ejemplo I6) en el caso del Compuesto No. A1 de la Tabla A, en dimetilacetamida (0,4 ml) se agregó sucesivamente una solución de un amina de fórmula HNR¹R² (36 µmol), por ejemplo 1,1-dioxo-tietan-3-ilamina (preparación descrita en, por ejemplo, WO 2007/080131) en el caso del Compuesto No. A1 de la Tabla A, en dimetilacetamida (0,145 ml), diisopropiletilamina (Base de Hunig) (0,02 ml, 100 µmol) y una solución de cloruro de bis(2-oxo-3-oxazolidinil)fosfónico ("BOP-Cl") (15,3 mg) en dimetilacetamida (0,2 ml). La mezcla de reacción se agitó a 100°C durante 16 horas. Luego, la mezcla de reacción se diluyó con

acetonitrilo (0,6 ml) y se empleó una muestra para análisis LC-MS. La mezcla remanente se diluyó adicionalmente con acetonitrilo/dimetilformamida (4:1) (0,8 ml) y se purificó por HPLC. Este método se empleó para preparar una cantidad de compuestos (Compuestos Nos. A1 a A4 de la Tabla A) en paralelo. Los compuestos Nos. A5 a A10, B1 a B4 y C1 a C fueron
5 obtenidos utilizando un procedimiento similar.

Tabla A:

La Tabla A proporciona los compuestos de fórmula (Ia) donde G es oxígeno, R³ es trifluormetilo, R⁴ es 3,5-dicloro-fenil-, R⁵ es metilo y R¹ y R² tienen los valores enlistados en
10 la tabla que aparece a continuación.

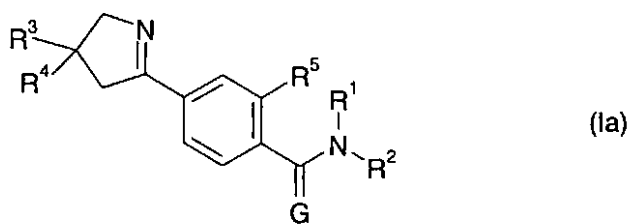


Compuesto No.	R ¹	R ²	TR (min)	[M+H] ⁺	Método LC-MS
A1	H	1,1-dioxo-tietan-3-il-	3,04	519,0	C
A2	H	3-metil-tietan-3-il-	3,59	501,0	C
A3	H	1-oxo-tietan-3-il-	2,82	503,0	C
A4	H	tietan-3-il-	3,40	487,0	C
A5	H	1-oxo-ciclobutan-3-il	1,97	483,0	A
A6	H	ciclobutanona O-metil-oxima -3-il	2,04	512,0	A
A7	H	ciclobutanona O-bencil-oxima -3-il	2,21	588,0	A
A8	H	tietan-2-il-metil-	2,04	501,0	A

Compuesto No.	R ¹	R ²	TR (min)	[M+H] ⁺	Método LC-MS
A9	H	1-oxo-tietan-2-il-metil-	1,87	517,0	A
A10	H	1,1-dioxo-tietan-2-il-metil-	1,90	533	A

Tabla B:

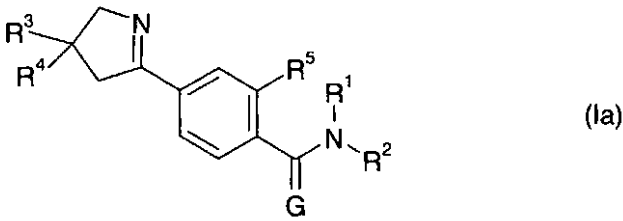
La Tabla B proporciona los compuestos de fórmula (Ia) donde G es oxígeno, R¹ es hidrógeno, R⁵ es metilo, R³ es trifluormetilo y R² y R⁴ tienen los valores enlistados en la tabla que aparece a continuación.



