



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

- PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL -

21. EXPEDIENTE No.

05-43410

54. TITULO

"COMPUESTOS DE 1,2,4-TIADIAZOL Y COMPOSICION CONTROLADORA
DE ARTROPODOS QUE CONTIENE LOS MISMOS"

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED

DOMICILIO

27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku Tokyo 104-8260 - JAPON

74. APODERADO

MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

22. BOGOTA, D.C.,

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Radicación : 05043410 00000000 Folios: 116
Fecha (AMD): 2005-05-05 16:09:16
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:

①

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

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: **SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED**Dirección: **27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku Tokyo 104-8260 - JAPON**Nacionalidad o Domicilio: **Tokyo - JAPON**Lugar de Constitución: **JAPON**

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN:

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO (74)Nombre: **MARGARITA CASTELLANOS A.**Dirección: **Calle 94 A No. 7 A-09**Teléfono: **610 7420** Fax: **610 0706**E-mail: **mail@alvarocastellanos.com**

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

39'779.654 TPA **70,819**

④

INVENTOR (ES) (72)

Nombre: **HIDEKI IHARA y DAISUKE TAKAOKA**Dirección: **3-2-4-301, Moto-machi, Naniwa-ku, Osaka-shi, Osaka 556-0016 - JAPON
y 8-7-20, Hon-machi, Toyonaka-shi, Osaka 560-0021 - JAPON**Nacionalidad o Domicilio **JAPONESES**

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No.

PCT/JP2003/013750Fecha **28/10/2003**

Publicación Internacional No.

WO 2004/046125Fecha **03/06/2004**

⑥

Título (54)

**"COMPUESTOS DE 1,2,4-TIADIAZOL Y COMPOSICIÓN CONTROLADORA
DE ARTROPODOS QUE CONTIENE LOS MISMOS"**

⑦

Clasificación Internacional (51)

C07D 285/08, A01N 43/836

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒NO ☐**JP****21/11/02****2002-337884**

⑨

Comprobante de pago No.

05-26,339

Fecha

Abril 12 de 2005

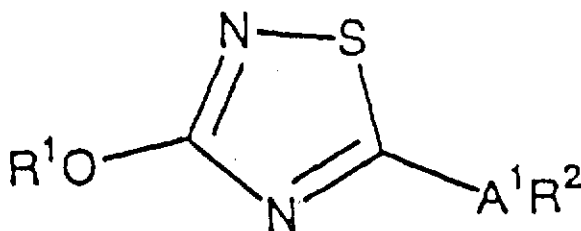
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página

(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

(11) FIGURA CARACTERISTICA:



(12) Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA:

C.C. No. 39.779.654 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

05 MAYO 2005

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05043410 00000000 Folios: 116
Fecha (AMD): 2005-05-05 16:09:16
Tramite : 011 PCI-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800174089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 26,339
FECHA : ABRIL 12 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	35846423	12/04/2005	1,918,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SON: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS



RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

4

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
A B O G A D O S
Calle 94A No. 7A-09
Apartado 6349
Bogotá, D.C. - COLOMBIA

Señor

Jefe de la División de Nuevas Creaciones

Superintendencia de Industria y Comercio

Ministerio de Comercio, Desarrollo, Industria y Turismo

E. S. D.

Ref.: PODER conferido por la sociedad SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

Yo, XIMENA CASTELLANOS ABONDANO, mayor de edad, identificada y domiciliada como aparece al pie de mi firma, atentamente manifiesto a Uds. que sustituyo en la Dra. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO, el poder que me confirió la sociedad SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED, con domicilio en 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JAPON, debidamente legalizado por Apostilla, bajo el No. 01152 el día 29 de Marzo de 2005, con las mismas facultades que me fueron conferidas, para tramitar la solicitud de Patente PCT Entrada en Fase Nacional, en Colombia, para: "COMPUESTOS DE 1,2,4-TIADIAZOL Y COMPOSICION CONTROLADORA DE ARTRÓPODOS QUE CONTIENE LOS MISMOS".

Del Señor Jefe,

Acepto


Ximena Castellanos Abondano
C.C. No. 39.773.330 de Usaquén
T.P.A. No. 58.236 del C.S.J.
Calle 94A No. 7A-09 - Bogotá, D.C.
Teléfono: 6107420


Margarita Castellanos Abondano
C.C. No. 39.779.654 de Usaquén
T.P.A. No. 70.819 del C.S.J.
Calle 94A No. 7A-09 - Bogotá, D.C.
Teléfono: 6107420

Bogotá, D.C.
XCA/MCA/gcb/4985-FNPCT

COLOMBIA

PODER

El (los)

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
Domiciliados en 27-1, Shinkawa 2-chome,
Chuo-ku, Tokyo 104-8260 - JAPON

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:

- 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;
- Para la obtención de registros sanitarios;
- 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 9 de Marzo de 2005

en Osaka - JAPON

por

SUMITOMO CHEMICAL
COMPANY, LIMITED

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

(Se requiere legalización consular o mediante apostilla)

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09 - P.O. Box 6349 - Bogotá, Colombia
Tels.: (571) 810 74 20 / 60 / 60 - Fax (571) 610 07 00 - e-mail: alvaro.castellanos@copecol.com.co

POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
Of 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8260
Japan

hereby grant(s) Power of Attorney to XIMENA
CASTELLANOS A. and /or 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:

- Obtainment 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;
- For the obtainment of Sanitary registrations;
- 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;

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.

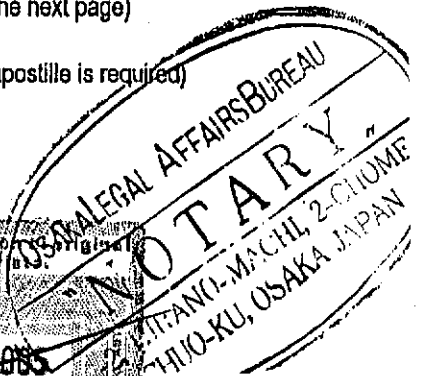
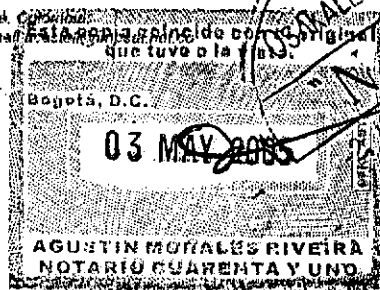
Given and signed this 9th day of March, 2005

in Osaka, Japan

by SATOSHI KAWACHI
REPRESENTATIVE DIRECTOR

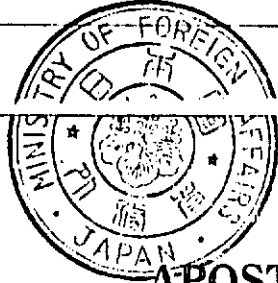
(Notary shall execute on the next page)

(Consular legalization or apostille is required)



公証人

登簿平成 17 年第 252 号



APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: JAPAN

This public document

2. has been signed by Shoji ISHIDA

3. acting in the capacity of Notary Public of the Osaka Legal Affairs Bureau

4. bears the seal/stamp of Shoji ISHIDA, Notary Public

Certified

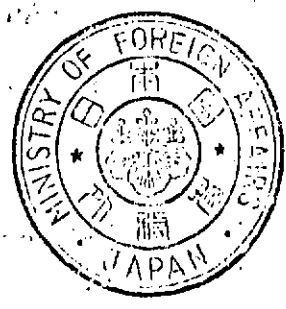
5. at Osaka

6. MAR. 29. 2005

7. by the Ministry of Foreign Affairs

8. No. 01152

9. Seal/stamp:

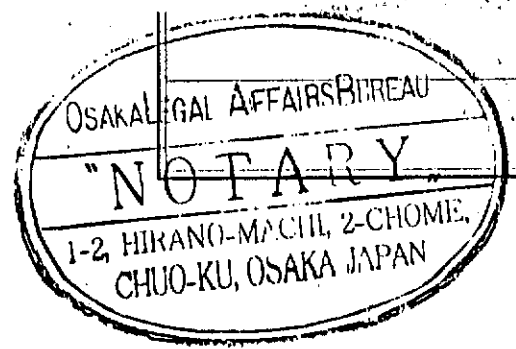


10. Signature:

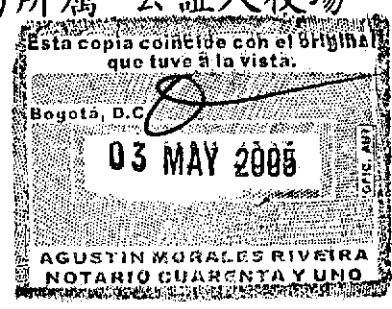
Tsutomu HIGUCHI

Tsutomu HIGUCHI

For the Minister for Foreign Affairs



大阪法務局所属 公証人役場



公証人

7

登簿平成17年第252号



嘱託人 住友化学株式会社

代表取締役 河内 哲 は、代理人

稲本暢子を通じ当公証人の面前で、別紙編綴

の証書にある上記嘱託人の署名は同嘱託人が

したものであることを自認する旨陳述した。

上記の会社は日本国東京都中央区新川二丁目27番1号に所

在し日本の法律に基づいて設立された会社であり河内哲は同

会社の代表取締役である。

よってこれを認証する。

平成17年3月25日

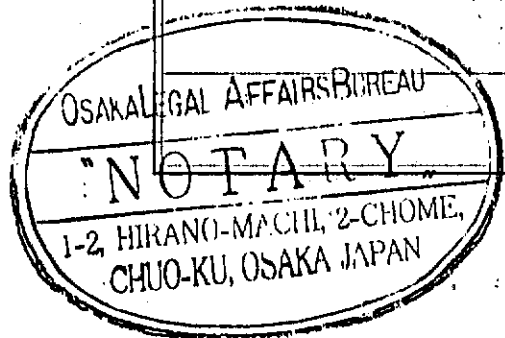
公証人石田昌司役場において。

大阪市中心区平野町2丁目1番2号（沢の鶴ビル内）

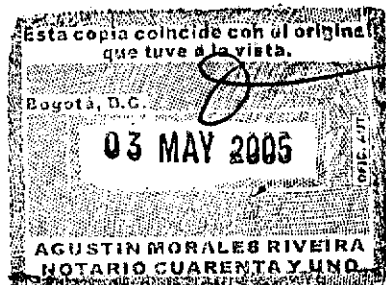
大阪法務局所属

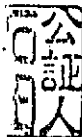
公証人 石田昌司

公証人



大阪法務局所属 公証人役場





NOTARIAL ATTESTATION

REGISTER NUMBER: 252/2005

This is to certify that Nobuko INAMOTO, an agent of Satoshi KAWACHI, has stated in my very presence that said Satoshi KAWACHI acknowledged himself to have signed the attached Power of Attorney in compliance with the authority bestowed on him as the Representative Director of SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED, a corporation organized and existing under the laws of Japan and having a principal place of business at 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8260 Japan.

At the Office of Shoji ISHIDA, Osaka, Japan
on the 25th day of March, 2005

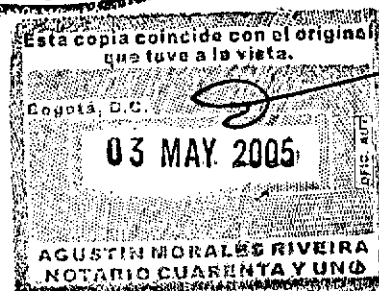
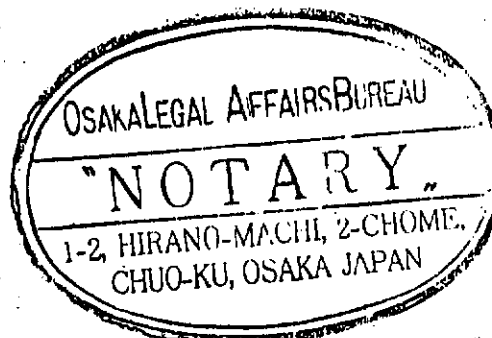
Shoji Ishida

Shoji ISHIDA

Notary attached to

The Osaka Legal Affairs Bureau

c/o Sawanotsuru Building
1-2, Hirano-machi 2-chome
Chuo-ku, Osaka, Japan



総第 965 号

証 明

大阪法務局所属公証人 石田 昌 司

平成 17年 3 月 26 日付

平成 17 年 登簿 第 252 号

この認証の付与は、在職中の公証人が
その権限に基づいてしたものであり、
かつ、その押印は、真実のものであること
を証明する。

平成 17 年 3 月 29 日
平成 年 月 日

大阪法務局長 梅 津 和

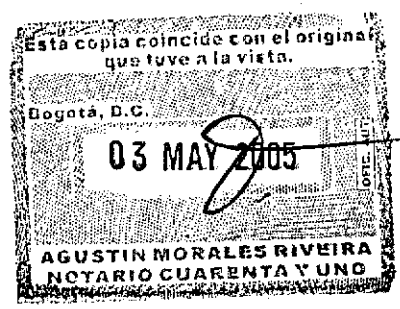


CERTIFICATE

This is to certify that the annexed Notarial Certificate has
been executed by Notary, duly authorized and practising in Osaka,
Japan, and that the Official seal appearing on the same is genuine.

Date 05. 3. 29

Director of the Osaka Legal Affairs Bureau



-----TRADUCCION OFICIAL No. 05-0414-----

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 documento de Poder de Sumitomo Chemical Co.Ltd.)

Registro No. 252/2005

La presente es para certificar que Nobuko INAMOTO, agente de Satoshi KAWACHI, ha manifestado en mi presencia que dicho Satoshi KAWACHI reconoció el mismo haber firmado el documento de Poder adjunto en cumplimiento de la autoridad conferida a él como Director representante de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED, una sociedad constituida y existente bajo las leyes del Japón y con domicilio principal de negocios en 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokio 104-8260 Japón.

En la oficina de Shoji ISHIDA, Osaka, Japón

Hoy día 25 de Marzo de 2005

(fdo) ilegible

Shoji ISHIDA

NOTARIO adjunto a la

Oficina De Asuntos Legales de Osaka

c/o Sawanotsuru Building



1-2, Hirano- machi, 2-Chome,
Chuo-ku, Osaka, Japón

(Sello) Oficina de Asuntos Legales de Osaka

NOTARIO

1-2, Hirano-Machi, 2-chome,
Chuo-ku, Osaka, Japón

CERTIFICADO

La presente es para certificar que la firma que aparece anteriormente ha sido
impuesta por Notario, debidamente autorizado y en ejercicio en Osaka, Japón, y
que el sello oficial que aparece en el mismo es auténtico.

Fecha: 05.3.29

Director de la Oficina de Asuntos Legales de Osaka

APOSTILLA

(Convención e La Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: JAPON

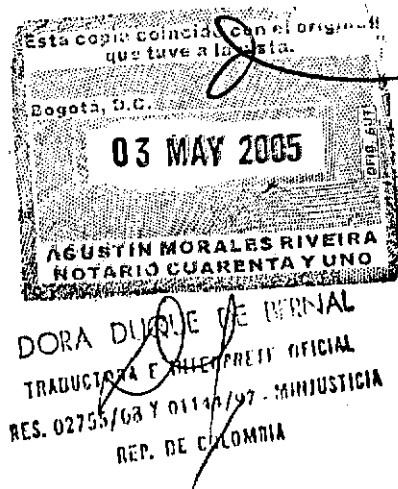
Este documento público

2. ha sido firmado por Shoji ISHIDA

3. actuando en su carácter de Notario Público de la Oficina de Asuntos
Legales de Osaka

4. lleva el sello de Shoji ISHIDA, Notario Público

Certificado



5. en Osaka

6. El 29 de Marzo de 2005

7. por el Ministerio de Relaciones Exteriores

8. No. 01152

9. Sello:

10: Firma

(fdo) ilegible

Tsutomu HIGUCHI

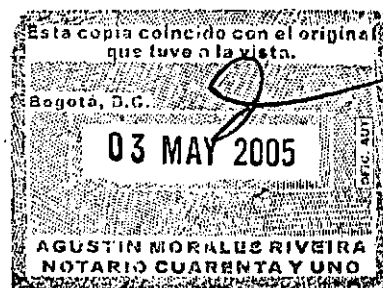
Por el Ministro de Relaciones Exteriores.

Es traducción fiel y completa, a la cual me remito,

Bogotá, Abril 8, 2005

Dora D. de Bernal

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



P A T E N T S

CESION

El (los) suscrito (s)

HIDEKI IHARA y DAISUKE TAKAOKA

en consideración al pago de la suma de
(.....US..\$..1.00.....), que he(mos)
recibido, por el presente documento cedo
(cedemos) a

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED

una compañía constituida de conformidad con las
leyes de JAPON

con oficinas en

27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-
8260 Japón.

todos los derechos y títulos sobre la invención
denominada

"COMPUESTOS DE 1,2,4-TIADIAZOL Y
COMPOSICIÓN CONTROLADORA DE ARTRÓPODOS
QUE CONTIENE LOS MISMOS".

EL CESIONARIO firma también el presente y
declara que acepta dicha cesión

Dado y firmado hoy 9 de Marzo de 2005,

en Osaka, Japón

ASSIGNMENT

The undersigned

IHARA, Hideki and TAKAOKA, Daisuke

In consideration of the sum of one dollar
(.....US..\$..1.00.....), the receipt of which
is hereby acknowledged, by these presents do sell,
assign and transfer unto
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED

A corporation organized under the laws of
JAPAN

Having a place of business at

27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-
8260 JAPAN

All rights and title to the invention related to

"1,2,4-THIADIAZOLE COMPOUNDS AND
ARTHROPOD CONTROLLING COMPOSITION
CONTAINING THE SAME".

THE ASSIGNEE signs these presents and declares
that accepts the aforesaid assignment

Given and signed this 9th day of March, 2005

In Osaka, Japan

Hideki Ihara

Hideki IHARA

Inventors

Daisuke Takaoka

Daisuke TAKAOKA

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,
LIMITED

Assignee

Satoshi KAWACHI

Representative Director

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

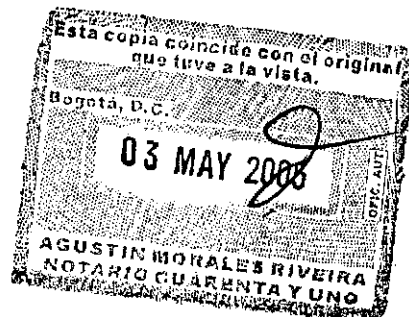
ABOGADOS COLOMBIA

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 ecastell@mpsat.net.co

OSAKALEGAL AFFAIRSBUREAU

"NOTARY"

1-2, HIRANO-MACHI, 2-CHOME,
CHUO-KU, OSAKA JAPAN

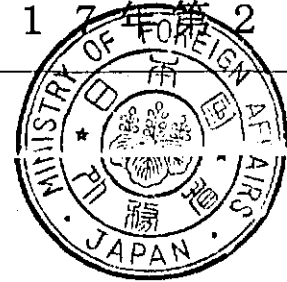


公証人

公証人

公証人

登簿平成 17 年第 255 号



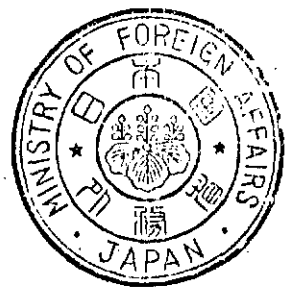
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

- 1. Country: JAPAN
This public document
- 2. has been signed by Shoji ISHIDA
- 3. acting in the capacity of Notary Public of the Osaka Legal Affairs Bureau
- 4. bears the seal/stamp of Shoji ISHIDA, Notary Public

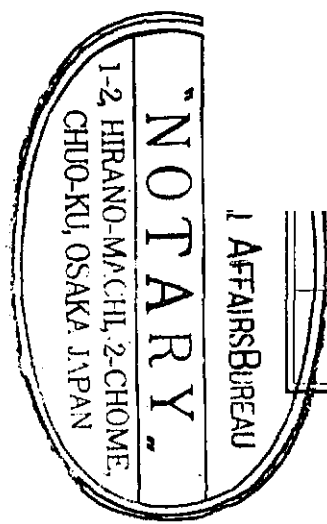
Certified

- 5. at Osaka
- 6. MAR. 29, 2005
- 7. by the Ministry of Foreign Affairs
- 8. No. 01155
- 9. Seal/stamp:
- 10. Signature:



Tsutomu HIGUCHI

Tsutomu HIGUCHI
For the Minister for Foreign Affairs



公証人 石田 昌司

大阪法務局所屬公証人役場



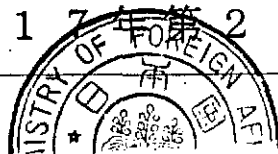
公証人

公証人

公証人

15

登簿平成17年第255号



嘱託人 井原秀樹、高岡大介 及び 住友
化学株式会社 代表取締役 河内 哲 は、
代理人稲本暢子を通じ当公証人の面前で、別
紙編綴の証書にある上記嘱託人の署名は同嘱
託人がしたものであることを自認する旨陳述
した。 _____

上記の会社は日本国東京都中央区新川二丁目27番1号に所
在し日本の法律に基づいて設立された会社であり河内哲は同
会社の代表取締役である。 _____

よってこれを認証する。 _____

平成17年3月25日 _____

公証人石田昌司役場において。 _____

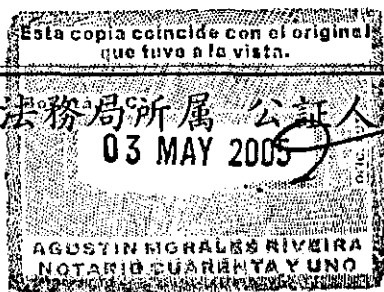
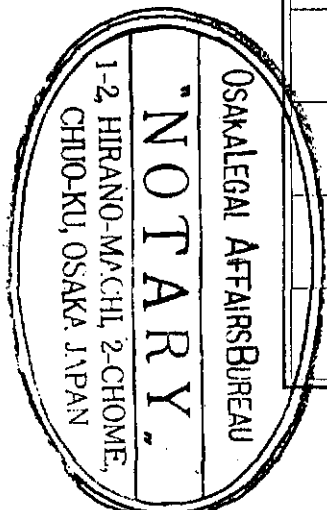
大阪市中央区平野町2丁目1番2号（沢の鶴ビル内）

大阪法務局所属

公証人

石田昌司

公証人



大阪法務局所属 公証人役場
03 MAY 2005



NOTARIAL ATTESTATION

REGISTER NUMBER:

255 / 2005

This is to certify that Nobuko INAMOTO, an agent of Hideki IHARA, Daisuke TAKAOKA and Satoshi KAWACHI, has stated in my very presence that said Hideki IHARA, Daisuke TAKAOKA and Satoshi KAWACHI acknowledged themselves to have signed the attached Assignment; and further that said Satoshi KAWACHI has signed said document in compliance with the authority bestowed on him as the Representative Director of SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED, a corporation organized and existing under the laws of Japan and having a principal place of business at 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8260 Japan.

At the Office of Shoji ISHIDA, Osaka, Japan
on the 25th day of March, 2005

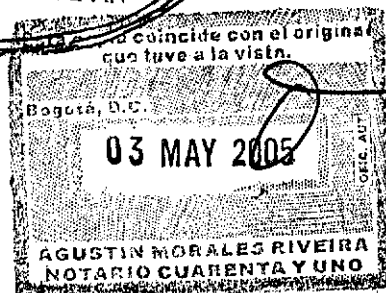
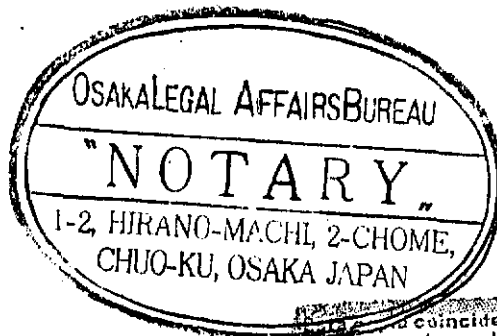
Shoji Ishida

Shoji ISHIDA

Notary attached to

The Osaka Legal Affairs Bureau

c/o Sawanotsuru Building
1-2, Hirano-machi 2-chome
Chuo-ku, Osaka, Japan



総第 964 号

証 明

大阪法務局所属公証人 石田 昌 司

平成 17 年 3 月 26 日付

平成 17 年 登簿 第 255 号

この認証の付与は、在職中の公証人が
その権限に基づいてしたものであり、
かつ、その押印は、真実のものであること
を証明する。

平成 17 年 3 月 29 日
平成 年 月 日

大阪法務局長 梅 津 和 宏

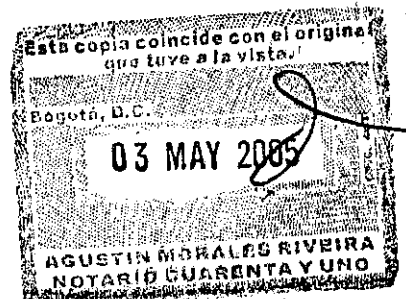


CERTIFICATE

This is to certify that the annexed Notarial Certificate has
been executed by Notary, duly authorized and practising in Osaka,
Japan, and that the Official seal appearing on the same is genuine.

Date 05. 3. 29

Director of the Osaka Legal Affairs Bureau



-----TRADUCCION OFICIAL No. 05-0402-----

de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación lleva el sello de la Traductora e Intérprete Oficial, Res. 2755/658 y 01144/97 de Minjusticia, al igual que la presente.-----

(Anexos a un documento de cesión otorgado por Ihara Ideki y Takaoka Daisuke a SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED)

CERTIFICADO NOTARIAL

Registro Número: 255/2005

Certifico por el presente que Nobuko INAMOTO, agente de Hideki IHARA, Daisuke TAKAOKA y Satoshi KAWACHI, ha manifestado en mi presencia que dichos Hideki IHARA, Daisuke TAKAOKA y Satoshi KAWACHI reconocen ellos mismos haber firmado la Cesión adjunta; y además que dichos Satoshi KAWACHI ha firmado dicho documento en cumplimiento con la autoridad conferida a él como Director Representante de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED, una sociedad constituida y existente bajo las leyes de Japón y con domicilio principal de negocios en 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokio 104-8260 Japón.

En la oficina de Shoji ISHIDA, Osaka, Japón, el día 25 de Marzo de 2005.

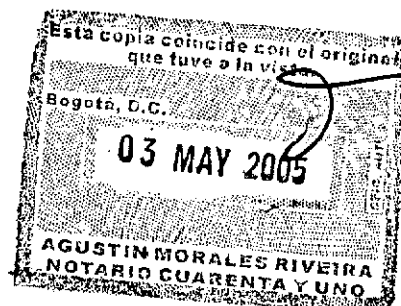
(fdo) Shoji Ishida

Shoji Ishida

Notario agregado a la

Oficina de Asuntos Legales de Osaka

DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTÉRPRETE OFICIAL
RES. 02755/658 Y 01144/97 - MINJUSTICIA
REP. DE COLOMBIA



19

c/o Sawanotsuru Building

1-2, Hirano-machi 2-chome

Chuo-ku, Osaka, Japón

(Sello)

OFICINA DE ASUNTOS LEGALES DE ŌSAKA – NOTARIO

1-2, Hirano- Machi, 2-chome, Chuo-ku, Osaka, Japón

CERTIFICADO

Certifico por la presente que el Certificado Notarial anexo ha sido otorgado por Notario debidamente autorizado y en ejercicio en Osaka, Japón, y que el sello oficial que aparece en el mismo es auténtico.

Fecha: 05.3.29

Director Oficina de Asuntos Legales de Osaka

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: JAPON

Este documento público

2. ha sido firmado por Shoji ISHIDA

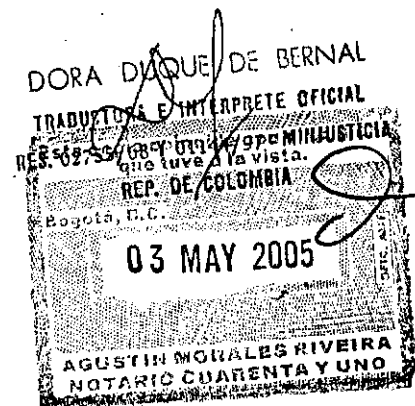
3. actuando en el cargo de Notario de la Oficina de Asuntos Legales de Osaka

4. lleva el sello de Shoji ISHIDA, Notario Público

Certificado

5. en Osaka

6. Marzo 29, 2005



7. por el Ministerio de Relaciones Exteriores

8. No. 01155

9. Sello: (del Ministerio de Relaciones Exteriores- Japón)

10. Firma:

(fdo) ilegible

Tsutomu HIGUCHI

Por el Ministerio de Relaciones Exteriores

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

Bogotá, D. C., Abril 4, 2005

Dora Duque de Bernal

DORA DUQUE DE BERNAL

TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

RES. 02755/68 Y 01144/97 - MINJUSTICIA

REP. DE COLOMBIA

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

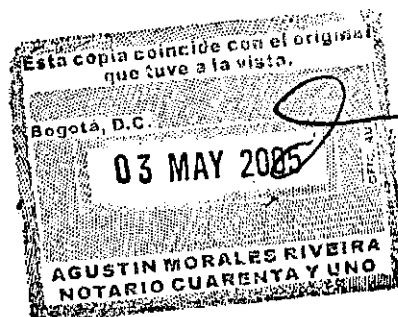
2005 APR -6 P 11:15

uco
JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

104983

Dora Duque
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS



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

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
3 June 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2004/046125 A1

(51) International Patent Classification⁷: C07D 285/08, A01N 43/836

(74) Agents: ENOMOTO, Masayuki et al.; c/o Sumitomo Chemical Intellectual Property Service, Limited, 5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-8550 (JP).

(21) International Application Number:
PCT/JP2003/013750

(22) International Filing Date: 28 October 2003 (28.10.2003)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
2002-337884 21 November 2002 (21.11.2002), JP

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, FR, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Applicant (*for all designated States except US*): SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED [JP/JP]; 5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-8550 (JP).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (*for US only*): IHARA, Hideki [JP/JP]; 8-7-20, Hon-machi, Toyonaka-shi, Osaka 560-0021 (JP). TAKAOKA, Daisuke [JP/JP]; 8-7-20, Hon-machi, Toyonaka-shi, Osaka 560-0021 (JP).

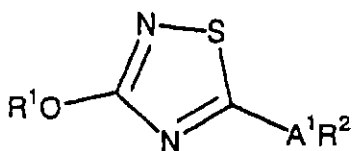
Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 2004/046125 A1

(54) Title: 1,2,4-THIADIAZOLE COMPOUNDS AND ARTHROPOD CONTROLLING COMPOSITION CONTAINING THE SAME



(1)

1,2,4-thiadiazole compound has an excellent arthropod controlling activity, and can effectively control an arthropod pests such as insect pests, acarine pests and the like.

(57) Abstract: The present invention relates to a novel 1,2,4-thiadiazole compound represented by the formula (1): wherein, R¹ represents C3-C7 alkynyl that may be substituted with halogen atom; R² represents C3-C8 cycloalkyl which may be substituted with C1-C4 alkyl, halogen atom and trifluoromethyl or the like; A¹ represents a single bond, C1-C2 alkylene or C2-C3 alkylidene. The

1,2,4-THIADIAZOLE COMPOUNDS AND ARTHROPOD CONTROLLING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

TECHNICAL FIELD

5 The present invention relates to 1,2,4-thiadiazole compounds and arthropod controlling composition containing the same.

BACKGROUND ART

10 While various pesticide compositions have been used for the purpose of controlling arthropod pests such as insect pests, acarine pests and the like, sometimes the effect of those pesticide compositions is not always enough, and therefore the development of novel arthropod controlling compositions having enough effect is desired.

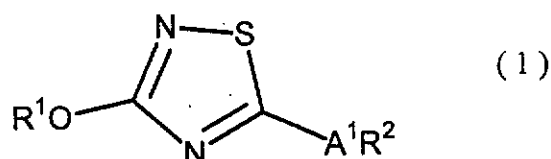
15 It is an objective of the present invention to provide novel compounds having a arthropod controlling effect, arthropod controlling compositions containing the same compounds, and methods for controlling arthropods applying effective dose of the same compounds to pests or their habitat.

DISCLOSURE OF INVENTION

20 The present inventors have intensively studied to find compounds having excellent arthropod controlling activity, and as a result, found out that the 1,2,4-thiadiazole compounds of formula (1) as depicted below have an excellent controlling activity for arthropod pests such as insect pests and acarine pests, thereby completing the present invention.

25 Namely, the present invention relates to a 1,2,4-thiadiazole

compound represented by the formula (1) (hereinafter referred to as the present invention compound(s)):



wherein, R¹ represents C3-C7 alkynyl that may be substituted with
 5 halogen atom; R² represents C3-C8 cycloalkyl, C5-C8 cycloalkenyl or
 C7-C11 bicycloalkyl, wherein the C3-C8 cycloalkyl, the C5-C8
 cycloalkenyl and the C7-C11 bicycloalkyl may be substituted with a
 substituent(s) selected from a group of C1-C4 alkyl, halogen atom
 and trifluoromethyl; A¹ represents a single bond, C1-C2 alkylene or
 10 C2-C3 alkylidene;

an arthropod controlling composition containing the present invention
 compound as active ingredient; and a method for controlling arthropod pests
 comprising applying an effective dose of the present invention compound to
 arthropod pests or habitat of arthropod pests.

MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION

In the present invention, the following groups are exemplified as each
 substituent described above.

The C3-C7 alkynyl that may be substituted with halogen atom
 20 represented by R¹ includes, for example, 2-propynyl, 2-butynyl, 4-fluoro-2-
 butynyl, 3-butynyl, 1-methyl-2-butynyl, 2-pentynyl, 3-pentynyl, 4,4-
 dimethyl-2-pentynyl, 3-chloro-2-propynyl, 3-bromo-2-propynyl, 3-iodo-2-
 propynyl and 1-methyl-2-propynyl.

In the C3-C8 cycloalkyl, the C5-C8 cycloalkenyl and C7-C11 bicycloalkyl represented by R², C1 to C4 alkyl as substituents includes, for example, methyl, ethyl, propyl, isopropyl and 1,1-dimethylethyl.

The C3-C8 cycloalkyl that may be substituted with a substituent(s) selected from a group of C1-C4 alkyl, halogen atom and trifluoromethyl represented by R² includes, for example; cyclobutyl, cyclopentyl, 2-methylcyclopentyl, 3-methylcyclopentyl, 2-ethylcyclopentyl, 3-ethylcyclopentyl, 2,5-dimethylcyclopentyl, 3,4-dimethylcyclopentyl, cyclohexyl, 2-methylcyclohexyl, 3-methylcyclohexyl, 4-methylcyclohexyl, 2-ethylcyclohexyl, 3-ethylcyclohexyl, 4-ethylcyclohexyl, 2-propylcyclohexyl, 3-propylcyclohexyl, 4-propylcyclohexyl, 3-isopropylcyclohexyl, 3,3-dimethylcyclohexyl, 3,5-dimethylcyclohexyl, 3,5-diethylcyclohexyl, 4,4-dimethylcyclohexyl, 3,3,5,5-tetramethylcyclohexyl, 3-fluorocyclohexyl, 3-chlorocyclohexyl, 3-bromocyclohexyl, 3-trifluoromethylcyclohexyl, 3,5-difluorocyclohexyl, 3,5-dichlorocyclohexyl, 3,5-dibromocyclohexyl, 3,5-bis(trifluoromethyl)cyclohexyl, 1-chlorocyclohexyl, 1-bromocyclohexyl, 1-chloro-3-methylcyclohexyl, 1-bromo-3-methylcyclohexyl, 1-chloro-3,5-dimethylcyclohexyl, 1-bromo-3,5-dimethylcyclohexyl, cycloheptyl, 2-methylcycloheptyl, 3-methylcycloheptyl, and cyclooctyl.

The C5-C8 cycloalkenyl that may be substituted with a substituent(s) selected from a group of C1-C4 alkyl, halogen atom and trifluoromethyl represented by R² includes, for example, 1-cyclopentenyl, 2-methyl-1-cyclopentenyl, 3-methyl-1-cyclopentenyl, 4-methyl-1-cyclopentenyl, 5-methyl-1-cyclopentenyl, 2-cyclopentenyl, 2-methyl-2-cyclopentenyl, 3-methyl-2-cyclopentenyl, 4-methyl-2-cyclopentenyl, 5-methyl-2-cyclopentenyl, 3-

cyclopentenyl, 2-methyl-3-cyclopentenyl, 3-methyl-3-cyclopentenyl, 4-methyl-3-cyclopentenyl, 5-methyl-3-cyclopentenyl, 1-cyclohexenyl, 2-methyl-1-cyclohexenyl, 3-methyl-1-cyclohexenyl, 4-methyl-1-cyclohexenyl, 5-methyl-1-cyclohexenyl, 6-methyl-1-cyclohexenyl, 2-cyclohexenyl, 2-methyl-2-cyclohexenyl, 3-methyl-2-cyclohexenyl, 4-methyl-2-cyclohexenyl, 5-methyl-2-cyclohexenyl, 6-methyl-2-cyclohexenyl, 3-cyclohexenyl, 2-methyl-3-cyclohexenyl, 3-methyl-3-cyclohexenyl, 4-methyl-3-cyclohexenyl, 5-methyl-3-cyclohexenyl, 6-methyl-3-cyclohexenyl, 1-cycloheptenyl, 2-cycloheptenyl, 3-cycloheptenyl, 1-cyclooctenyl, 2-cyclooctenyl, 3-cyclooctenyl and 4-cyclooctenyl.

The C7-C11 bicycloalkyl that may be substituted with a substituent(s) selected from a group of C1-C4 alkyl, halogen atom and trifluoromethyl represented by R^2 includes, for example, bicyclo[2.2.1]-2-heptyl, 7,7-dimethylbicyclo[2.2.1]-2-heptyl, bicyclo[2.2.1]-7-heptyl, bicyclo[2.2.2]-2-octyl, bicyclo[3.2.1]-2-octyl, *cis*-bicyclo[4.4.0]-2-decanyl and *trans*-bicyclo[4.4.0]-2-decanyl.