Compuesto No.	R ²	R ⁴	TR (min)	[M+H] ⁺	Método LC-MS
B1	tietan-3-il-	3,5-Bis trifluor metil-fenil-	2,12	555,0	A
B2	1,1-dioxo-tietan-3-il-	3,5-Bis trifluor metil-fenil-	2,00	587,0	A
B3	tietan-3-il-	3,4,5-Tricloro-fenil-	2,16	523,0	A
B4	1,1-dioxo-tietan-3-il-	3,4,5-Tricloro-fenil-	2,03	555,0	A
B5	1-oxo-tietan-3-il-	3,4,5-Tricloro-fenil-	1,94	539,0	A
B6	1-oxo-tietan-3-il-	3,5-Bis trifluor metil-fenil-	1,91	571,0	A

Tabla C:

La Tabla C proporciona los compuestos de fórmula (Ia) donde G es oxígeno, R¹ es hidrógeno, R⁴ es 3,5-dicloro-fenil-, y R², R³ y R⁵ tienen los valores enlistados en la tabla que aparece a continuación.

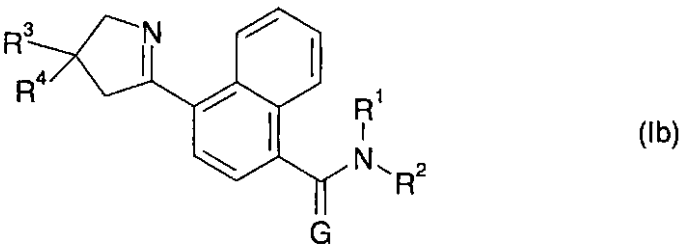


5

Compuesto No.	R ²	R ³	R ⁵	TR (min)	[M+H] ⁺	Método LC-MS
C1	tietan-3-il-	CF ₃ -	Cl-	2,06	509,0	A
C2	1,1-dioxo-tietan-3-il-	CF ₃ -	Cl-	1,97	541,0	A
C3	1-oxo-tietan-3-il-	CF ₃ -	Cl-	1,88	525,0	A

Tabla D:

La Tabla D proporciona los compuestos de fórmula (Ib) donde G es oxígeno, R³ es trifluormetilo, R⁴ es 3,5-dicloro-fenil- y R¹ y R² tienen los valores enlistados en la tabla que aparece a continuación.



10

Compuesto No.	R ¹	R ²	TR (min)	[M+H] ⁺	Método LC-MS
---------------	----------------	----------------	----------	--------------------	--------------

Compuesto No.	R ¹	R ²	TR (min)	[M+H] ⁺	Método LC-MS
D1	H	-tietan-3-il-	2,09	523,0	A
D2	H	1-oxo-tietan-3-il-	1,93	539,0	A
D3	H	1,1-dioxo-tietan-3-il-	1,97	555,0	A

Ejemplos Biológicos

Este Ejemplo ilustra las propiedades insecticidas y acaricidas de los compuestos de fórmula (I). Los ensayos se llevaron a cabo de la siguiente manera:

5

Spodoptera littoralis (gusano de la hoja del algodón egipcio):

Se colocaron discos de hoja de algodón en agar en una placa de microtítulo de 24 pocillos y se pulverizaron con soluciones de ensayo a una proporción de aplicación de 200 ppm. Después del secado, los discos de hojas fueron infestados con 5 larvas L1. Las muestras fueron controladas para determinar la mortalidad, comportamiento de alimentación y regulación del crecimiento 3 días después del tratamiento (DAT, según siglas en inglés).

10

El siguiente compuesto proporcionó por lo menos 80% de control de *Spodoptera littoralis*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3

15

Heliothis virescens (gusano del tabaco):

Se colocaron huevos (0-24 h de edad) en una placa de microtítulo de 24 pocillos en dieta artificial y fueron tratados con soluciones de ensayo en una proporción de aplicación de 200 ppm (concentración en pocillo 18 ppm) por pipeteo. Después de un período de incubación de 4 días, las muestras fueron controladas para determinar la mortalidad de los huevos, mortalidad larvaria y la regulación del crecimiento.