The C1-C2 alkylene represented by A^1 is methylene ($-CH_2-$) or ethylene ($-CH_2CH_2-$); the C2-C3 alkylidene represented by A^1 is ethylidene ($-CH(CH_3)-$), propylidene ($-CH(CH_2CH_3)-$) or isopropylidene ($-C(CH_3)_2-$).

As the aspects of the present invention compound, for example, the following compounds are exemplified.

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R^1 is 2-butynyl in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R^1 is 2-pentynyl in the formula

(1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R² is cyclopentyl that may be substituted with C1-C4 alkyl in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R² is cyclohexyl that may be substituted with C1-C4 alkyl in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein A¹ is single bond in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein A¹ is methylene in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-butynyl and R² is cyclopentyl that may be substituted with C1-C4 alkyl in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-butynyl and R² is cyclohexyl that may be substituted with C1-C4 alkyl in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-pentynyl and R² is cyclopentyl that may be substituted with C1-C4 alkyl in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-pentynyl and R² is cyclohexyl that may be substituted with C1-C4 alkyl in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-butynyl and A¹ is single bond that may be substituted with C1-C4 alkyl in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-butynyl and A¹ is methylene that may be substituted with C1-C4 alkyl in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-pentynyl and A¹ is single bond that may be substituted with C1-C4 alkyl in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-pentynyl and A¹ is methylene that may be substituted with C1-C4 alkyl in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R² is cyclopentyl that may be substituted with C1-C4 alkyl and A¹ is single bond in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R² is cyclopentyl that may be substituted with C1-C4 alkyl and A¹ is methylene in the formula (1);

5 a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R² is cyclohexyl that may be substituted with C1-C4 alkyl and A¹ is single bond in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R² is cyclohexyl that may be substituted with C1-C4 alkyl and A¹ is methylene in the formula (1);

10 a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-butynyl, R² is cyclopentyl that may be substituted with C1-C4 alkyl and A¹ is single bond in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-butynyl, R² is cyclohexyl that may be substituted with C1-C4 alkyl and A¹ is single bond in the formula (1);

15 a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-pentynyl, R² is cyclopentyl that may be substituted with C1-C4 alkyl and A¹ is single bond in the formula (1);

20 a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-pentynyl, R² is cyclohexyl that may be substituted with C1-C4 alkyl and A¹ is single bond in the formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-butynyl, R² is cyclopentyl that may be substituted with C1-C4 alkyl and A¹ is methylene in the formula (1);

25 a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-butynyl, R² is cyclohexyl that may be substituted with C1-C4 alkyl and A¹ is methylene in the

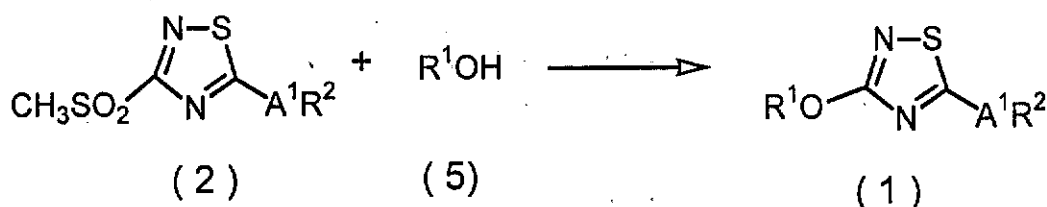
formula (1);

a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-pentynyl, R² is cyclopentyl that may be substituted with C1-C4 alkyl and A¹ is methylene in the formula (1);

5 a 1,2,4-thiadiazole compound wherein R¹ is 2-pentynyl, R² is cyclohexyl that may be substituted with C1-C4 alkyl and A¹ is methylene in the formula (1).

10 The following will describe a production process for the present invention compounds.

The present invention compounds can be produced, for example, by reacting a sulfone compound (2) and an alcohol compound (5);



wherein R¹, R² and A¹ are as defined above.

15 The reaction is generally carried out in the presence of base in a solvent.

The solvent to be used in the reaction includes, for example, ethers such as 1,2-dimethoxyethane, 1,4-dioxane, tetrahydrofuran and the like, acid amides such as N,N-dimethylformamide and the like, and mixtures thereof.

20

The base to be used in the reaction includes, for example, inorganic base such as sodium hydride, potassium carbonate and the like.

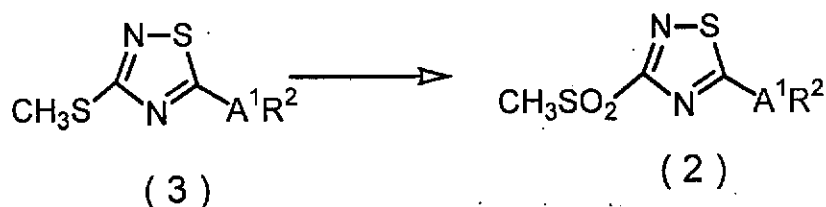
The amount of the base to be used in the reaction is usually 1 to 2

moles, and the amount of the alcohol compound (5) is usually 1 to 1.5 moles; relative to 1 mole of the sulfone compound (2).

The reaction temperature is usually in the range of -20°C to 80°C , and the reaction time is usually in the range of 1 to 24 hours.

5 After completion of the reaction, the present invention compound can be isolated by subjecting the reaction mixture to ordinary post-treatment such as adding the reaction mixture into water, extracting with an organic solvent, concentrating the organic phase obtained and the like. The isolated present invention compound can be purified by a technique such as
10 chromatography and the like, if necessary.

The sulfone compound (2) can be produced by reacting a sulfide compound (3) and an oxidizing agent;



15 wherein R^2 and A^1 are as defined above.

The reaction is generally carried out in a solvent.

The solvent to be used in the reaction includes, for example, halogenated hydrocarbons such as chloroform, dichloromethane and the like.

The oxidizing agent to be used in the reaction includes, for example,
20 peroxyacetic acid, 3-chloroperoxybenzoic acid and the like.

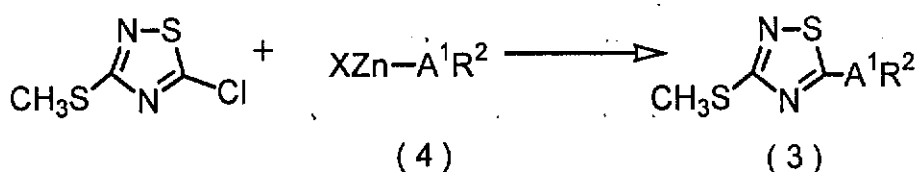
The amount of the oxidizing agent to be used in the reaction is usually 2 to 2.5 moles relative to 1 mole of the sulfide compound (3).

The reaction temperature is usually in the range of -20°C to 60°C ,

and the reaction time is usually in the range of 1 to 24 hours.

After completion of the reaction, the sulfone compound (2) can be isolated by subjecting the reaction mixture to ordinary post-treatment such as adding the reaction mixture into aqueous solution of sodium hydrogensulfite, extracting with an organic solvent, concentrating the organic phase obtained and the like. The isolated sulfone compound (2) can be purified by a technique such as chromatography and the like, if necessary.

The sulfide compound (3) can be produced by reacting 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole and an organozinc compound (4) in the presence of transition metal catalyst;



wherein R^2 and A^1 are as defined above, and X represents bromine atom or iodine atom.

The reaction is generally carried out under atmosphere of inactive gas such as nitrogen and argon, in a solvent.

The solvent to be used in the reaction includes, for example, ethers such as 1,2-dimethoxyethane, 1,4-dioxane, tetrahydrofuran and the like, aromatic hydrocarbon such as benzene, toluene and the like.

The transition metal catalyst to be used in the reaction includes, for example, palladium catalyst such as palladium(II) acetate, tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0), {1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene} dichloro palladium(II) dichloromethane

complex and bis(triphenylphosphine) palladium(II) chloride.

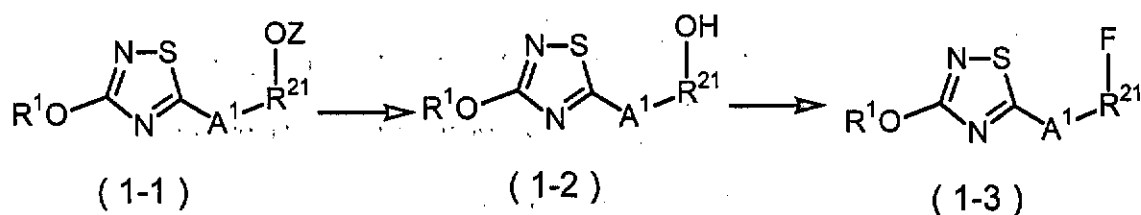
The amount of the transition metal catalyst is usually 0.001 to 0.1 mole, and the amount of the organozinc compound (4) is usually 0.9 to 1.5 moles; relative to 1 mole of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole.

5 The reaction temperature is usually in the range of 0 to 150°C, and the reaction time is usually in the range of 1 to 24 hours.

10 After completion of the reaction, the sulfide compound (3) can be isolated by subjecting the reaction mixture to ordinary post-treatment such as concentrating the reaction mixture as such, subjecting the residue to the chromatography and the like.

The organozinc compound (4) can be produced by reacting a halogenated compound represented with R^2A^1-X and metal zinc.

15 A part of the present invention compounds can be produced by a following method.



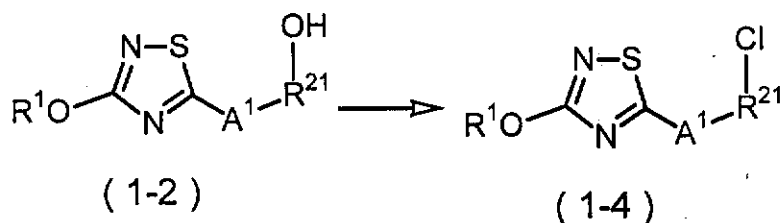
20 wherein R^1 and A^1 are as defined above, Z represents a protecting group of hydroxy such as methoxymethyl, and R^{21} represents C3-C8 cycloalkandiyl that may be substituted C1-C4 alkyl, C5-C8 cycloalkendiyl that may be substituted C1-C4 alkyl or C7-C11 bicycloalkandiyl that may be substituted C1-C4 alkyl.

The compound (1-2) can be produced by deprotecting of the protecting

group of hydroxy of the compound (1-1). In a case of the protecting group represented by Z is methoxymethyl, for example, it can be produced by reacting with water in the presence of acid. The acid to be used in the reaction includes, for example, hydrochloric acid, sulfuric acid and para-

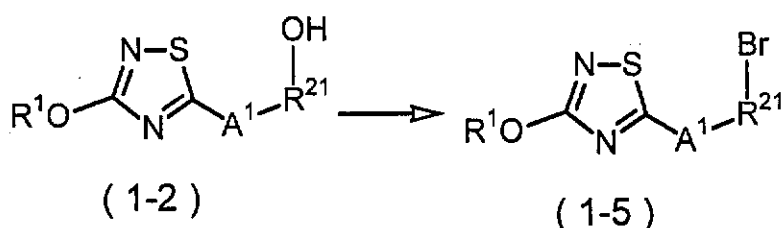
5 toluenesulfonic acid.

The compound (1-3) can be produced by reacting the compound (1-2) and a fluorination reagent. The fluorination reagent to be used includes, for example, diethylaminosulfur trifluoride.



wherein R^1 , A^1 and R^{21} are defined above.

The compound (1-4) can be produced by reacting the compound (1-2) in the presence of triphenylphosphine and carbon tetrachloride.



wherein R^1 , A^1 , Z and R^{21} are defined above.

The compound (1-5) can be produced by reacting the compound (1-2) and a bromination reagent. The bromination reagent to be used includes, for example, triphenylphosphine bromide.

The examples of the present invention compound, which can be produced according to the above-described production processes, are listed below.

- 5 A 1,2,4-thiadiazole compound (from I.01.01 to I.01.89) wherein R¹ is 2-propynyl, A¹ is single bond and R² is a substituent selected from the group described below in the formula (1);
- a 1,2,4-thiadiazole compound (from I.02.01 to I.02.89) wherein R¹ is 2-butynyl, A¹ is single bond and R² is a substituent selected from the group
10 described below in the formula (1);
- a 1,2,4-thiadiazole compound (from I.03.01 to I.03.89) wherein R¹ is 1-methyl-2-butynyl, A¹ is single bond and R² is a substituent selected from the group described below in the formula (1);
- a 1,2,4-thiadiazole compound (from I.04.01 to I.04.89) wherein R¹ is 2-pentynyl, A¹ is single bond and R² is a substituent selected from the group
15 described below in the formula (1);
- a 1,2,4-thiadiazole compound (from I.05.01 to I.05.89) wherein R¹ is 2-butynyl, A¹ is methylene and R² is a substituent selected from the group
described below in the formula (1);
- 20 a 1,2,4-thiadiazole compound (from I.06.01 to I.06.89) wherein R¹ is 1-methyl-2-butynyl, A¹ is single bond and R² is a substituent selected from the group described below in the formula (1);
- a 1,2,4-thiadiazole compound (from I.07.01 to I.07.89) wherein R¹ is 2-pentynyl, A¹ is single bond and R² is a substituent selected from the group
25 described below in the formula (1);

- cyclobutyl(01), cyclopentyl(02), 2-methylcyclopentyl(03), 3-methylcyclopentyl(04), 2-ethylcyclopentyl(05), 3-ethylcyclopentyl(06), 2,5-dimethylcyclopentyl(07), 3,4-dimethylcyclopentyl(08), cyclohexyl(09), 2-methylcyclohexyl(10), 3-methylcyclohexyl(11), 4-methylcyclohexyl(12), 2-ethylcyclohexyl(13), 3-ethylcyclohexyl(14), 4-ethylcyclohexyl(15), 2-propylcyclohexyl(16), 3-propylcyclohexyl(17), 4-propylcyclohexyl(18), 3-isopropylcyclohexyl(19), 3,3-dimethylcyclohexyl(20), 3,5-dimethylcyclohexyl(21), 3,5-diethylcyclohexyl(22), 4,4-dimethylcyclohexyl(23), 3,3,5,5-tetramethylcyclohexyl(24), 3-fluorocyclohexyl(25), 3-chlorocyclohexyl(26), 3-bromocyclohexyl(27), 3-trifluoromethylcyclohexyl(28), 3,5-difluorocyclohexyl(29), 3,5-dichlorocyclohexyl(30), 3,5-dibromocyclohexyl(31), 3,5-bis(trifluoromethyl)cyclohexyl(32), 1-chlorocyclohexyl(33), 1-bromocyclohexyl(34), 1-chloro-3-methylcyclohexyl(35), 1-bromo-3-methylcyclohexyl(36), 1-chloro-3,5-dimethylcyclohexyl(37), 1-bromo-3,5-dimethylcyclohexyl(38), cycloheptyl(39), 2-methylcycloheptyl(40), 3-methylcycloheptyl(41), cyclooctyl(42), 1-cyclopentenyl(43), 2-methyl-1-cyclopentenyl(44), 3-methyl-1-cyclopentenyl(45), 4-methyl-1-cyclopentenyl(46), 5-methyl-1-cyclopentenyl(47), 2-cyclopentenyl(48), 2-methyl-2-cyclopentenyl(49), 3-methyl-2-cyclopentenyl(50), 4-methyl-2-cyclopentenyl(51), 5-methyl-2-cyclopentenyl(52), 3-cyclopentenyl(53), 2-methyl-3-cyclopentenyl(54), 3-methyl-3-

cyclopentenyl(55), 4-methyl-3-cyclopentenyl(56), 5-methyl-3-cyclopentenyl(57), 1-cyclohexenyl(58), 2-methyl-1-cyclohexenyl(59), 3-methyl-1-cyclohexenyl(60), 4-methyl-1-cyclohexenyl(61), 5-methyl-1-cyclohexenyl(62), 6-methyl-1-cyclohexenyl(63), 2-cyclohexenyl(64), 2-methyl-2-cyclohexenyl(65), 3-methyl-2-cyclohexenyl(66), 4-methyl-2-cyclohexenyl(67), 5-methyl-2-cyclohexenyl(68), 6-methyl-2-cyclohexenyl(69), 3-cyclohexenyl(70), 2-methyl-3-cyclohexenyl(71), 3-methyl-3-cyclohexenyl(72), 4-methyl-3-cyclohexenyl(73), 5-methyl-3-cyclohexenyl(74), 6-methyl-3-cyclohexenyl(75), 1-cycloheptenyl(76), 2-cycloheptenyl(77), 3-cycloheptenyl(78), 1-cyclooctenyl(79), 2-cyclooctenyl(80), 3-cyclooctenyl(81), 4-cyclooctenyl(82), bicyclo[2.2.1]-2-heptyl(83), 7,7-dimethylbicyclo[2.2.1]-2-heptyl(84), bicyclo[2.2.1]-7-heptyl(85), bicyclo[2.2.2]-2-octyl(86), bicyclo[3.2.1]-2-octyl(87), *cis*-bicyclo[4.4.0]-2-decanyl(88) and *trans*-bicyclo[4.4.0]-2-decanyl(89).

The arthropod pests against which the present invention compound has control activity may include, for example, insect pests and acarine pests. Specific examples are listed below:

20

Hemiptera: Delphacidae such as *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, and *Sogatella furcifera*; Deltocephalidae such as *Nephotettix cincticeps* and *Empoasca onukii*; Aphididae such as *Aphis gossypii* and *Myzus persicae*; Pentatomidae; Aleyrodidae such as *Trialeurodes vaporariorum*, *Bemisia tabaci*, and *Bemisia argentifolii*; Coccidae; Tingidae;

25

Psyllidae;

Lepidoptera: Pyralidae such as *Chilo suppressalis*, *Cnaphalocrocis medinalis*, *Ostrinia nubilalis*, and *Parapediasia teterrella*; Noctuidae such as *Spodoptera litura*, *Spodoptera exigua*, *Pseudaletia separata*, *Mamestra brassicae*, *Agrotis ipsilon*, *Thoricoplusia* spp., *Heliothis* spp., *Helicoverpa* spp., and *Earias* spp.; Pieridae such as *Pieris rapae crucivora*; Tortricidae such as *Adoxophyes orana fasciata*, *Grapholita molesta*, and *Cydia pomonella*; Carposinidae such as *Carposina niponensis*; Lyonetiidae such as *Lyonetia clerkella*; Gracillariidae such as *Phyllonorycter ringoniella*; Phyllocnistidae such as *Phyllocnistis citrella*; Yponomeutidae such as *Plutela xylostella*; Gelechiidae such as *Pectinophora gossypiella*; Arctiidae; Tineidae;

Diptera: Calicidae such as *Culex pipiens pallens*, *Culex tritaeniorhynchus*, and *Culex quinquefasciatus*; Aedes spp. such as *Aedes aegypti* and *Aedes albopictus*; Anopheles spp. such as *Anopheles sinensis*; Chironomidae; Muscidae such as *Musca domestica* and *Muscina stabulans*; Calliphoridae; Sarcophagidae; Fanniidae; Anthomyiidae such as *Delia platura* and *Delia antiqua*; Tephritidae; Drosophilidae; Psychodidae; Tabanidae; Simuliidae; Stomoxyidae; Agromyzidae;

Coleoptera: Diabrotica spp. such as *Diabrotica virgifera virgifera* and *Diabrotica undecimpunctata howardi*; Scarabaeidae such as *Anomala cuprea* and *Anomala rufocuprea*; Curculionidae such as *Sitophilus zeamais*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, and *Callosobruchus chienensis*; Tenebrionidae such as *Tenebrio molitor* and *Tribolium castaneum*; Chrysomelidae such as *Oulema oryzae*, *Aulacophora femoralis*, *Phyllotreta striolata*, and

Leptinotarsa decemlineata; Anobiidae; Epilachna spp. such as *Epilachna vigintioctopunctata*; Lyctidae; Bostrychidae; Cerambycidae; *Paederus fuscipes*;

Thysanoptera: Thripidae spp. including Thrips spp. such as *Thrips palmi*, Frankliniella spp. such as *Frankliniella occidentalis*, and Sciltothrips spp. such as *Sciltothrips dorsalis*; Phlaeothripidae spp.;

Hymenoptera: Tenthredinidae; Formicidae; Vespidae;

Dictyoptera: Periplaneta spp.; Blatta spp.;

Orthoptera: Acrididae; Gryllotalpidae;

Aphaniptera: Pulex irritans;

Anoplura: Pediculus humanus;

Isoptera: Termitidae;

Acarina: Tetranychidae.

The arthropod controlling composition of the present invention contains the present invention compound and an inert carrier. Generally, it is a preparation obtained by mixing the present invention compound and a carrier such as a solid carrier, a liquid carrier and a gaseous carrier, and if necessary, adding a surfactant and other adjuvant for formulation. The formulation includes, for example, an emulsion, an oil solution, a shampoo formulation, a flowable formulation, a powder, a wettable powder, a granule, a paste formulation, a microcapsule, a foam, an aerosol, a carbon dioxide gas formulation, a tablet, a resin formulation and the like. These formulations can be converted to use into a poison bait, a pesticide coil, an electric pesticide mat, a smoking agent, a fumigant or sheet.

In the pesticide composition of the present invention, the present invention compound is usually contained in an amount of 0.1% to 95% by weight.

The solid carrier for formulation includes, for example, a fine power and a granule of clays (e.g., kaolin clay, diatomite, bentonite, Fubasami clay, acid clay, etc.), synthetic hydrated silicon oxide, talc, ceramic, other inorganic minerals (e.g., sericite, quartz, sulfur, activated carbon, calcium carbonate, hydrated silica) or chemical fertilizers (e.g., ammonium sulfate, ammonium phosphate, ammonium nitrate, ammonium chloride, urea).

The liquid carrier for formulation includes, for example, aromatic or aliphatic hydrocarbons (e.g., xylene, toluene, alkyl naphthalene, phenylxylylethane, kerosine, light oil, hexane, cyclohexane), halogenated hydrocarbons (e.g., chlorobenzene, dichloromethane, dichloroethane, trichloroethane), alcohols (e.g., methanol, ethanol, isopropyl alcohol, butanol, hexanol, ethylene glycol), ethers (e.g., diethyl ether, ethylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, tetrahydrofuran, dioxane), esters (e.g., ethyl acetate, butyl acetate), ketones (e.g., acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexanone), nitriles (e.g., acetonitrile, isobutyronitrile), sulfoxides (e.g., dimethylsulfoxide), acid amides (e.g., N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide), vegetable oils (e.g., soy bean oil, cotton seed oil), vegetable essential oils (e.g., orange oil, hyssop oil, lemon oil) and water.

The gaseous carrier for formulation includes, for example, butane gas, chlorofluorocarbons, liquefied petroleum gas (LPG), dimethyl ether, carbon

dioxide and the like.

The surfactant for formulation includes, for example, alkyl sulfate salts, alkylsulfonic acid salts, alkylarylsulfonic acid salts, alkyl aryl ethers and their polyoxyethylene derivatives, polyethylene glycol ethers, polyhydric
5 alcohol esters, and sugar alcohol derivatives.

The other adjuvant for formulation includes, for example, binders, dispersants and stabilizers, and specifically for example, casein, gelatin, polysaccharides (e.g., starch, gum arabic, cellulose derivatives, alginic acid), lignin derivatives, bentonite, sugars, synthetic water-soluble polymers (e.g.,
10 polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, polyacrylic acid), PAP (isopropyl acid phosphate), BHT (2,6-di-t-butyl-4-methylphenol), BHA (a mixture of 2-t-butyl-4-methoxyphenol and 3-t-butyl-4-methoxyphenol), vegetable oils, mineral oils, fatty acids, and fatty acid esters.

A base for the poison bait includes, for example, grain powders,
15 vegetable oils, sugars, and crystalline cellulose, and further, if necessary, antioxidants such as dibutylhydroxytoluene and nordihydroguaiaretic acid, preservatives such as dehydroacetic acid, agents for preventing children and pets from erroneously eating such as hot pepper powder, and pest-attractive flavors such as cheese flavor, onion flavor and peanut oil may be added to
20 the base.

Arthropod pests can be controlled by applying an effective dose of the present invention compound to pests directly and/or habitats of pests (e.g., nest, plant, soil). Usually the preparation of the pesticide composition of the
25 present invention is used as the present invention compound.

When the pesticide composition of the present invention is used for a control of pests in agriculture and forestry, the application amount is usually 0.1 to 1,000 g as an active ingredient per 1000 m². The emulsions, wettable powders, flowables and microcapsule formulations are usually applied after dilution with water to have an active ingredient concentration of 0.01 to 10000 ppm, while oil solution, powders and granules are usually applied as such. These preparations may be sprayed directly to the plant to be protected from pests. The pests living in a soil can be controlled by treating the soil with these preparations, and the preparations can also be applied to treat seedbeds prior to the planting plants or to treat planting holes or plant bottoms in the planting. Furthermore, the sheet preparation of the pesticide composition of the present invention can be applied by a method such as winding around plants, stretching in the vicinity of plants and laying on the soil surface at the plant bottom.

When the pesticide composition of the present invention is used for a control of epidemic, the application amount is usually 0.001 to 10 mg as an active ingredient per 1 m³ in case of application for open space, and 0.001 to 100 mg as an active ingredient per 1 m² in case of application for plane surface. The emulsions, wettable powders and flowables are usually applied after dilution with water to have an active ingredient concentration of 0.01 to 100,000 ppm, while oil solutions, aerosols, smoking agents and poison baits are usually applied as such, and pesticide coils and electric pesticide mats are applied with emitting active ingredients by heating depending on their formulation form.

The pesticide composition of the present invention can also be used in admixture or combination with other insecticides, nematocides, acaricides, fungicides, herbicides, plant growth regulators, synergists, fertilizers, soil conditioners, animal feeds, and the like.

5 The active ingredients of such other insecticide and acaricide include, for example, pyrethroid compounds such as allethrin, tetramethrin, prallethrin, phenothrin, resmethrin, cyphenothrin, permethrin, cypermethrin, alpha-cypermethrin, zeta-cypermethrin, deltamethrin, tralomethrin, cyfluthrin, beta-cyfluthrin, cyhalothrin, lambda-cyhalothrin,
10 flumethrin, imiprothrin, etofenprox, fenvalerate, esfenvalerate, fenpropathrin, silafluofen, bifenthrin, transfluthrin, flucythrinate, tau-fluvalinate, acrinathrin and tefluthrin; organophosphorus compounds such as dichlorvos, fenitrothion, cyanophos, profenofos, sulprofos, phenthoate, isoxathion, tetrachlorvinphos, fenthion, chlorpyrifos, diazinon, acephate,
15 terbufos, phorate, chlorethoxyfos, fosthiazate, ethoprophos, cadusafos and methidathion; carbamate compounds such as propoxur, carbaryl, metoxadiazone, fenobucarb, methomyl, thiodicarb, alanycarb, benfuracarb, oxamyl, aldicarb and methiocarb; benzoylphenylurea compounds such as lufenuron, chlorfluazuron, hexaflumuron, diflubenzuron, triflumuron,
20 teflubenzuron, flufenoxuron, fluazuron, novaluron and triazuron; juvenile hormone-like substances such as pyriproxyfen, methoprene, hydroprene and fenoxycarb; neonicotinoid compounds such as acetamiprid, nitenpyram, thiacloprid, thiamethoxam and dinotefuran; N-phenyl-pyrazole compounds such as acetoprole and ethiprole; benzoylhydrazine compounds such as
25 tebufenozide, chromafenozide, methoxyfenozide and halofenozide;

diafenthiuron; pymetrozine; flonicamid; triazamate; buprofezin; spinosad; emamectin benzoate; chlorfenapyr; indoxacarb MP; pyridalyl; cyromazine; fenpyroximate; tebufenpyrad; tolfenpyrad; pyridaben; pyrimidifen; fluacrypyrim; etoxazole; fenazaquin; acequinocyl; hexythiazox; clofentezine; fenbutatin oxide; dicofol, propargite; abamectin; milbemectin; amitraz; cartap; bensultap; thiocyclam; endosulfan; spiroticlofen; spiromesifen; and azadirachtin.

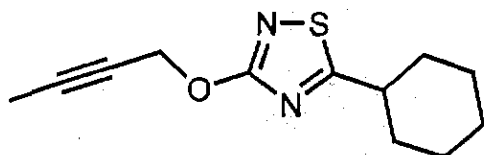
The present invention will be further illustrated by the following production examples, formulation examples, and test examples; however, the present invention is not limited to these examples. First, production examples of the present invention compounds are exemplified.

In the following production examples, the reference production examples, the data of ^1H -NMR were measured in a solvent of deuterium chloroform with tetramethylsilane as the internal standard.

Production Example 1

200 mg of 3-methylsulfonyl-5-cyclohexyl-1,2,4-thiadiazole and 63 mg of 2-butyn-1-ol were dissolved in 2 g of N,N-dimethylformamide, 39 mg of sodium hydride (60% in oil) was added thereto under ice-cooling, and the reaction mixture was stirred for 30 minutes under ice-cooling and for 1 hour at room temperature. Then, the reaction mixture was added to saturated brine, and extracted with t-butyl methyl ether. The organic layer was concentrated under reduced pressure, and the residue obtained was subjected to silica gel column chromatography to give 79 mg of 5-cyclohexyl-3-(2-butynyloxy)-1,2,4-thiadiazole (hereinafter referred to as the present

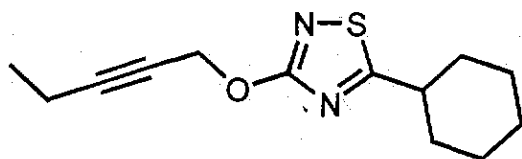
invention compound (1)).



$^1\text{H-NMR}$: 4.97 (s, 2H), 2.99 (m, 1H), 2.15 (d, 2H), 1.88 (m, 5H), 1.73 (d, 1H), 1.56-1.21 (m, 5H)

5 Production Example 2

By using 75 mg of 2-pentyn-1-ol instead of 2-butyne-1-ol according to Production Example 1 was obtained 98 mg of 5-cyclohexyl-3-(2-pentynyloxy)-1,2,4-thiadiazole (hereinafter referred to as the present invention compound (2)).

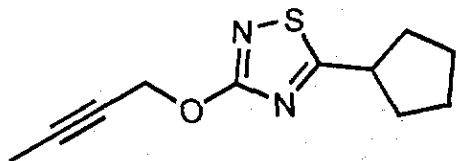


$^1\text{H-NMR}$: 5.00 (s, 2H), 2.99 (m, 1H), 2.24 (q, 2H), 2.13 (d, 2H), 1.85 (d, 2H), 2.74 (d, 1H), 1.56-1.24 (m, 5H), 1.14 (t, 3H)

Production Example 3

300 mg of 3-methylsulfonyl-5-cyclopentyl-1,2,4-thiadiazole and 99 mg of 2-butyne-1-ol were dissolved in 3 g of N,N-dimethylformamide, 62 mg of sodium hydride (60% in oil) was added thereto under ice-cooling, and the reaction mixture was stirred for 30 minutes under ice-cooling. Then, the reaction mixture was added to saturated brine, and extracted with t-butyl methyl ether. The organic layer was concentrated under reduced pressure, and the residue obtained was subjected to silica gel column chromatography to give 155 mg of 5-cyclopentyl-3-(2-butyne-1-yloxy)-1,2,4-thiadiazole

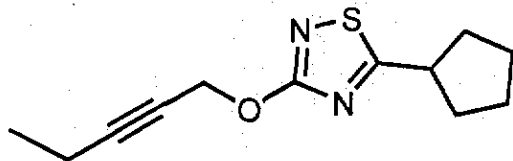
(hereinafter referred to as the present invention compound (3)).



$^1\text{H-NMR}$: 4.97 (s, 2H), 3.43 (m, 1H), 2.19 (m, 2H), 1.89-1.61 (m, 9H)

Production Example 4

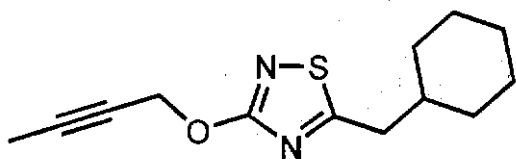
5 By using 119 mg of 2-pentyn-1-ol instead of 2-butyn-1-ol according to Production Example 3 was obtained 187 mg of 5-cyclopentyl-3-(2-pentynyloxy)-1,2,4-thiadiazole (hereinafter referred to as the present invention compound (4)).



10 $^1\text{H-NMR}$: 5.00 (s, 2H), 3.45 (m, 1H), 2.23 (m, 4H), 1.87-1.68 (m, 6H), 1.13 (t, 3H)

Production Example 5

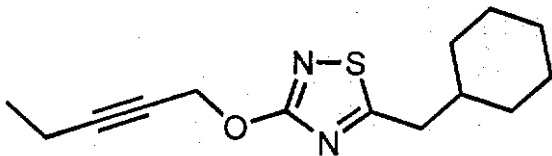
300 mg of 3-methylsulfonyl-5-(cyclohexyl)methyl-1,2,4-thiadiazole and 89 mg of 2-butyn-1-ol were dissolved in 2.5 g of N,N-dimethylformamide, 15 55 mg of sodium hydride (60% in oil) was added thereto, and the reaction mixture was stirred for 30 minutes under ice-cooling. Then, the reaction mixture was added to saturated brine, and extracted with t-butyl methyl ether. The organic layer was concentrated under reduced pressure, and the residue obtained was subjected to silica gel column chromatography to give 20 222 mg of 5-(cyclohexyl)methyl-3-(2-butynyloxy)-1,2,4-thiadiazole (hereinafter referred to as the present invention compound (5)).



$^1\text{H-NMR}$: 4.98 (s, 2H), 2.89 (d, 2H), 1.87 (s, 3H), 1.82-1.62 (m, 6H), 1.31-0.98 (m, 5H)

Production Example 6

By using 106 mg of 2-pentyn-1-ol instead of 2-butyn-1-ol according to Production Example 5 was obtained 231 mg of 5-(cyclohexyl)methyl-3-(2-pentynyloxy)-1,2,4-thiadiazole (hereinafter referred to as the present invention compound (6)).

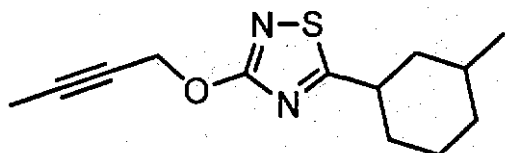


$^1\text{H-NMR}$: 4.99 (s, 2H), 2.86 (d, 2H), 2.24 (m, 2H), 1.84-1.65 (m, 6H), 1.30-0.96 (m, 8H)

Production Example 7

350 mg of 3-methylsulfonyl-5-(3-methylcyclohexyl)-1,2,4-thiadiazole and 104 mg of 2-butyn-1-ol were dissolved in 3 ml of N,N-dimethylformamide, 75 mg of sodium hydride (60% in oil) was added thereto under ice-cooling, and the reaction mixture was stirred for 20 minutes under ice-cooling and for 20 minutes under room temperature. Then, the reaction mixture was added to saturated brine, and extracted with t-butyl methyl ether. The organic layer was concentrated under reduced pressure, and the residue obtained was subjected to silica gel column chromatography to give 280 mg of 5-(3-methylcyclohexyl)-3-(2-butynyloxy)-1,2,4-thiadiazole

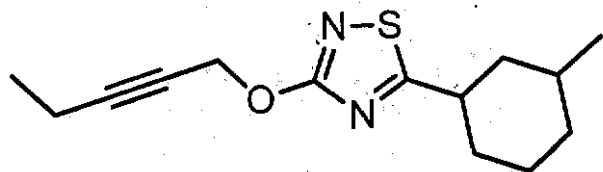
(hereinafter referred to as the present invention compound (7)).



¹H-NMR: 4.97 (s, 2H), 3.00 (m, 0.7H), 2.91 (m, 0.3H), 2.21-1.95 (m, 3H),
1.95-1.78 (m, 4H), 1.78-1.68 (d, 1H), 1.68-1.27 (m, 3H), 1.27-1.01 (m, 1H),
0.94 (m, 3H)

Production Example 8

By using 125 mg of 2-pentyn-1-ol instead of 2-butyn-1-ol according to
Production Example 7 was obtained 270 mg of 5-(3-methylcyclohexyl)-3-(2-
pentynyloxy)-1,2,4-thiadiazole (hereinafter referred to as the present
invention compound (8)).

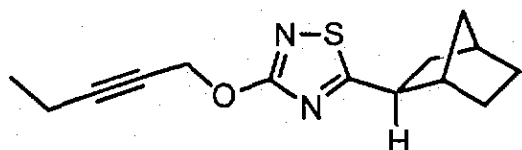


¹H-NMR: 4.99 (s, 2H), 3.00 (m, 0.7H), 2.90 (m, 0.3H), 2.23 (m, 2H), 2.14 (m,
2H), 2.06-1.68 (m, 3H), 1.68-1.28 (m, 3H), 1.13 (m, 4H), 0.95 (m, 3H)

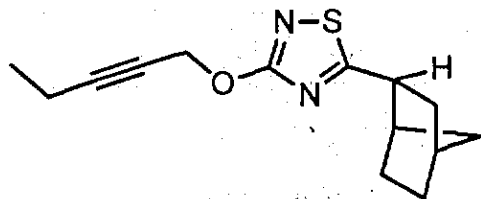
Production Example 9

300 mg of 3-methylsulfonyl-5-(2-norbornyl)-1,2,4-thiadiazole and 107
mg of 2-pentyn-1-ol were dissolved in 2.5 g of N,N-dimethylformamide, 60
mg of sodium hydride (60% in oil) was added thereto under ice-cooling, and
the reaction mixture was stirred for 30 minutes under ice-cooling and for 1
hour under room temperature. Then, the reaction mixture was added to
saturated brine, and extracted with t-butyl methyl ether. The organic layer
was concentrated under reduced pressure, and the residue obtained was

subjected to silica gel column chromatography to give 5-(2-norbornyl)-3-(2-butynyloxy)-1,2,4-thiadiazole. 150 mg of the *exo*-isomer having low polarity (hereinafter referred to as the present invention compound (9-1)) and 50 mg of the *endo*-isomer having high polarity (hereinafter referred to as the present invention compound (9-2)) were obtained by using hexane-ethyl acetate system as a carrier solvent.