20

El siguiente compuesto proporcionó por lo menos 80% de control de *Heliothis virescens*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

Plutella xylostella (Polilla de las coles):

- 5 Se trató una placa de microtítulo de 24 pocillos (MTP) con dieta artificial con soluciones de ensayo en una proporción de aplicación de 200 ppm (concentración en pocillo 18 ppm) por pipeteo. Después del secado, las MTP's fueron infestadas con larvas L2 (7–12 por pocillo). Después de un período de incubación de 6 días, las muestras fueron controladas para determinar la mortalidad larvaria y la regulación del crecimiento.

- 10 El siguiente compuesto proporcionó por lo menos 80% de control de *Plutella xylostella*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

Diabrotica balteata (gusano de la raíz del maíz):

- Se trató una placa de microtítulo de 24 pocillos (MTP) con dieta artificial con soluciones de ensayo en una proporción de aplicación de 200 ppm (concentración en pocillo 18 ppm) por pipeteo. Después del secado, las MTP's fueron infestadas con larvas L2 (6–10 por pocillo). Después de un período de incubación de 5 días, las muestras fueron controladas para determinar la mortalidad larvaria y la regulación del crecimiento.

El siguiente compuesto proporcionó por lo menos 80% de control de *Diabrotica balteata*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

- 20 *Thrips tabaci* (Trips de la cebolla):

- Se colocaron discos de hojas de girasol en agar en una placa de microtítulo de 24 pocillos y se pulverizaron con soluciones de ensayo en una proporción de aplicación de 200 ppm. Después del secado, los discos de hojas fueron infestados con una población de áfidos de edades mixtas. Después de un período de incubación de 7 días, las muestras fueron controladas para determinar su mortalidad.

Los siguientes compuestos proporcionaron al menos 80% control de *Thrips tabaci*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

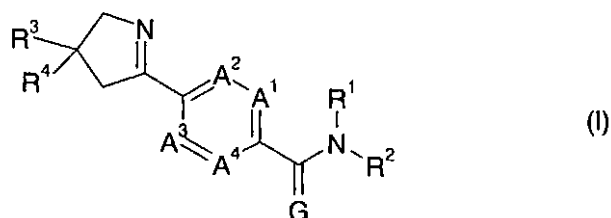
Tetranychus urticae (arañita de dos manchas):

Se pulverizaron discos de hojas de haba en agar en placas de microtítulo de 24 pocillos con soluciones de ensayo en una proporción de aplicación de 200 ppm. Después del secado, los discos de hojas son infestados con poblaciones de ácaros de edades mixtas. 8 días más tarde, los discos son controlados para determinar la mortalidad de los huevos, la mortalidad larvaria y la mortalidad de los adultos.

El siguiente compuesto proporcionó por lo menos 80% de control de *Tetranychus urticae*: A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, B1, B2, B3, B4, B5, B6, C1, C2, C3, D1, D2, D3.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula (I)



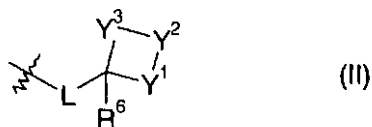
5 donde

A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son independientemente entre sí C-H, C-R⁵ o nitrógeno;

G es oxígeno o azufre;

R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈-, alquilcarbonil C₁-C₈- o alcoxicarbonil C₁-C₈-;

10 R² es un grupo de fórmula (II)



donde

L es un enlace único o alquileo C₁-C₆; y

15 Y¹, Y² e Y³ son independientemente uno del otro CR⁸R⁹, C=O, C=N-OR¹⁰, N-R¹⁰, S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰ o SO=N-R¹⁰, siempre que por lo menos uno de Y¹, Y² o Y³ no sea CR⁸R⁹, C=O o C=N-OR¹⁰;

R³ es haloalquilo C₁-C₈;

R⁴ es arilo o arilo sustituido con uno a cinco R⁷, o heteroarilo o heteroarilo sustituido con uno a cinco R⁷;