¹H-NMR: 4.99 (s, 2H), 3.05 (t, 1H), 2.50 (s, 1H), 2.40 (s, 1H), 2.24 (m, 2H), 1.83 (d, 2H), 1.68-1.53 (m, 3H), 1.39 (m, 1H), 1.27 (m, 2H), 1.14 (t, 3H)

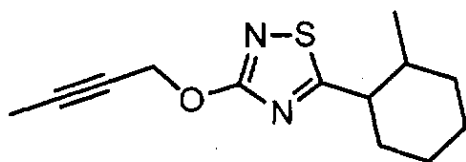


¹H-NMR: 4.99 (s, 2H), 3.45 (m, 1H), 2.66 (m, 1H), 2.38 (m, 1H), 2.23 (m, 2H), 2.11 (m, 1H), 1.55 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.39 (m, 1H), 1.26 (m, 2H), 1.16 (t, 3H)

Production Example 10

160 mg of 3-methylsulfonyl-5-(2-methylcyclohexyl)-1,2,4-thiadiazole and 52 mg of 2-butyne-1-ol were dissolved in 1.5 ml of N,N-dimethylformamide, 32 mg of sodium hydride (60% in oil) was added thereto under ice-cooling, and the reaction mixture was stirred for 1 hour under ice-cooling and for 12 hours at room temperature. Then, the reaction mixture was added to saturated brine, and extracted with t-butyl methyl ether. The organic layer was concentrated under reduced pressure, and the residue

obtained was subjected to silica gel column chromatography to give 39 mg of 5-(2-methylcyclohexyl)-3-(2-butynyloxy)-1,2,4-thiadiazole (hereinafter referred to as the present invention compound (10)).

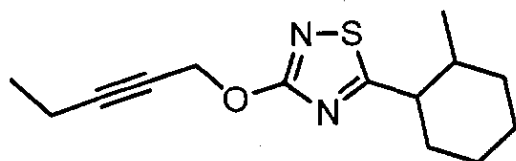


5 $^1\text{H-NMR}$: 4.98 (s, 2H), 3.05-2.93 (m, 1H), 2.16 (m, 2H), 1.88-1.65, 1.65-0.84 (m, 15H)

mass: $m/e=250(M^+)$

Production Example 11

By using 62 mg of 2-pentyn-1-ol instead of 2-butyne-1-ol according to
10 Production Example 10 was obtained 58 mg of 5-(2-methylcyclohexyl)-3-(2-pentyloxy)-1,2,4-thiadiazole (hereinafter referred to as the present invention compound (11)).



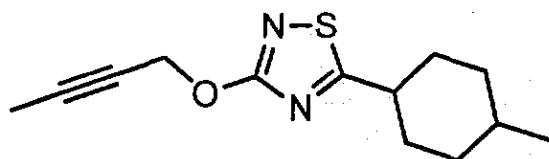
$^1\text{H-NMR}$: 5.05 (s, 2H), 3.04-2.93 (m, 1H), 2.30-0.84 (m, 17H)

15 mass: $m/e=264(M^+)$

Production Example 12

400 mg of 3-methylsulfonyl-5-(4-methylcyclohexyl)-1,2,4-thiadiazole and 129 mg of 2-butyne-1-ol were dissolved in 3 ml of N,N-dimethylformamide; 80 mg of sodium hydride (60% in oil) was added thereto
20 under ice-cooling, and the reaction mixture was stirred for 1 hour under ice-cooling and for 12 hours at room temperature. Then, the reaction mixture

was added to saturated brine, and extracted with t-butyl methyl ether. The organic layer was concentrated under reduced pressure, and the residue obtained was subjected to silica gel column chromatography to give 258 mg of 5-(4-methylcyclohexyl)-3-(2-butynyloxy)-1,2,4-thiadiazole (hereinafter referred to as the present invention compound (12)).

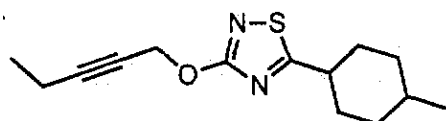


$^1\text{H-NMR}$: 4.98 (s, 2H), 3.02-2.85 (m, 1H), 2.15, 1.87-0.93 (m, 17H)

mass: $m/e = 250 (M^+)$

Production Example 13

By using 155 mg of 2-pentyn-1-ol instead of 2-butyne-1-ol according to Production Example 12 was obtained 282 mg of 5-(4-methylcyclohexyl)-3-(2-pentyloxy)-1,2,4-thiadiazole (hereinafter referred to as the present invention compound (13)).



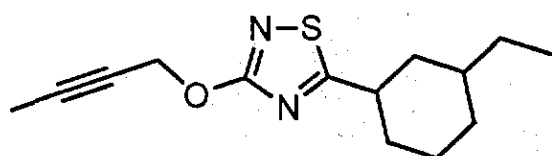
$^1\text{H-NMR}$: 5.00 (s, 2H), 3.05-2.86 (m, 1H), 2.23, 2.13, 1.83, 1.83-1.20, 1.20-1.00, 1.00-0.89 (m, 17H)

mass: $m/e = 264 (M^+)$

Production Example 14

170 mg of 3-methylsulfonyl-5-(3-ethylcyclohexyl)-1,2,4-thiadiazole and 52 mg of 2-butyne-1-ol were dissolved in 1.5 ml of N,N-dimethylformamide, 32 mg of sodium hydride (60% in oil) was added thereto under ice-cooling, and the reaction mixture was stirred for 1 hour under ice-

cooling and for 12 hours under room temperature. Then, the reaction mixture was added to saturated brine, and extracted with t-butyl methyl ether. The organic layer was concentrated under reduced pressure, and the residue obtained was subjected to silica gel column chromatography to give
5 80 mg of 5-(3-ethylcyclohexyl)-3-(2-butynyloxy)-1,2,4-thiadiazole (hereinafter referred to as the present invention compound (14)).

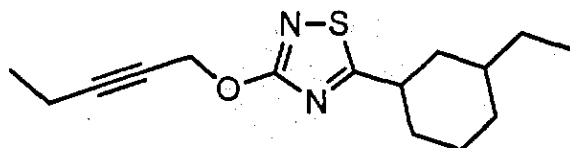


$^1\text{H-NMR}$: 4.97 (s, 2H), 3.03-2.90 (m, 1H), 2.16 (m, 2H), 1.95-1.78 (m, 6H),
1.48-1.25 (m, 5H), 1.13 (m, 1H), 0.90 (m, 3H)

10 mass: $m/e = 264 (M^+)$

Production Example 15

By using 63 mg of 2-pentyn-1-ol instead of 2-butyne-1-ol according to Production Example 14 was obtained 83 mg of 5-(3-ethylcyclohexyl)-3-(2-pentynyloxy)-1,2,4-thiadiazole (hereinafter referred to as the present
15 invention compound (15)).

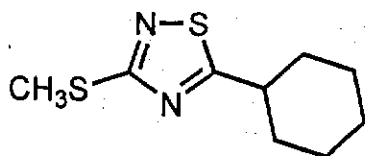


$^1\text{H-NMR}$: 4.99 (s, 2H), 3.03-2.93 (m, 1H), 2.28-2.13, 1.93-1.79, 1.46-1.23, 1.13,
0.89 (m, 19H)

20 Productions of intermediates of the present invention compounds are here exemplified as Reference Production Example.

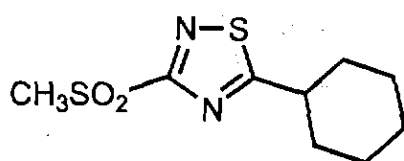
Reference Production Example 1

500 mg of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole and 122 mg of {1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene} dichloro palladium(II) dichloromethane complex were dissolved in 6 ml of tetrahydrofuran under nitrogen atmosphere, 6.58 ml of solution of cyclohexyl zinc bromide in tetrahydrofuran (0.5 mol/l) was added thereto under ice-cooling taking for about 5 minutes, and the reaction mixture was stirred for 16 hours at room temperature. Then, the reaction mixture was concentrated, and the residue subjected to silica gel column chromatography to give 370 mg of 3-methylthio-5-cyclohexyl-1,2,4-thiadiazole.



¹H-NMR: 3.05 (m, 1H), 3.68 (s, 3H), 2.13 (d, 2H), 1.86 (d, 2H), 1.74 (d, 1H), 1.50-1.24 (m, 5H)

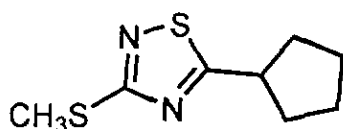
370 mg of 3-methylthio-5-cyclohexyl-1,2,4-thiadiazole was dissolved in 8 ml of chloroform, 1.12 g of 3-chloroperoxybenzoic acid (content >65%) was added thereto, and the reaction mixture was stirred for 7 hours under ice-cooling. Then, the reaction mixture was added to saturated sodium hydrogensulfite aqueous solution, and separated. The organic layer was washed with sodium hydrogencarbonate aqueous solution, dried over anhydrous sodium sulfate, concentrated to give 444 mg of 3-methylsulfonyl-5-cyclohexyl-1,2,4-thiadiazole.



$^1\text{H-NMR}$: 3.38 (s, 3H), 2.19 (m, 1H), 2.21 (d, 2H), 1.88 (d, 2H), 1.78 (d, 1H), 1.54-1.24 (m, 5H)

5 Reference Production Example 2

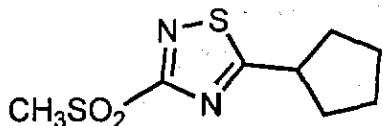
1.00 g of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole and 244 mg of {1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene} dichloro palladium(II) dichloromethane complex were dissolved in 12 ml of tetrahydrofuran under nitrogen atmosphere, 13.2 ml of solution of cyclopentyl zinc bromide in
 10 tetrahydrofuran (0.5 mol/l) was added thereto under ice-cooling taking for about 15 minutes, and the reaction mixture was stirred for 13 hours at room temperature. Then, the reaction mixture was concentrated, and the residue subjected to silica gel column chromatography to give 710 mg of 3-methylthio-5-cyclopentyl-1,2,4-thiadiazole.



15 $^1\text{H-NMR}$: 3.49 (m, 1H), 2.67 (s, 3H), 2.22-2.19 (m, 2H), 1.83-1.72 (m, 6H)

710 mg of 3-methylthio-5-cyclopentyl-1,2,4-thiadiazole was dissolved in 15 ml of chloroform, 1.89 g of 3-chloroperoxybenzoic acid (content >65%) was added thereto, and the reaction mixture was stirred for 30 minutes
 20 under ice-cooling and for 3.5 hours at room temperature. Then, the reaction mixture was added to saturated sodium hydrogensulfite aqueous solution, and separated. The organic layer was washed with sodium

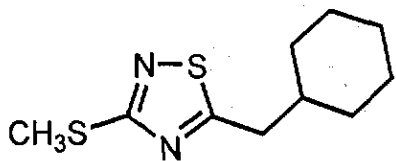
hydrogencarbonate aqueous solution, dried over anhydrous sodium sulfate, concentrated to give 804 mg of 3-methylsulfonyl-5-cyclopentyl-1,2,4-thiadiazole.



5 $^1\text{H-NMR}$: 3.61 (m, 1H), 3.37 (s, 3H), 2.31-2.26 (m, 2H), 1.88-1.77 (m, 6H)

Reference Production Example 3

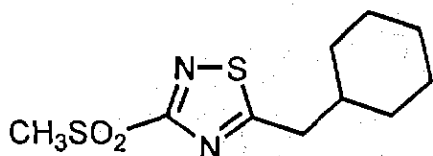
1.00 g of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole and 244 mg of {1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene} dichloro palladium(II) dichloromethane
 10 complex were dissolved in 12 ml of tetrahydrofuran under nitrogen atmosphere, 13.2 ml of solution of (cyclohexyl)methyl zinc bromide in tetrahydrofuran (0.5 mol/l) was added thereto under ice-cooling taking for about 10 minutes, and the reaction mixture was stirred for 30 minutes under ice-cooling and for 8 hours at room temperature. Then, the reaction
 15 mixture was concentrated, and the residue subjected to silica gel column chromatography to give 1.29 g of 3-methylthio-5-(cyclohexyl)methyl-1,2,4-thiadiazole.



$^1\text{H-NMR}$: 2.93 (d, 2H), 2.67 (s, 3H), 1.77-1.65 (m, 6H), 1.27-1.01 (m, 5H)

20 1.2 g of 3-methylthio-5-(cyclohexyl)methyl-1,2,4-thiadiazole was dissolved in 20 ml of chloroform, 2.78 g of 3-chloroperoxybenzoic acid (content >65%) was added thereto, and the reaction mixture was stirred for

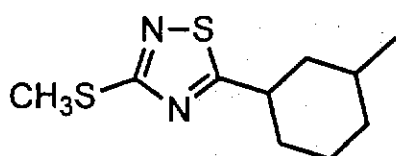
1 hour under ice-cooling and for 16 hours at room temperature. Then, the reaction mixture was added to saturated sodium hydrogensulfite aqueous solution, and separated. The organic layer was washed with sodium hydrogencarbonate aqueous solution, dried over anhydrous sodium sulfate, concentrated to give 1.4 g of 3-methylsulfonyl-5-(cyclohexyl)methyl-1,2,4-thiadiazole.



$^1\text{H-NMR}$: 3.38 (s, 3H), 3.06 (d, 2H), 1.88-1.65 (m, 6H), 1.29-1.05 (m, 5H)

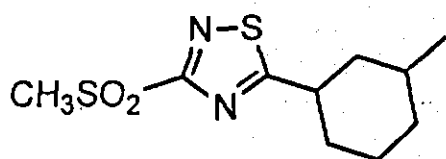
Reference Production Example 4

1.31 g of zinc foil (99.998%) and 190 mg of 1,2-dibromoethane was added into 2 ml of tetrahydrofuran under nitrogen atmosphere and the mixture was heated in an oil bath at 65°C for 1 minute. After cooling to room temperature, 0.1 ml of trimethylsilyl chloride, 2.14 g of 3-methylcyclohexyl iodide and 10 ml of tetrahydrofuran were added to the mixture, and the mixture was exposed to ultrasonic wave in a water bath for 4 hours. Further, 1.31 g of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole, 390 mg of {1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene} dichloro palladium(II) dichloromethane complex and 10 ml of tetrahydrofuran were added in the mixture, and the reaction mixture was stirred for 3.5 days at room temperature. The reaction mixture was concentrated, and the residue subjected to silica gel column chromatography to give 790 mg of 5-(3-methylcyclohexyl)-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole.



$^1\text{H-NMR}$: 3.12-2.91 (m, 1H), 2.68 (s, 3H), 2.16 (m, 2H), 1.91-1.72 (m, 2H),
1.60-1.34 (m, 4H), 1.23-1.02 (m, 1H), 0.97 (t, 3H)

700 mg of 5-(3-methylcyclohexyl)-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole was
5 dissolved in 6 ml of chloroform, 1.73 g of 3-chloroperoxybenzoic acid (content
>65%) was added thereto, and the reaction mixture was stirred for 30
minutes under ice-cooling and for 1.5 hours under room temperature. Then,
the reaction mixture was added to saturated sodium hydrosulfite
aqueous solution, and separated. The organic layer was washed with
10 sodium hydrogencarbonate aqueous solution, dried over anhydrous sodium
sulfate, concentrated to give 784 mg of 3-methylsulfonyl-5-(3-
methylcyclohexyl)-1,2,4-thiadiazole.

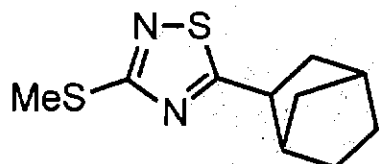


$^1\text{H-NMR}$: 3.38 (s, 3H), 3.24-3.02 (m, 1H), 2.24 (m, 2H), 1.96-1.74 (m, 2H),
15 1.67-1.38 (m, 4H), 1.28-1.06 (m, 1H), 0.98 (t, 3H)

Reference Production Example 5

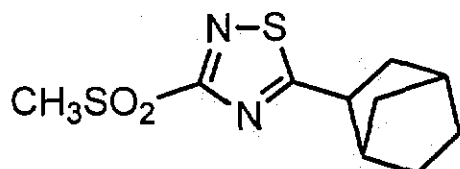
1.67 g of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole and 245 mg of {1,1'-
bis(diphenylphosphino)ferrocene} dichloro palladium(II) dichloromethane
complex were dissolved in 10 ml of tetrahydrofuran under nitrogen
20 atmosphere, 21.2 ml of solution of *exo*-2-norbornyl zinc chloride in
tetrahydrofuran (0.5 mol/l) was added thereto at room temperature, and the

reaction mixture was stirred for 1 day at room temperature. Then, the reaction mixture was concentrated, and the residue subjected to silica gel column chromatography to give 1.0 g of 5-(2-norbornyl)-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole.



¹H-NMR: 3.50 (m, 0.3H), 3.15 (m, 0.7H), 2.68 (s), 2.67 (s, 3H), 2.51 (br), 2.42 (br), 2.18 (m), 1.95-1.79 (m), 1.70-1.33 (m), 1.28 (m, 10H)

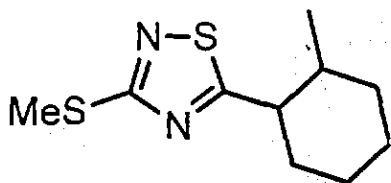
1.0 g of 5-(2-norbornyl)-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole was dissolved in 9 ml of chloroform, 3.67 g of 3-chloroperoxybenzoic acid (content >65%) was added thereto, and the reaction mixture was stirred for 30 minutes under ice-cooling and for 1 day at room temperature. Then, the reaction mixture was added to saturated sodium hydrogensulfite aqueous solution, and separated. The organic layer was washed with sodium hydrogencarbonate aqueous solution, dried over anhydrous sodium sulfate, concentrated to give 833 mg of 5-(2-norbornyl)-3-methylsulfonyl-1,2,4-thiadiazole.



¹H-NMR: 3.63 (m, 0.3H), 3.38 (s, 0.3H), 3.37 (s, 0.7), 3.25 (m, 0.7H), 2.75 (m, 0.3H), 2.56 (br), 2.48 (br), 2.23 (m), 1.98 (m, 2H), 1.87 (m), 1.75-1.38 (m), 1.32 (m), 1.16 (m, 10H)

Reference Production Example 6

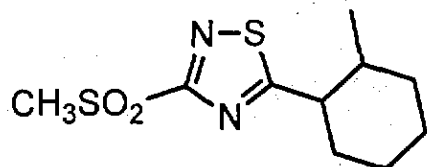
583 mg of zinc powder and 83 mg of 1,2-dibromoethane was added into 9 ml of tetrahydrofuran under nitrogen atmosphere and the mixture was refluxed for 1 minute. After cooling to room temperature, 49 mg of trimethylsilyl chloride and 3.0 g of 2-methylcyclohexyl iodide were added to the mixture, and the mixture was stirred for 6 hours at room temperature. Further, 1.49 g of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole and 109 mg of {1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene} dichloro palladium(II) dichloromethane complex were added in the mixture, and the reaction mixture was stirred for 15 hours at room temperature and refluxed for 5 hours. The reaction mixture was concentrated, and the residue subjected to silica gel column chromatography to give 564 mg of 5-(2-methylcyclohexyl)-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole.



¹H-NMR: 3.12-3.02, 2.95 (m, 1H), 2.68 (s, 3H), 2.14 (m, 2H), 1.90-1.02 (m), 0.96 (m), 0.82 (m, 10H)

500 mg of 5-(2-methylcyclohexyl)-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole was dissolved in 6.5 ml of chloroform, 1.62 g of 3-chloroperoxybenzoic acid (content >65%) was added thereto taking for 20 minutes, and the reaction mixture was stirred for 30 minutes under ice-cooling and for 1.5 hours under room temperature. Then, the reaction mixture was added to saturated sodium hydrogensulfite aqueous solution, and separated. The organic layer was washed with sodium hydrogencarbonate aqueous solution, dried over anhydrous sodium sulfate, concentrated to give 466 mg of 3-

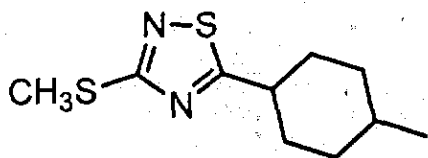
methylsulfonyl-5-(2-methylcyclohexyl)-1,2,4-thiadiazole.



$^1\text{H-NMR}$: 3.38 (m, 3H), 3.19 (m, 1H), 2.22 (br), 1.96-1.03 (m), 0.97 (m), 0.83 (m, 12H)

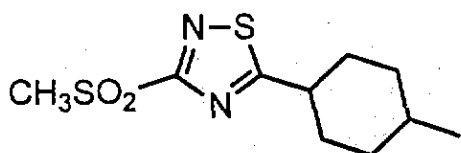
5 Reference Production Example 7

By using 3.0 g of 4-methylcyclohexyl iodide instead of 2-methylcyclohexyl according to Reference Production Example 6 was obtained 1.03 g of 5-(4-methylcyclohexyl)-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole.



10 $^1\text{H-NMR}$: 3.12-2.92 (m, 1H), 2.69 (s, 3H), 2.16 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.80-1.03 (m), 0.97 (m, 8H)

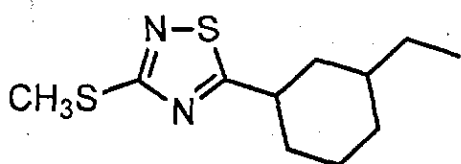
900 mg of 5-(4-methylcyclohexyl)-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole was dissolved in 8 ml of chloroform, 2.22 g of 3-chloroperoxybenzoic acid (content >65%) was added thereto taking for 20 minutes, and the reaction mixture was stirred for 4 hours at room temperature. Then, the reaction mixture was added to saturated sodium hydrogensulfite aqueous solution, and separated. The organic layer was washed with sodium hydrogencarbonate aqueous solution, dried over anhydrous sodium sulfate, concentrated to give 1.11 g of 3-methylsulfonyl-5-(4-methylcyclohexyl)-1,2,4-thiadiazole.



$^1\text{H-NMR}$: 3.39 (s, 3H), 3.27-3.05 (m, 1H), 2.26 (m), 2.14-1.06 (m), 0.97 (m, 12H)

Reference Production Example 8

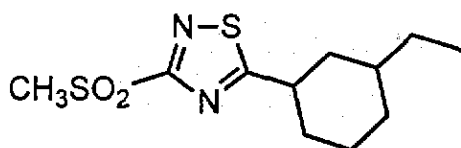
439 mg of zinc powder and 63 mg of 1,2-dibromoethane was added into 7 ml of tetrahydrofuran under nitrogen atmosphere and the mixture was refluxed for 1 minute. After cooling to room temperature, 36 mg of trimethylsilyl chloride and 3.0 g of 3-ethylcyclohexyl iodide were added to the mixture, and the mixture was stirred for 6 hours at room temperature. Further, 561 mg of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole and 137 mg of {1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene} dichloro palladium(II) dichloromethane complex were added in the mixture, and the reaction mixture was refluxed for 17 hours. The reaction mixture was concentrated, and the residue subjected to silica gel column chromatography to give 384 mg of 5-(3-ethylcyclohexyl)-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole.



$^1\text{H-NMR}$: 3.06 (m, 1H), 2.68 (s, 3H), 2.22-2.14 (m, 2H), 1.92-1.80 (m, 2H), 1.45-1.09, 0.91 (m, 10H)

320 mg of 5-(3-ethylcyclohexyl)-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole was dissolved in 2.5 ml of chloroform, 738 mg of 3-chloroperoxybenzoic acid (content >65%) was added thereto taking for 20 minutes, and the reaction

60
mixture was stirred for 20 minutes at room temperature. Then, the reaction mixture was added to saturated sodium hydrogensulfite aqueous solution, and separated. The organic layer was washed with sodium hydrogencarbonate aqueous solution, dried over anhydrous sodium sulfate, concentrated to give 380 mg of 3-methylsulfonyl-5-(3-ethylcyclohexyl)-1,2,4-thiadiazole.



¹H-NMR: 3.37 (s, 3H), 3.23-3.09 (m, 1H), 2.26 (m), 1.95 (m), 1.85 (m), 1.58-1.02 (m, 11H), 0.92 (t, 3H)

10 Formulation Examples are exemplified below. In addition, "part" means a part by weight. The present invention compounds are designated by their compound numbers shown above.

Formulation Example 1

15 9 Parts of each of the present invention compounds (1) to (15) are dissolved in 37.5 parts of xylene and 37.5 parts of dimethylformamide, and 10 parts of polyoxyethylene styryl phenyl ether and 6 parts of calcium dodecylbenzenesulfonate are added thereto, followed by well stirring and mixing, to give an emulsion for each compound.

20 Formulation Example 2

9 Parts of each of the present compounds (1) to (15) is added to a mixture containing 4 parts of sodium laurylsulfate, 2 parts of calcium lignin sulfonate, 20 parts of synthetic hydrated silicone oxide fine powder, and 65

parts of diatomaceous earth, followed by well stirring and mixing, to give a wettable powder for each compound.

Formulation Example 3

To 3 parts of each of the present invention compounds (1) to (15) are
5 added 5 parts of synthetic hydrated silicon oxide fine powder, 5 parts of sodium dodecylbenzenesulfonate, 30 parts of bentonite and 57 parts of clay, followed by well stirring and mixing. Then an appropriate amount of water is added to this mixture, followed by further stirring, granulating with a granulator and air drying, to give a granule for each compound.

10 Formulation Example 4

4.5 Parts of each of the present invention compounds (1) to (15), 1
part of synthetic hydrated silicon oxide fine powder, 1 part of Doriresu B (Sankyo Co., Ltd.) as a flocculant and 7 parts of clay are well mixed with a mortar, followed by stirring and mixing with a juice mixer. To the resulting
15 mixture is added 86.5 parts of cut clay, followed by well stirring and mixing, to give a powder for each compound.

Formulation Example 5

10 Parts of each of the present invention compounds (1) to (15), 35
parts of white carbon containing 50 parts of polyoxyethylene alkyl ether
20 sulfate ammonium salt and 55 parts of water are mixed and pulverized by the wet grinding method to give a formulation for each compound.

Formulation Example 6

0.5 Parts of each of the present invention compounds (1) to (15) are
dissolved in 10 parts of dichloromethane, and the resulting solution is mixed
25 with 89.5 parts of Iso-Par M (isoparaffine: registered trade name for

EXXON CHEMICAL LTD) to give an oil solution.

Formulation Example 7

0.1 Parts of each of the present invention compounds (1) to (15) and 49.9 parts of NEO-CHIOZOL (CHUO KASEI Co., LTD) are charged into aerosol can, and aerosol valve is fixed to the can. Then 25 parts of dimethyl ether and 25 parts of LPG are filled in the can, followed by shaking and fitting an actuator on it, to give an oil aerosol.

Formulation Example 8

0.6 Parts of each of the present invention compounds (1) to (15), 0.01 parts of BHT, 5 parts of xylene, 3.39 parts of deodorized kerosene and 1 part of emulsifier [Atmos 300(registered trade name for ATMOS CHEMICAL LTD)] are mixed and dissolved. The resulting solution and 50 parts of distilled water are charged into aerosol container, and a valve is fixed to the container. 40 Parts of propellant (LPG) are charged under pressure through the valve to give an aqueous aerosol.

The following test example will demonstrate that the present invention compounds is useful as active ingredient of an arthropod pests controlling composition.

Test Example

The formulation of each of the present invention compounds (1) to (15) according to Formulation Example 5 was diluted with water so that the active ingredient concentration came to 500 ppm to prepare a spray solution.

A polyethylene cup was seeded with cucumber and a plant was grown until the first true leaf was developed, on which about twenty *Aphis gossypii*

(cotton aphid) are allowed to be parasitic. On the next day, the above spray solution was applied at a ratio of 20 ml/cup to the cucumber plant. On the sixth day after the application, the number of *Aphis gossypii* was examined.

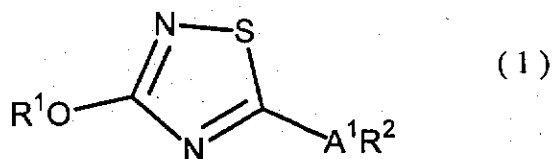
As a result, in the treatment with each of the present invention
5 compounds (1) to (15), the number of parasitic *Aphis gossypii* was not greater than 3.

Industrial Applicability

Arthropod pests such as insect pests, acarine pests and the like can
10 be effectively controlled by the present invention.

CLAIMS

1. A 1,2,4-thiadiazole compound represented by the formula (1):



wherein, R¹ represents C3-C7 alkynyl that may be substituted
with halogen atom; R² represents C3-C8 cycloalkyl, C5-C8
cycloalkenyl or C7-C11 bicycloalkyl, wherein the C3-C8 cycloalkyl,
the C5-C8 cycloalkenyl and the C7-C11 bicycloalkyl may be
substituted with a substituent(s) selected from a group of C1-C4
alkyl, halogen atom and trifluoromethyl; A¹ represents a single
bond, C1-C2 alkylene or C2-C3 alkylidene.

2. The 1,2,4-thiadiazole compound according to claim 1, wherein R² is
C3-C8 cycloalkyl which may be substituted with C1-C4 alkyl in the formula
(1).

3. The 1,2,4-thiadiazole compound according to claim 1 or 2, wherein A¹
is single bond in the formula (1).

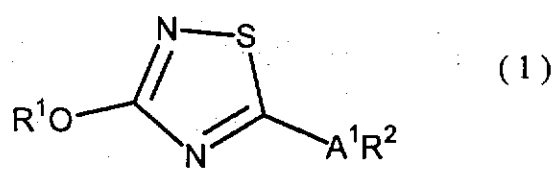
4. The 1,2,4-thiadiazole compound according to claim 1 or 2, wherein A¹
is C1-C2 alkylene in the formula (1).

5. The 1,2,4-thiadiazole compound according to claim 1 or 2, wherein R¹
is 2-butynyl or 2-pentynyl in the formula (1).

6. An arthropod controlling composition comprising the 1,2,4-thiadiazole compound according to claim 1 and an inert carrier.
- 5 7. A method for controlling arthropod pests comprising applying an effective dose of the 1,2,4-thiadiazole compound according to claim 1 to the arthropod pests or habitat of the arthropod pests.
8. Use of the 1,2,4-thiadiazole compound according to claim 1 for the
10 arthropod pests controlling composition.

ABSTRACT

The present invention relates to a novel 1,2,4-thiadiazole compound represented by the formula (1):



wherein, R¹ represents C3-C7 alkynyl that may be substituted with halogen atom; R² represents C3-C8 cycloalkyl which may be substituted with C1-C4 alkyl, halogen atom and trifluoromethyl or the like; A¹ represents a single bond, C1-C2 alkylene or C2-C3 alkylidene.

The 1,2,4-thiadiazole compound has an excellent arthropod controlling activity, and can effectively control an arthropod pests such as insect pests, acarine pests and the like.

COMPUESTOS DE 1,2,4-TIADIAZOL Y COMPOSICION CONTROLADORA DE ARTRÓPODOS QUE CONTIENE LOS MISMOS

CAMPO DE LA TÉCNICA

5 La presente invención se refiere a compuestos de 1,2,4-tiadiazol y a la composición controladora de artrópodos que contiene los mismos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 En tanto que varias composiciones pesticidas se han usado con el propósito de controlar plagas de artrópodos tales como plagas de insectos, plagas de acarina y similares, algunas veces el efecto de tales composiciones pesticidas, no es suficiente y por lo se desea desarrollar composiciones novedosas de control de artrópodos que tengan un efecto suficiente.

15 El objetivo de la presente invención es proporcionar compuestos novedosos que tengan un efecto controlador sobre artrópodos, composiciones controladoras de artrópodos que contienen los mismos compuestos y métodos para controlar artrópodos mediante la aplicación de dosis efectivas de los mismos compuestos a las plagas o en sus hábitats.

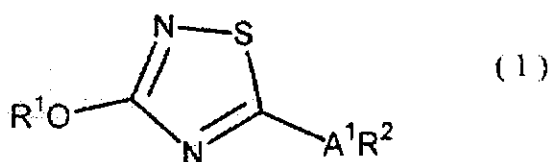
20

RESUMEN DE LA INVENCION

25 Los presentes inventores han estudiado de manera exhaustiva con el fin de hallar compuestos que tengan una excelente actividad controladora de artrópodos y como resultado, encontraron que los compuestos de 1,2,4-tiadiazol de fórmula (1) como se muestra más adelante, tienen una excelente

actividad controladora de plagas de artrópodos tales como insectos y acarina, completando de este modo la presente invención.

Especialmente, la presente invención está relacionada con un compuesto de 1,2,4-tiadiazol representado por la fórmula (1) (de aquí en adelante denominado compuesto(s) de la presente invención):



en donde, R¹ representa alquínilo C3-C7 que puede ser sustituido con un átomo de halógeno; R² representa cicloalquilo C3-C8, cicloalquenilo C5-C8 o bicicloalquilo C7-C11, en donde el cicloalquilo C3-C8, el cicloalquenilo C5-C8 y el bicicloalquilo C7-C11 puede ser sustituido con un(os) sustituyente(s) seleccionado de un grupo de alquilo C1-C4, átomo de halógeno y trifluorometilo; A¹ representa un enlace sencillo, alquilenos C1-C2 ó alquilideno C2-C3;

una composición controladora de artrópodos que contiene el presente compuesto de la invención como ingrediente activo; y un método para controlar plagas de artrópodos que comprende la aplicación de una dosis efectiva del presente compuesto de la invención a las plagas de artrópodos o a los hábitats de plagas de artrópodos.

MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION.

En la presente invención, los siguientes grupos sirven de ejemplo de cada uno de los sustituyentes descritos anteriormente.

El alquínilo C3-C7 que puede ser sustituido con un átomo de halógeno representado por R¹ que incluye por ejemplo, 2-propinilo, 2-butinilo, 4-fluoro-2-butinilo, 3-butinilo, 1-metil-2-butinilo, 2-pentinilo, 3-pentinilo, 4,4,-dimetil-2-pentinilo, 3-cloro-2-propinilo, 3-bromo-2-propinilo, 3-yodo-2-propinilo y 1-metil-2-propinilo.

En el cicloalquilo C3-C8, el cicloalquénilo C5-C8 y el bicicloalquilo C7-C11 representados por R², el alquilo C1 a C4 incluye, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo y 1,1-dimetiletilo.

El cicloalquilo C3-C8 que puede ser sustituido con un sustituyente(s) seleccionado de un grupo de alquilo C1-C4, átomo de halógeno y trifluorometilo representado por R² incluye, por ejemplo, ciclobutilo, ciclopentilo, 2-metilciclopentilo, 3-metilciclopentilo, 2-etilciclopentilo, 3-etilciclopentilo, 2,5-dimetilciclopentilo, 3,4-dimetilciclopentilo, ciclohexilo, 2-metilciclohexilo, 3-metilciclohexilo, 4-metilciclohexilo, 2-etilciclohexilo, 3-etilciclohexilo, 4-etilciclohexilo, 2-propilciclohexilo, 3-propilciclohexilo, 4-propilciclohexilo, 3-isopropilciclohexilo, 3,3-dimetilciclohexilo, 3,5-dimetilciclohexilo, 3,5-dietilciclohexilo, 4,4-dimetilciclohexilo, 3,3,5,5-tetrametilciclohexilo, 3-fluorociclohexilo, 3-clorociclohexilo, 3-bromociclohexilo, 3-trifluorometilciclohexilo, 3,5-difluorociclohexilo, 3,5-diclorociclohexilo, 3,5-dibromociclohexilo, 3,5-bis(trifluorometil)ciclohexilo, 1-clorociclohexilo, 1-bromociclohexilo, 1-cloro-3-metilciclohexilo, 1-bromo-3-metilciclohexilo, 1-cloro-

3,5-dimetilciclohexilo, 1-bromo-3,5-dimetilciclohexilo, cicloheptilo, 2-metilcicloheptilo, 3-metilcicloheptilo y ciclooctilo.

El cicloalquenilo C5-C8 que puede ser sustituido con un sustituyente(s) seleccionado de un grupo de alquilo C1-C4, átomo de halógeno y trifluorometilo representado por R^2 incluye, por ejemplo, 1-ciclopentenilo, 2-metil-1-ciclopentenilo, 3-metil-1-ciclopentenilo, 4-metil-1-ciclopentenilo, 5-metil-1-ciclopentenilo, 2-ciclopentenilo, 2-metil-2-ciclopentenilo, 3-metil-2-ciclopentenilo, 4-metil-2-ciclopentenilo, 5-metil-2-ciclopentenilo, 3-ciclopentenilo, 2-metil-3-ciclopentenilo, 3-metil-3-ciclopentenilo, 4-metil-3-ciclopentenilo, 5-metil-3-ciclopentenilo, 1-ciclohexenilo, 2-metil-1-ciclohexenilo, 3-metil-1-ciclohexenilo, 4-metil-1-ciclohexenilo, 5-metil-1-ciclohexenilo, 6-metil-1-ciclohexenilo, 2-ciclohexenilo, 2-metil-2-ciclohexenilo, 3-metil-2-ciclohexenilo, 4-metil-2-ciclohexenilo, 5-metil-2-ciclohexenilo, 6-metil-2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 2-metil-3-ciclohexenilo, 3-metil-3-ciclohexenilo, 4-metil-3-ciclohexenilo, 5-metil-3-ciclohexenilo, 6-metil-3-ciclohexenilo, 1-cicloheptenilo, 2-cicloheptenilo, 3-cicloheptenilo, 1-ciclooctenilo, 2-ciclooctenilo, 3-ciclooctenilo y 4-ciclooctenilo.