20 cada R⁵ es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alquileo C₁-C₈, haloalquileo C₁-C₈, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈,

cicloalquilo C_3-C_{10} , alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 , alquiltio C_1-C_8 , haloalquiltio C_1-C_8 , alquilsulfinil C_1-C_8 , haloalquilsulfinil C_1-C_8 , alquilsulfonil C_1-C_8 o haloalquilsulfonil C_1-C_8 , o

dos R^5 en átomos de carbono adyacentes forman en forma conjunta un puente -
 5 $CH=CH-CH=CH-$;

R^6 es hidrógeno o alquilo C_1-C_8 ;

cada R^7 es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alquenilo C_2-C_8 , haloalquenilo C_2-C_8 , alquinilo C_2-C_8 , haloalquinilo C_2-C_8 , hidroxí, alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 , mercapto, alquiltio C_1-C_8 , haloalquiltio C_1-C_8 , alquilsulfinil C_1-C_8 , haloalquilsulfinil C_1-C_8 , alquilsulfonil C_1-C_8 , haloalquilsulfonil C_1-C_8 , alquilcarbonil C_1-C_8 , alcoxycarbonil C_1-C_8 , arilo o arilo
 10 sustituido con uno a cinco R^{11} , o heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco R^{11} ;

cada R^8 y R^9 es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_8 o
 15 haloalquilo C_1-C_8 ;

cada R^{10} es independientemente hidrógeno, ciano, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alquilcarbonil C_1-C_8 , haloalquilcarbonil C_1-C_8 , alcoxycarbonil C_1-C_8 , haloalcoxycarbonil C_1-C_8 , alquilsulfonil C_1-C_8 , haloalquilsulfonil C_1-C_8 , aril-
 20 alquilenos C_1-C_4 o aril-alquilenos C_1-C_4 donde la porción arilo está sustituida con uno a tres R^{12} , o heteroaril-alquilenos C_1-C_4 o heteroaril-alquilenos C_1-C_4 donde la porción heteroarilo está sustituida con uno a tres R^{12} ;

cada R^{11} y R^{12} es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 , haloalcoxi C_1-C_8 o alcoxycarbonil C_1-C_8 ;

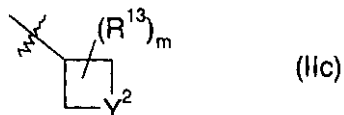
o una sal o *N*-óxido del mismo.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde A^1 es $C-R^5$, A^2 es $C-$
 25 H , A^3 es $C-H$ o nitrógeno y A^4 es $C-H$ o nitrógeno;

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o con la reivindicación 2, donde G es oxígeno.

4. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde R^1 es hidrógeno, metilo, etilo, metilcarbonil- o metoxycarbonil-.

5. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde R^2 es un grupo de fórmula (IIc)



donde

10 R^{13} es alquilo C_1-C_8 ,

m es 0, 1, 2, 3, 4 o 5, e

Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$.

6. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde R^3 es clorodifluormetilo o trifluormetilo.

15 7. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde R^4 es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco R^7 .

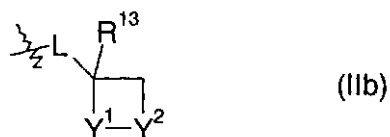
8. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde

A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son independientemente entre sí C-H o C- R^5 ;

G es oxígeno;

20 R^1 es hidrógeno, metilo o etilo;

R^2 es un grupo de fórmula (IIb)



donde

L es un enlace único, metileno, etileno o propileno;

uno de Y^1 e Y^2 es S, SO, SO_2 , $S=N-R^{10}$, $SO=N-R^{10}$ o $C=N-OR^{10}$ y el otro es CH_2 ;

R^3 es clorodifluormetilo o trifluormetilo;

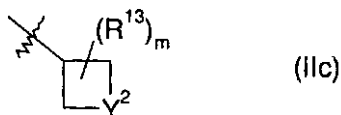
R^4 es 3,5-dibromo-fenil-, 3,5-dicloro-fenil-, 3,5-bis-(trifluormetil)-fenil-, 3,4-dicloro-fenil-, 3,4,5-tricloro-fenil- o 3-trifluormetil-fenil-;

cada R^5 es independientemente bromo, cloro, flúor, metilo, trifluormetilo o vinilo, o dos R^5 en átomos de carbono adyacentes forman en conjunto un puente $-CH=CH-CH=CH-$;

cada R^{10} es independientemente metilo o hidrógeno;

R^{13} es hidrógeno o alquilo C_1-C_8 .