El bicicloalquilo C7-C11 que puede ser sustituido con un(os) sustituyente(s) seleccionado(s) de un grupo alquilo C1-C4, átomo de halógeno y trifluorometilo representado por R^2 incluye, por ejemplo, biciclo[2.2.1]-2-heptilo, 7,7-dimetilbiciclo[2.2.1]-2-heptilo, biciclo[2.2.1]-7-heptilo, biciclo[2.2.2]-2-octilo, biciclo [3.2.1]-2-octilo, *cis*-biciclo[4.4.0]-2-decanilo y *trans*-biciclo[4.4.0]-2-decanilo.

El alquileo C1-C2 representado por A¹ es metileno (-CH₂-) o etileno (-CH₂-CH₂-); el alquilideno C2-C3 representado por A¹ es etilideno (-CH(CH₃)-), propilideno (-CH(CH₂CH₃)-) o isopropilideno (-C(CH₃)₂-).

5 En cuanto a los aspectos del compuesto de la presente invención, se presentan, por ejemplo, los siguientes compuestos.

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R¹ es 2-butinilo en la fórmula (1);

10 Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R¹ es 2-pentinilo en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R² es ciclopentilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 en la fórmula (1);

15 Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R² es ciclohexilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde A¹ es enlace sencillo en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde A¹ es metileno en la fórmula (1);

20 Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R¹ es 2-butinilo y R² es ciclopentilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R¹ es 2-butinilo y R² es ciclohexilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 en la fórmula (1);

25 Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R¹ es 2-pentinilo y R² es ciclopentilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^1 es 2-pentinilo y R^2 es ciclohexilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^1 es 2-butinilo y A^1 es enlace sencillo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 en la fórmula (1);

5 Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^1 es 2-butinilo y A^1 es metileno que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^1 es 2-pentinilo y A^1 es enlace sencillo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 en la fórmula (1);

10 Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^1 es 2-pentinilo y A^1 es metileno que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^2 es ciclopentilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 y A^1 es enlace sencillo en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^2 es ciclopentilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 y A^1 es metileno en la fórmula (1);

15 Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^2 es ciclohexilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 y A^1 es enlace sencillo en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^2 es ciclohexilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 y A^1 es metileno en la fórmula (1);

20 Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^1 es 2-butinilo, R^2 es ciclopentilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 y A^1 es enlace sencillo en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^1 es 2-butinilo, R^2 es ciclohexilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 y A^1 es enlace sencillo en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^1 es 2-pentinilo, R^2 es ciclopentilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 y A^1 es enlace sencillo en la fórmula (1);

5 Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^1 es 2-pentinilo, R^2 es ciclohexilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 y A^1 es enlace sencillo en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^1 es 2-butinilo, R^2 es ciclopentilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 y A^1 es metileno en la fórmula (1);

10 Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^1 es 2-butinilo, R^2 es ciclohexilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 y A^1 es metileno en la fórmula (1).

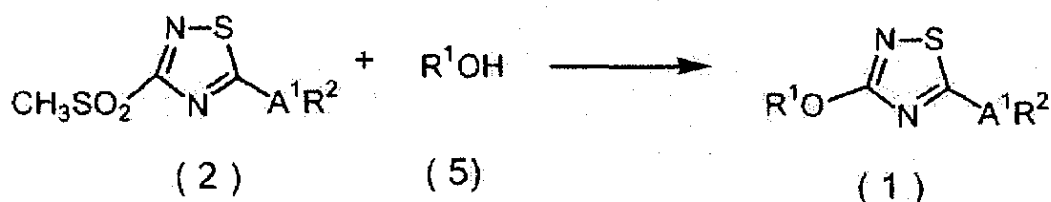
Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^1 es 2-pentinilo, R^2 es ciclopentilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 y A^1 es metileno en la
15 fórmula (1).

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol en donde R^1 es 2-pentinilo, R^2 es ciclohexilo que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 y A^1 es metileno en la fórmula (1).

20 A continuación se describirá el proceso de producción para los presentes compuestos de invención.

Los presentes compuestos de la invención pueden producirse por ejemplo, por reacción de un compuesto de sulfona (2) y un compuesto de alcohol (5);

25



en donde R¹, R² y A¹ son como se definieron anteriormente.

Generalmente, la reacción se lleva a cabo en un solvente en presencia de base. El solvente a ser utilizado en la reacción incluye, por ejemplo, éteres como el 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano y similares, amidas ácidas como la N,N-dimetilformamida y similares y mezclas de los mismos.

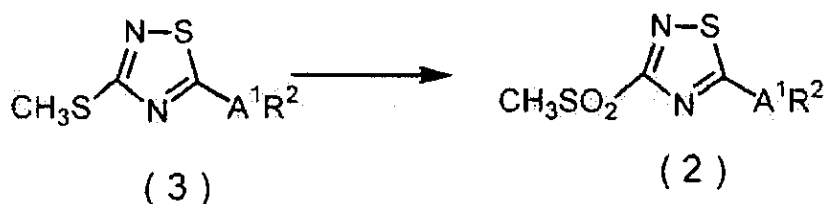
La base a ser utilizada en la reacción incluye, por ejemplo, bases inorgánicas como hidruro de sodio, carbonato de potasio y similares. La cantidad de base a ser utilizada en la reacción, usualmente es de 1 a 2 mol y la cantidad de compuesto de alcohol (5) es normalmente de 1 a 1.5 mol; con relación a 1 mol de compuesto de sulfona (2).

La temperatura de reacción usualmente se encuentra en el intervalo de -20°C a 80°C y el tiempo de reacción está normalmente en el intervalo de 1 a 24 horas.

Después de completa la reacción, el compuesto de la presente invención se puede aislar, mediante sometimiento de la mezcla de reacción a post-tratamiento corriente tal como adición de la mezcla de reacción en agua, extracción con un solvente orgánico, concentración de la fase orgánica obtenida y similares. Si es necesario, el compuesto de la presente invención va

separado, puede purificarse mediante una técnica tal como cromatografía o similar.

El compuesto de sulfona (2) puede producirse mediante la reacción de un compuesto de sulfuro (3) y un agente oxidante;



en donde R^2 y A^1 son como se definieron anteriormente.

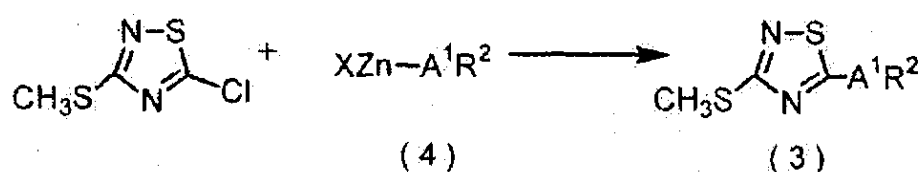
Generalmente, la reacción se lleva a cabo en un solvente. El solvente a ser usado en la reacción incluye, por ejemplo, hidrocarburos halogenados como cloroformo, diclorometano y similares.

El agente oxidante a ser usado en la reacción incluye, por ejemplo, ácido peroxiacético, ácido 3-cloroperoxibenzóico y similares. La cantidad de agente oxidante a ser utilizada en la reacción es usualmente de 2 a 2.5 mol con relación a 1 mol de compuesto de sulfuro (3).

La temperatura de reacción se encuentra normalmente en el intervalo de -20°C a 60°C y el tiempo de reacción se encuentra usualmente en el intervalo de 1 a 24 horas.

El compuesto de sulfona (2) puede separarse después de completarse la reacción, al someter la mezcla de reacción a post-tratamiento corriente tal como la adición de la mezcla de reacción en solución acuosa de hidrogenosulfito de sodio, extracción con un solvente orgánico, concentración de la fase orgánica obtenida y similares. Si es necesario, el compuesto de sulfona aislado (2) puede purificarse mediante una técnica tal como cromatografía o similares.

El compuesto de sulfuro (3) puede producirse por reacción del 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol y un compuesto de organozinc (4) en presencia de un catalizador de metal de transición;



en donde R^2 y A^1 son como se definieron anteriormente y X representa un átomo de bromo o un átomo de yodo.

Generalmente, la reacción se lleva a cabo bajo atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno y argón, en un solvente. El solvente a ser usado en la reacción incluye, por ejemplo, éteres como el 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano y similares, hidrocarburos aromáticos tal como benceno, tolueno y similares.

El catalizador de metal de transición a ser usado en la reacción incluye, por ejemplo, catalizador de paladio tal como el acetato de paladio (II), tetrakis(trifenilfosfin)paladio(0), complejo de {1,1'-bis(difenilfosfin)ferrocen} dicloro paladio(II) diclorometano y cloruro de bis(trifenilfosfin) paladio(II).

5

La cantidad de catalizador de metal de transición es usualmente de 0.001 a 0.1 mol y la cantidad de compuesto de organozinc (4) es normalmente de 0.9 a 1.5 mol, con relación a 1 mol de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol.

10

La temperatura de reacción se encuentra usualmente en el intervalo de 0 a 150°C y el tiempo de reacción se encuentra normalmente en el intervalo de 1 a 24 horas.

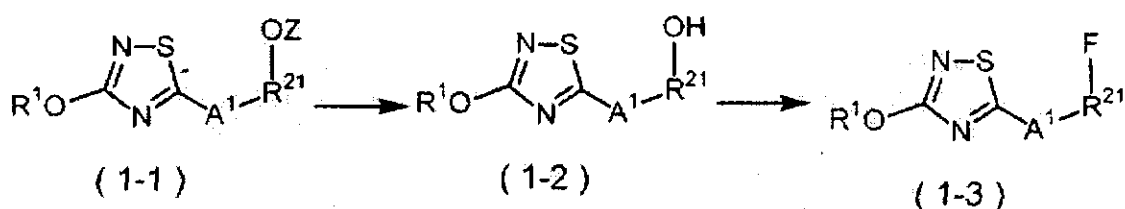
15

El compuesto de sulfuro (3) puede separarse después de completarse la reacción, mediante sometimiento de la mezcla de reacción a post-tratamiento corriente tal como concentración de la mezcla de reacción y sometiendo el residuo a cromatografía y similares.

20

El compuesto de organozinc (4) puede producirse por reacción de un compuesto halogenado representado por R^2A^1-X y zinc metálico.

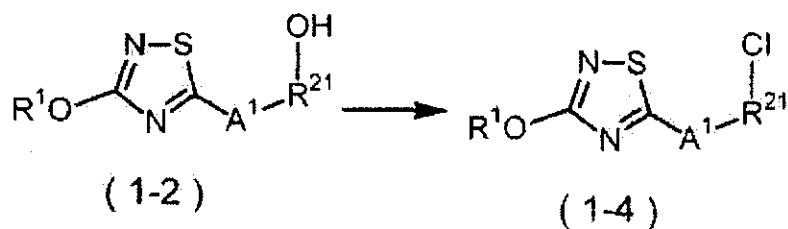
Una parte de los compuestos de la presente invención puede producirse por medio del siguiente método.



en donde R^1 y A^1 son como de definieron anteriormente, Z representa un grupo protector de hidroxilo tal como metoximetilo y R^{21} representa un cicloalcandiilo C3-C8 que puede ser alquilo C1-C4 sustituido, cicloalquendiilo C5-C8 que puede ser alquilo C1-C4 sustituido o bicicloalcanodiilo C7-C11 que puede ser alquilo C1-C4 sustituido.

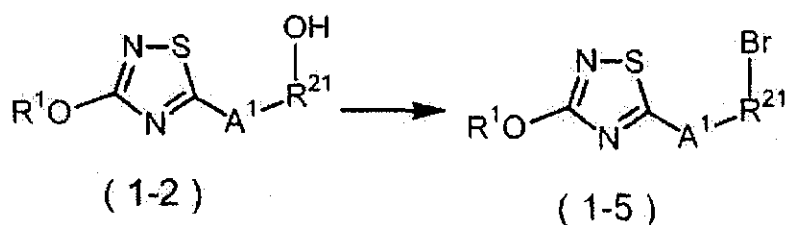
El compuesto (1-2) puede producirse por desprotección del grupo protector del hidroxilo del compuesto (1-1). En el caso que el grupo protector representado por Z es metoximetilo, por ejemplo, puede ser producido por reacción con agua en presencia de ácido. El ácido a ser utilizado en la reacción incluye, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido para-toluensulfónico.

El compuesto (1-3) puede producirse por reacción del compuesto (1-2) y un reactivo de fluoración. El agente de fluoración que puede utilizarse incluye, por ejemplo, trifluoruro de dietilaminosulfuro.



en donde R^1 , A^1 y R^{21} son como se definieron anteriormente.

- 5 El compuesto (1-4) puede producirse por reacción del compuesto (1-2) en presencia de trifenilfosfina y tetracloruro de carbono.



- 10 en donde R^1 , A^1 , Z y R^{21} son como se definieron anteriormente.

El compuesto (1-5) puede producirse mediante reacción del compuesto (1-2) y un reactivo de bromación. El reactivo de bromación a usar incluye, por ejemplo, bromuro de trifenilfosfina.

15

Los ejemplos de compuestos de la presente invención que pueden producirse de acuerdo con los procesos de producción descritos anteriormente, se listan a continuación.

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol (de I.01.01 a I.01.89) en donde R^1 es 2-propinilo, A^1 es un enlace sencillo y R^2 es un sustituyente seleccionado del grupo descrito más abajo en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol (de I.02.01 a I.02.89) en donde R^1 es 2-butinilo, A^1 es enlace sencillo y R^2 es un sustituyente seleccionado del grupo descrito más abajo en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol (de I.03.01 a I.03.89) en donde R^1 es 1-metil-2-butinilo, A^1 es enlace sencillo y R^2 es un sustituyente seleccionado del grupo descrito más abajo en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol (de I.04.01 a I.04.89) en donde R^1 es 2-pentinilo, A^1 es un enlace sencillo y R^2 es un sustituyente seleccionado del grupo descrito más abajo en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol (de I.05.01 a I.05.89) en donde R^1 es 2-butinilo, A^1 es metileno y R^2 es un sustituyente seleccionado del grupo descrito más abajo en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol (de I.06.01 a I.06.89) en donde R^1 es 1-metil-2-butinilo, A^1 es enlace sencillo y R^2 es un sustituyente seleccionado del grupo descrito más abajo en la fórmula (1);

Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol (de I.07.01 a I.07.89) en donde R^1 es 2-pentinilo, A^1 es enlace sencillo y R^2 es un sustituyente seleccionado del grupo descrito más abajo en la fórmula (1).

Ciclobutilo(01), ciclopentilo(02), 2-metilciclopentilo(03), 3-metilciclopentilo(04), 2-etilciclopentilo(05), 3-etilciclopentilo(06), 2,5-dimetilciclopentilo(07), 3,4-dimetilciclopentilo(08), ciclohexilo(09), 2-metilciclohexilo(10), 3-metilciclohexilo(11), 4-metilciclohexilo(12), 2-etilciclohexilo(13), 3-

- etilciclohexilo(14), 4-etilciclohexilo(15), 2-propilciclohexilo(16), 3-propilciclohexilo(17), 4-propilciclohexilo(18), 3-isopropilciclohexilo(19), 3,3-dimetilciclohexilo(20), 3,5-dimetilciclohexilo(21), 3,5-dietilciclohexilo(22), 4,4-dimetilciclohexilo(23), 3,3,5,5-tetrametilciclohexilo(24), 3-fluorociclohexilo(25),
- 5 3-clorociclohexilo(26), 3-bromociclohexilo(27), 3-trifluorometilciclohexilo(28), 3,5-difluorociclohexilo(29), 3,5-diclorociclohexilo(30), 3,5-dibromociclohexilo(31), 3,5-bis(trifluorometil)ciclohexilo(32), 1-clorociclohexilo(33), 1-bromociclohexilo(34), 1-cloro-3-metilciclohexilo(35), 1-bromo-3-metilciclohexilo(36), 1-cloro-3,5-dimetilciclohexilo(37), 1-bromo-3,5-
- 10 dimetilciclohexilo(38), cicloheptilo(39), 2-metilcicloheptilo(40), 3-metilcicloheptilo(41), ciclooctilo(42), 1-ciclopentenilo(43), 2-metil-1-ciclopentenilo(44), 3-metil-1-ciclopentenilo(45), 4-metil-1-ciclopentenilo(46), 5-metil-1-ciclopentenilo(47), 2-ciclopentenilo(48), 2-metil-2-ciclopentenilo(49), 3-metil-2-ciclopentenilo(50), 4-metil-2-ciclopentenilo(51), 5-metil-2-
- 15 ciclopentenilo(52), 3-ciclopentenilo(53), 2-metil-3-ciclopentenilo(54), 3-metil-3-ciclopentenilo(55), 4-metil-3-ciclopentenilo(56), 5-metil-3-ciclopentenilo(57), 1-ciclohexenilo(58), 2-metil-1-ciclohexenilo(59), 3-metil-1-ciclohexenilo(60), 4-metil-1-ciclohexenilo(61), 5-metil-1-ciclohexenilo(62), 6-metil-1-ciclohexenilo(63), 2-ciclohexenilo(64), 2-metil-2-ciclohexenilo(65), 3-metil-2-
- 20 ciclohexenilo(66), 4-metil-2-ciclohexenilo(67), 5-metil-2-ciclohexenilo(68), 6-metil-2-ciclohexenilo(69), 3-ciclohexenilo(70), 2-metil-3-ciclohexenilo(71), 3-metil-3-ciclohexenilo(72), 4-metil-3-ciclohexenilo(73), 5-metil-3-ciclohexenilo(74), 6-metil-3-ciclohexenilo(75), 1-cicloheptenilo(76), 2-cicloheptenilo(77), 3-cicloheptenilo(78), 1-ciclooctenilo(79), 2-ciclooctenilo(80),
- 25 3-ciclooctenilo(81), 4-ciclooctenilo(82), biciclo[2.2.1]-2-heptilo(83), 7,7-

octilo(86), biciclo[3.2.1]-2-octilo(87), *cis*-biciclo[4.4.0]-2-decanilo(88), *trans*-biciclo[4.4.0]-2-decanilo(89).

Las plagas de artrópodos contra las cuales el compuesto de la presente
 5 invención tiene actividad controladora, pueden incluir, por ejemplo, plagas de insectos y plagas de acarina. A continuación se citan ejemplos específicos.