- 10 9. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde
 A^1 , A^2 , A^3 y A^4 son independientemente entre sí C-H o C- R^5 ;
 G es oxígeno;
 R^1 es hidrógeno;
 R^2 es un grupo de fórmula (IIc)



donde

m es 0, 1, 2, 3, 4 o 5, e

Y^2 es S, SO, SO_2 o $C=N-OR^{10}$;

20 R^3 es clorodifluormetilo o trifluormetilo;

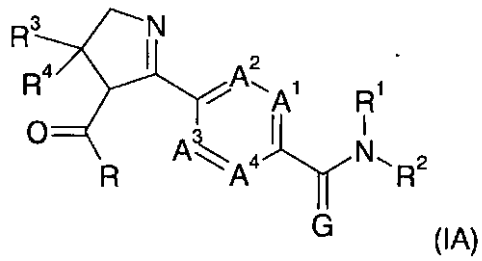
R^4 es 3,5-dibromo-fenil-, 3,5-dicloro-fenil-, 3,5-bis-(trifluormetil)-fenil-, 3,4-dicloro-fenil-, 3,4,5-tricloro-fenil- o 3-trifluormetil-fenil-;

cada R^5 es independientemente bromo, cloro, flúor, metilo, trifluormetilo o vinilo, o dos R^5 en átomos de carbono adyacentes forman en conjunto un puente $-CH=CH-CH=CH-$;

25 cada R^{10} es independientemente metilo o hidrógeno;

R^{13} es metilo.

10. Un compuesto de fórmula (IA)



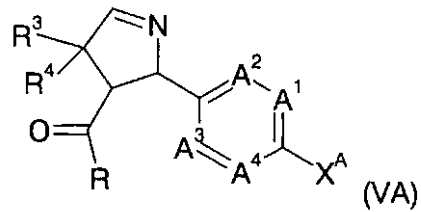
donde

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;

G es oxígeno; y

R es alcoxi C_1-C_6 ; o

un compuesto de fórmula (VA)



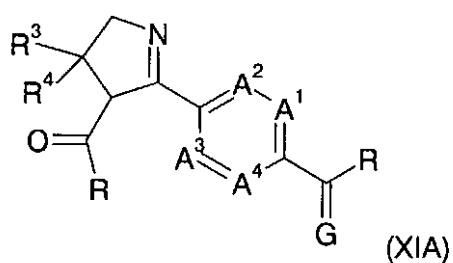
donde

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;

R es alcoxi C_1-C_6 ; y

X^A es un átomo de halógeno; o

un compuesto de fórmula (XIA)



donde

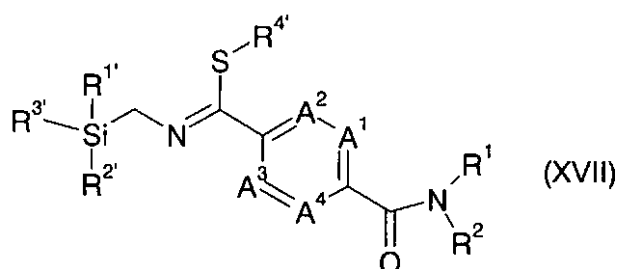
A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;

cada R es independientemente alcoxi C_1-C_6 ;

G es oxígeno; y

X^A es un átomo de halógeno; o

un compuesto de fórmula (XVII)



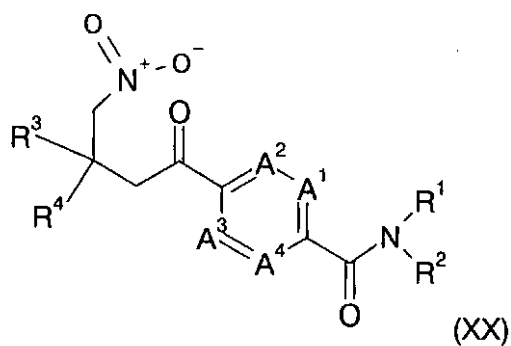
donde

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 y R^2 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;

$R^{1'}$, $R^{2'}$ y $R^{3'}$ son cada uno independientemente alquilo C_1-C_8 , haloalquilo C_1-C_8 , fenilo o fenilo opcionalmente sustituido con uno a cinco grupos seleccionados independientemente entre halógeno y alquilo C_1-C_8 ; y

$R^{4'}$ es alquilo C_1-C_8 o haloalquilo C_1-C_8 ; o

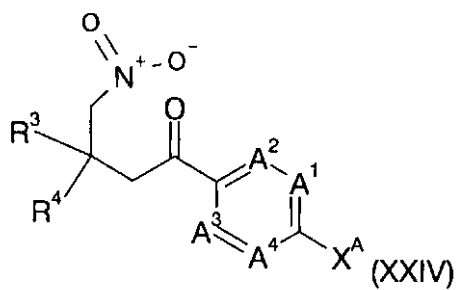
un compuesto de fórmula (XX)



donde

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; o

un compuesto de fórmula (XXIV)

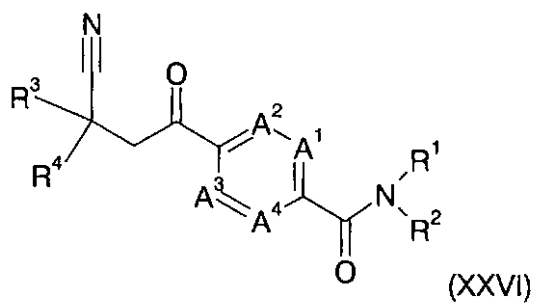


donde

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; y

X^A es un átomo de halógeno; o

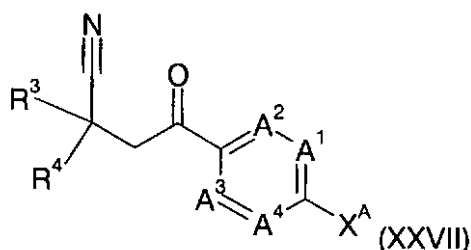
un compuesto de fórmula (XXVI)



donde

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^1 , R^2 , R^3 and R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; o

un compuesto de fórmula (XXVII)



donde

A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 y R^4 son según lo definido para un compuesto de fórmula (I) en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; y

X^A es un átomo de halógeno.

11. Un método para controlar insectos, ácaros, nemátodos o moluscos, el cual comprende aplicar a una peste, a un locus de una peste o a una planta susceptible al ataque por una peste, una cantidad eficaz insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida, de un compuesto de fórmula (I) según lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

12. Una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida que comprende una cantidad eficaz insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de un compuesto de fórmula (I) según lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

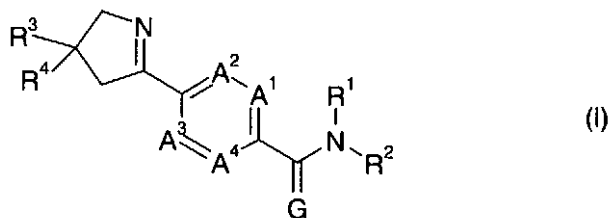
13. Una composición insecticida, acaricida, nematocida o molusquicida de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende un compuesto adicional que tiene actividad biológica.

14. Un método de tratamiento de pestes de insectos dentro de los animales o encima de los mismos, que comprende administrar una cantidad eficaz de un compuesto según lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, o una composición que comprende dicho compuesto, a un animal.

15. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, o una composición que comprende dicho compuesto, para utilizar en el tratamiento de pestes de insectos dentro de los animales o encima de los mismos.

RESUMEN
COMPUESTOS INSECTICIDAS

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



donde A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , G , R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son de acuerdo con lo definido en la reivindicación 1; o una sal o JV-óxido del mismo.

Por añadidura, la presente invención se refiere a procesos y compuestos intermedios para preparar compuestos de fórmula (I), a composiciones insecticidas, acaricidas, nematicidas y molusquicidas que comprenden los compuestos de fórmula (I) y se refiere a métodos para utilizar los compuestos de fórmula (I) para controlar plagas de insectos, ácaros, nemátodos y moluscos.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

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

PATENTE DE INVENCION ____ PCT X MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____

21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

51) Clasificación Internacional :

71) Solicitante(s) **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG, SYNGENTA LIMITED**

72) Inventor(es) **PETER RENOLD, JÉRÔME YVES CASSAYRE, MYRIEM EL QACEMI, JAGADISH PABBA, THOMAS PITTERNA**

74) Apoderado: **DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO**

30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	32)	Fecha	(33)	País
		0910768.1		22/06/2009		GB
		0910767.3		22/06/2009		GB
		PCT/EP2009/ 059563		24/07/2009		EP
		10153810.6		17/02/2010		EP

85) Fecha inicio fase nacional:

86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha de presentación de la solicitud: **11/06/2010**

No. de solicitud **PCT/EP2010/058207**

(87) Publicación internacional

Fecha: **29/12/2010**

N° publicación: **WO 2010/149506 A1**

54) Título: **COMPUESTOS INSECTICIDAS**



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN

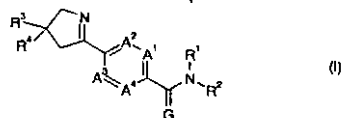
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT

000175

(21) N° de solicitud:	(51) Int. Cl.:
22) Fecha de solicitud:	(71) Solicitante(s) SYNGENTA PARTICIPATIONS AG SYNGENTA LIMITED
(30) Prioridad (31) N° Prioridad (32) Fecha (33) País	(72) Inventor(es) PETER RENOLD JÉRÔME YVES CASSAYRE Y OTROS
0910768.1 22/06/2009 GB	(74) Apoderado: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO
0910767.3 22/06/2009 GB	
PCT/EP2009/059563 24/07/2009 EP	
10153810.6 17/02/2010 EP	
(85) Fecha límite inicio fase nacional:	(87) Publicación internacional
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	Fecha: 29/12/2010
Fecha de presentación de la solicitud: 11/06/2010	N° publicación: WO 2010/149506 A1
N° de solicitud PCT/EP2010/058207	
(54) Título: COMPUESTOS INSECTICIDAS	

Reivindicación(es):

1. Un compuesto de fórmula (I)



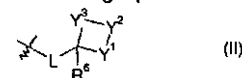
donde

A¹, A², A³ y A⁴ son independientemente entre sí C-H, C-R⁵ o nitrógeno;

G es oxígeno o azufre;

R¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, alquilcarbonil C₁-C₈ o alcoxicarbonil C₁-C₈;

R² es un grupo de fórmula (II)



donde

L es un enlace único o alquileo C₁-C₆; y

Y¹, Y² y Y³ son independientemente uno del otro CR⁸R⁹, C=O, C=N-OR¹⁰, N-R¹⁰, S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰ o SO=N-R¹⁰, siempre que por lo menos uno de Y¹, Y² o Y³ no sea CR⁸R⁹, C=O o C=N-OR¹⁰;

R³ es haloalquilo C₁-C₈;

R⁴ es arilo o arilo sustituido con uno a cinco R⁷, o heteroarilo o heteroarilo sustituido con uno a cinco R⁷;

cada R⁵ es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, haloalqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈, haloalquino C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, alquiltio C₁-C₈, haloalquiltio C₁-C₈, alquilsulfonil C₁-C₈, haloalquilsulfonil C₁-C₈, alquilsulfonil C₁-C₈ o haloalquilsulfonil C₁-C₈, o dos R⁵ en átomos de carbono adyacentes forman en forma conjunta un puente -CH=CH-CH=CH-;

R⁶ es hidrógeno o alquilo C₁-C₈;

cada R⁷ es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, haloalqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈, haloalquino C₂-C₈, hidroxilo, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈, mercapto, alquiltio C₁-C₈, haloalquiltio C₁-C₈, alquilsulfonil C₁-C₈, haloalquilsulfonil C₁-C₈, alquilsulfonil C₁-C₈, haloalquilsulfonil C₁-C₈, alquilcarbonil C₁-C₈, alcoxicarbonil C₁-C₈, arilo o arilo sustituido con uno a cinco R¹¹, o heterociclilo o heterociclilo sustituido con uno a cinco R¹¹;

cada R⁸ y R⁹ es independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₈ o haloalquilo C₁-C₈;

cada R¹⁰ es independientemente hidrógeno, ciano, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alquilcarbonil C₁-C₈, haloalquilcarbonil C₁-C₈, alcoxicarbonil C₁-C₈, haloalcxicarbonil C₁-C₈, alquilsulfonil C₁-C₈, haloalquilsulfonil C₁-C₈, aril-alquileo C₁-C₄ o aril-alquileo C₁-C₄ donde la porción arilo está sustituida con uno a tres R¹², o heteroaril-alquileo C₁-C₄ o heteroaril-alquileo C₁-C₄ donde la porción heteroarilo está sustituida con uno a tres R¹²;

cada R¹¹ y R¹² es independientemente halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₈, haloalquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, haloalcoxi C₁-C₈ o alcoxicarbonil C₁-C₈;

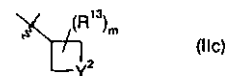
o una sal o N-óxido del mismo.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde A¹ es C-R⁵, A² es C-H, A³ es C-H o nitrógeno y A⁴ es C-H o nitrógeno;

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o con la reivindicación 2, donde G es oxígeno.

4. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde R¹ es hidrógeno, metilo, etilo, metilcarbonil- o metoxycarbonil-.

5. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde R² es un grupo de fórmula (IIc)



donde

R¹³ es alquilo C₁-C₈,

m es 0, 1, 2, 3, 4 o 5, e

Y² es S, SO, SO₂, S=N-R¹⁰, SO=N-R¹⁰ o C=N-OR¹⁰.

6. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde R³ es clorodifluormetilo o trifluormetilo.

7. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde R⁴ es fenilo o fenilo sustituido con uno a cinco R⁷.

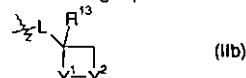
8. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, donde

A¹, A², A³ y A⁴ son independientemente entre sí C-H o C-R⁵;

G es oxígeno;

R¹ es hidrógeno, metilo o etilo;

R² es un grupo de fórmula (IIb)



donde ...

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



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 124244

Bogotá D.C., Diciembre 21 de 2011 - 14:18:04

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	420505551	21/12/2011	14.405.900.00

*** 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. 11-176262- -00000-0000

Fecha: 2011-12-21 15:20:03 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 177

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Diciembre 21 de 2011 - 14:18:08

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



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 124245

Bogotá D.C., Diciembre 21 de 2011 - 14:18:04

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	420505551	21/12/2011	14.405.900.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
5	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	27.000.00	135.000.00
				\$135.000.00

SON: **CIENTO TREINTA Y CINCO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-176262- -00000-0000

Fecha: 2011-12-21 15:20:03 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 177

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: Info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Diciembre 21 de 2011 - 14:18:08



No. 11-176262- -00000-0000

Fecha: 2011-12-21 15:20:03 Dep. 2020 DIR.NUEVASC
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 177



LISTA DE CHEQUEO
ADMISION A TRAMITE - NUEVAS CREACIONES

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)

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