Hemiptera: Delphacidae como *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*
 y *Sogatella furcifera*; Deltocephalidae tal como *Nephotettix cincticeps* y
 10 *Empoasca onukii*, Aphididae tal como *Aphis gossypii* y *Myzus persicae*;
 Pentatomidae; Aleyrodidae tal como *Trialeurodes vaporariorum*, *Bemisia tabaci*
 y *Bemisia argentifolii*; Coccidae; Tingidae; Psyllidae;

Lepidoptera: Pyralidae tal como *Chilo suppressalis*, *Cnaphalocrocis*
 15 *medinalis*, *Ostrinia nubilalis* y *Parapediasia teterella*; Noctuidae tal como
Spodoptera litura, *Spodoptera exigua*, *Pseudaletia separata*, *Mamestra*
brassicae, *Agrotis ipsilon*, *Thoricoplusia* spp., *Heliotis* spp., *Helicoverpa* spp. y
Earias spp.; Pieridae tal como *Pieris rapae crucivora*; Tortricidae tal como
Adoxophyes orana fasciata, *Grapholita molesta* y *Cydia pomonella*;
 20 Carposinidae tal como *Carposina niponensis*; Lyonetiidae tal como *Lyonetia*
clerkella; Gracillariidae tal como *Phyllonorycter ringoniella*; Phyllocnistidae tal
 como *Phyllocnistis citrella*; Yponomeutidae tal como *Plutela xylostella*;
 Gelechiidae como *Pectinophora gossypiella*; Arctiidae; Tineidae;

25 Diptera: Calicidae tal como *Culex pipiens pallens*, *Culex*

y *Aedes albopictus*; Anopheles spp. tal como *Anopheles sinensis*; Chironomidae; Muscidae tal como *Musca domestica* y *Muscina stabulans*; Calliphoridae; Sarcophagidae; Fanniidae; Anthomyiidae tal como *Delia platura* y *Delia antiqua*; Tephritidae; Drosophilidae; Psychodidae; Tabanidae; Simuliidae;
5 Stomoxyidae; Agromyzidae;

Coleoptera: Diabrotica spp. tal como *Diabrotica virgifera virgifera* y *Diabrotica undecimpunctata howardi*, Scarabaeidae tal como *Anomala cuprea* y *Anomala rufocuprea*; Curculionidae tal como *Sitophilus zeamais*, *Lissorhoptrus*
10 *oryzophilus* y *Callosobruchus chienensis*; Tenebrionidae tal como *Tenebrio molitor* y *Tribolium castaneum*; Chrysomelidae tal como *Oulema oryzae*, *Aulacophora femoralis*, *Phyllotreta striolata* y *Leptinotarsa decemlineata*; Anobiidae; Epilachna spp. tal como *Epilachna vigintioctopunctata*; Lyctidae; Bostrychidae; Cerambycidae; *Paederus fuscipes*;

15

Thysanoptera: Thripidae spp. que incluyen Thrips spp. tal como *Thrips palmi*, *Frankliniella* spp. tal como *Frankliniella occidentalis* y *Sciltothrips* spp. tal como *Sciltothrips dorsalis*; Phlaeothripidae spp.;

20

Hymenoptera: Tenthredinidae; Formicidae; Vespidae;

Dictyoptera: *Periplaneta* spp.; *Blatta* spp.;

Orthoptera: Acrididae; Gryllotalpidae;

Aphaniptera: *Pulex irritans*;

Anoplura: *Pediculus humanus*;

25

Isoptera: Termitidae;

Acarina: Tetranychidae.

La composición controladora de artrópodos de la presente invención contiene el presente compuesto de la invención y un portador inerte. Generalmente se trata de una preparación obtenida mediante mezcla del compuesto de la presente invención y un portador que puede ser sólido, líquido y gaseoso y si es necesario, la adición de un surfactante u otro adyuvante para la formulación. La formulación incluye, por ejemplo, una emulsión, una solución oleosa, una formulación de champú, una formulación floable, un polvo, un polvo humectable, un gránulo, una formulación en pasta, una microcápsula, una espuma, un aerosol, una formulación con gas dióxido de carbono, una tableta, una formulación de resina y similares. Estas formulaciones pueden transformarse para su uso en carnada venenosa, espiral pesticida, una esterilla pesticida eléctrica, un agente humeante, un fumigante o una lámina.

En la composición pesticida de la presente invención, el presente compuesto de la invención contiene usualmente una cantidad entre el 0.1% y el 95% en peso.

El portador sólido para la formulación incluye, por ejemplo, un polvo fino y un gránulo de arcillas (p. ej. arcilla de caolín, diatomita, bentonita, arcilla de Fubasami, arcilla ácida, etc.), óxido de silicio hidratado sintético, talco, cerámica, otros minerales inorgánicos (p. ej. sericita, cuarzo, azufre, carbón activado, carbonato de calcio, sílica hidratada) o fertilizantes químicos (p. ej., sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, cloruro de amonio, úrea).

El portador líquido para la formulación incluye, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos o alifáticos (p. ej., xileno, tolueno, alquilnaftaleno, fenilxiletano, queroseno, aceite ligero, hexano, ciclohexano), hidrocarburos halogenados (p. ej., clorobenceno, diclorometano, dicloroetano, tricloroetano),
5 alcoholes (p. ej., metanol, etanol, alcohol isopropílico, butanol, hexanol, etilenglicol), éteres (p. ej., dietiléter, etilenglicol, dimetiléter, dietilenglicol monometiléter, dietilenglicol monoetiléter, propilenglicol monometiléter, tetrahidrofurano, dioxano), ésteres (p. ej., acetato de etilo, acetato de butilo),
10 cetonas (p. ej., acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona, ciclohexanona), nitrilos (p. ej., acetonitrilo, isobutironitrilo), sulfóxidos (p. ej., dimetilsulfóxido),
amidas ácidas (p. ej., N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida), aceites vegetales (p. ej., aceite de semilla de soya, aceite de semilla de algodón),
aceites esenciales vegetales (p. ej., aceite de naranja, aceite de hisopo, aceite de limón) y agua.

15 El portador gaseoso para la formulación incluye, por ejemplo, gas butano, clorofluorocarbonos, gas de petróleo licuado (LPG), dimetiléter, dióxido de carbono y similares.

20 El surfactante para la formulación incluye, por ejemplo, sales sulfato de alquilo, sales de ácidos alquilsulfónicos, sales de ácidos alquiarilsulfónicos, alquilaril éteres y sus derivados de polioxietileno, éteres de polietilenglicol, ésteres de alcohol polihídrico y derivados de alcohol de azúcar.

25 El otro adyuvante para la formulación incluye, por ejemplo, aglutinantes, dispersantes y estabilizantes y específicamente, caseína, gelatina,

polisacáridos (p. ej., almidón, goma arábica, derivados de celulosa, ácido algínico), derivados de lignina, bentonita, azúcares, polímeros sintéticos solubles en agua (p. ej., alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico), PAP (fosfato ácido de isopropilo), BHT (2,6-di-t-butil-4-metilfenol),
5 BHA (una mezcla de 2-t-butil-4-metoxifenol y 3-t-butil-4-metoxifenol), aceites vegetales, aceites minerales, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos.

Una base para la carnada venenosa incluye, por ejemplo, polvos granulados, aceites vegetales, azúcares y celulosa cristalina e incluso, si es
10 necesario, antioxidantes como dibutilhidroxitolueno y ácido nordihidroguaiarético, preservantes como ácido dehidroacético, agentes para evitar que accidentalmente lo consuman los niños y mascotas como polvo de pimienta picante y pueden así mismo adicionarse sabores a la base que atraigan a las plagas como sabor a queso, sabor a cebolla y aceite de maní.

15

Las plagas de artrópodos pueden controlarse por la aplicación de una dosis efectiva del presente compuesto de la invención directamente a las plagas y/o a sus hábitats (p. ej., nidos, plantas, suelo). Normalmente la preparación del compuesto de pesticida de la presente invención se usa como
20 el compuesto de la presente invención.

Cuando la preparación pesticida de la presente invención se usa para el control de plagas en agricultura y silvicultura, la cantidad aplicada es normalmente de 0.1 a 1,000 g como ingrediente activo por 1000 m². Las
25 emulsiones, polvos humectables, formulaciones floables y de microcápsulas se aplican usualmente después de diluirlas con agua para obtener una

concentración de ingrediente activo de 0.01 a 10000 ppm, mientras que las soluciones oleosas, polvos y gránulos se aplican normalmente como tal. Las preparaciones se dispersan directamente sobre la planta para protegerla de las plagas. Las plagas que viven en el suelo pueden controlarse mediante
5 tratamiento del suelo con estas preparaciones y estas últimas también pueden ser aplicadas para tratar semilleros antes de la plantación o tratar los hoyos para plantar o la parte inferior de las plantas durante la plantación. Además, la preparación en lámina de la composición pesticida de la presente invención puede ser aplicada por un método tal como enroscamiento alrededor de la
10 planta, despliegue en la vecindad de la planta o depósito en la superficie del suelo justo en la parte inferior de la planta.

Cuando la composición pesticida de la presente invención se usa para control de epidemias, la cantidad a aplicar es normalmente de 0.001 a 10 mg
15 como un ingrediente activo por 1 m³ en caso de aplicación en superficies planas y 0.001 a 100 mg como un ingrediente por 1 m² en caso de aplicación en superficies planas. Las emulsiones, polvos humectables y floables se aplican generalmente después de diluir con agua para obtener una concentración de ingrediente activo de 0.01 a 100,000 ppm, mientras que las
20 soluciones oleosas, aerosoles, agentes fumantes y carnadas venenosas se aplican como tal y tanto la espiral pesticida como la esterilla pesticida eléctrica se aplican mediante emisión de ingredientes activos por calentamiento dependiendo de la forma de la formulación.

25 La composición pesticida de la presente invención puede también ser usada en mezcla o combinación con otros insecticidas, nematocidas,

acaricidas, funguicidas, herbicidas, reguladores de crecimiento de plantas, sinergistas, fertilizantes, acondicionadores del suelo, alimentos de animales y similares.

- 5 Los ingredientes activos de estos otros insecticidas y acaricidas incluyen, por ejemplo, compuestos piretroides como aletrin, tetrametrin, praletrin, fenotrin, resmetrin, cifenotrin, permetrin, cipermetrin, alfa-cipermetrin, zeta-cipermetrin, deltametrin, tralometrin, ciflutrin, beta-ciflutrin, cialotrin, lambda-cialotrin, flumetrin, imiprotrin, etofenprox, fenvalerato, esfenvalerato,
- 10 fenpropatrin, silafluofen, bifentrin, transflutrin, flucitrinato, taufluvalinato, acrinatrin y teflutrin; compuestos organofosforados tal como diclorvos, fenitrothion, cianofos, profenofos, sulprofos, fentoato, isoxation, tetraclorvinfos, fention, clorpirifos, diazinon, acefato, terbufos, forato, cloretoxifos, fostiazato, etoprofos, cadusafos y metidation; compuestos de carbamato tal como
- 15 propoxur, carbaril, metoxadiazona, fenobucarb, metomil, tiodicarb, alanicarb, benfuracarb, oxamil, aldicarb y metiocarb; compuestos de benzoilfenilúrea tal como lufenuron, clorfluazuron, hexaflumuron, diflubenzuron, triflumuron, teflubenzuron, flufenoxuron, fluazuron, novaluron y triazuron; sustancias del tipo hormona juvenil tal como piriproxifen, metopreno, hidropreno y fenoxicarb;
- 20 compuestos neonicotinoides tal como acetamiprid, nitenpiram, tiacloprid, tiametoxam y dinotefuran; compuestos de N-fenil-pirazol tal como acetoprol y etiprol; compuestos de benzoilhidrazina tal como tebufenozida, cromafenozida, metoxifenoza y halofenoza; diafenthiuron; pimetrozina; flonicamid; triazamato; buprofezin; spinosad; benzoato de emamectina; clorfenapir;
- 25 indoxacarb MP; piridalil; ciromazina; fenpiroximato; tebufenpirad; tolfenpirad; piridaben; pirimidifen; fluacripirim; etoxasol; fenazaquin; acequinocil; hexitiazox;

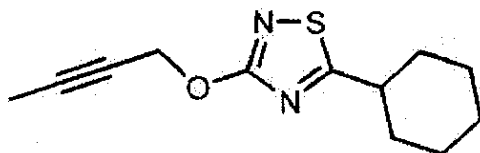
clofentezina; óxido de fenbutatin; dicofol; propargita; abamectin; milbemectin; amitraz; cartap; bensultap; tiociclam; endosulfan; spirodiclofen; spiromesifen y azadiractina.

5 La presente invención se ilustrará además mediante los siguientes ejemplos de producción, ejemplos de formulación y ejemplos de prueba; sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos. En primer lugar se darán ejemplos de producción de la presente invención.

10 En los siguientes ejemplos de producción, los ejemplos de producción de referencia, los datos de RMN¹H se obtuvieron en solvente de cloroformo deuterado con tetrametilsilano como patrón interno.

Ejemplo de producción 1

15 Se disolvieron 200 mg de 3-metilsulfonil-5-ciclohexil-1,2,4-tiadiazol y 63 mg de 2-butin-1-ol en 2 g de N,N-dimetilformamida, se adicionaron ahí 39 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) con enfriamiento en hielo y la mezcla de reacción se agitó por 30 minutos mediante enfriamiento en hielo durante 1 hora a temperatura ambiente. Luego, se adicionó la mezcla de reacción a salmuera
20 saturada y se extrajo con t-butil metiléter. Se concentró luego la fase orgánica bajo presión reducida y el residuo obtenido se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 79 mg de 5-ciclohexil-3-(2-butiniloxy)-1,2,4-tiadiazol (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (1)).

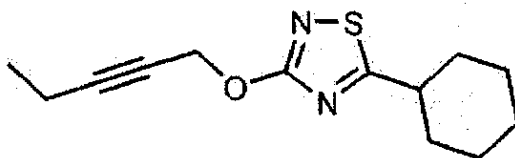


RMN¹H: 4.97 (s, 2H), 2.99 (m, 1H), 2.15 (d, 2H), 1.88 (m, 5H), 1.73 (d, 1H),
1.56-1.21 (m, 5H).

5

Ejemplo de producción 2

Mediante el uso de 75 mg de 2-pentin-1-ol en lugar de 2-butin-1-ol de
acuerdo con el ejemplo de producción 1, se obtuvieron 98 mg de 5-ciclohexil-3-
(2-pentiniloxi)-1,2,4-tiadiazol (de aquí en adelante denominado como el
10 compuesto de la presente invención (2))



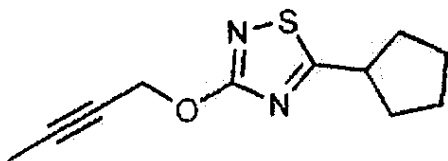
RMN¹H: 5.00 (s, 2H), 2.99 (m, 1H), 2.24 (q, 2H), 2.13 (d, 2H), 1.85 (d, 2H), 2.74
15 (d, 1H), 1.56-1.24 (m, 5H), 1.14 (t, 3H).

Ejemplo de producción 3

Se disolvieron 300 mg de 3-metilsulfonil-5-ciclopentil-1,2,4-tiadiazol y 99
mg de 2-butin-1-ol en 3 g de N,N-dimetilformamida, se adicionaron además 62
20 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) mediante enfriamiento con hielo y la
mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos con enfriamiento en hielo.

t-butil metiléter. Se concentró luego la fase orgánica bajo presión reducida y el residuo obtenido se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 155 mg de 5-ciclopentil-3-(2-butiniloxi)-1,2,4-tiadiazol (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (3)).

5



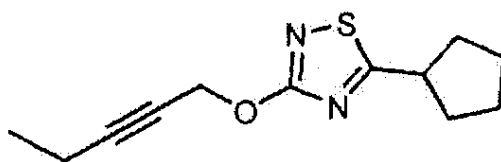
RMN¹H: 4.97 (s, 2H), 3.43 (m, 1H), 2.19 (m, 2H), 1.89-1.61 (m, 9H).

10

Ejemplo de producción 4

Mediante el uso de 119 mg de 2-pentin-1-ol en lugar de 2-butin-1-ol de acuerdo con el ejemplo de producción 3, se obtuvieron 187 mg de 5-ciclopentil-3-(2-pentiniloxi)-1,2,4-tiadiazol (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (4)).

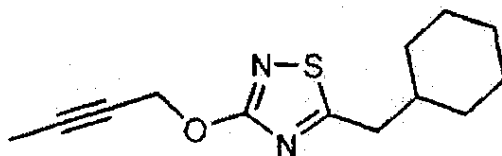
15



20 RMN¹H: 5.00 (s, 2H), 3.45 (m, 1H), 2.23 (m, 4H), 1.87-1.68 (m, 6H), 1.13 (t, 3H).

Ejemplo de producción 5

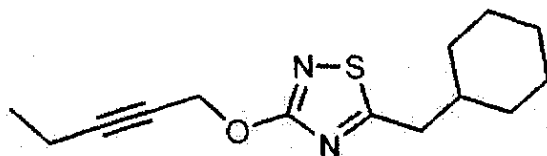
Se disolvieron 300 mg de 3-metilsulfonil-5-(ciclohexil)metil-1,2,4-tiadiazol y 89 mg de 2-butin-1-ol en 2.5 g de N,N-dimetilformamida, se adicionaron ahí 55 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) y la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos mediante enfriamiento con hielo. Luego, se adicionó la mezcla de reacción a salmuera saturada y se extrajo con t-butil metiléter. Se concentró luego la fase orgánica bajo presión reducida y el residuo obtenido se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 222 mg de 5-(ciclohexil)metil-3-(2-butiniloxi)-1,2,4-tiadiazol (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (5)).



RMN¹H: 4.98 (s, 2H), 2.89 (d, 2H), 1.87 (s, 3H), 1.82-1.62 (m, 6H), 1.31-0.98 (m, 5H).

Ejemplo de producción 6

Mediante el uso de 106 mg de 2-pentin-1-ol en lugar de 2-butin-1-ol de acuerdo con el ejemplo de producción 5, se obtuvieron 231 mg de 5-(ciclohexil)metil-3-(2-pentiniloxi)-1,2,4-tiadiazol (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (6)).

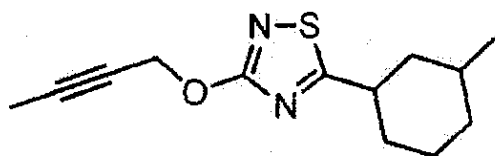


RMN¹H: 4.99 (s, 2H), 2.86 (d, 2H), 2.24 (m, 2H), 1.84-1.65 (m, 6H), 1.30-0.96 (m, 8H).

5

Ejemplo de producción 7

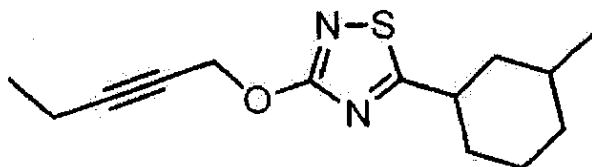
Se disolvieron 350 mg de 3-metilsulfonil-5-(3-metilciclohexil)-1,2,4-tiadiazol y 104 mg de 2-butin-1-ol en 3 ml de N,N-dimetilformamida, se adicionaron ahí 75 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) mediante enfriamiento con hielo y la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos mediante enfriamiento con hielo y 20 minutos a temperatura ambiente. Luego, se adicionó la mezcla de reacción a salmuera saturada y se extrajo con t-butil metiléter. Se concentró luego la fase orgánica bajo presión reducida y el residuo obtenido se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 280 mg de 5-(3-metilciclohexil)-3-(2-butiniloxy)-1,2,4-tiadiazol (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (7)).



RMN¹H: 4.97 (s, 2H), 3.00 (m, 0.7H), 2.91 (m, 0.3H), 2.21-1.95 (m, 3H), 1.95-1.78 (m, 4H), 1.78-1.68 (d, 1H), 1.68-1.27 (m, 3H), 1.27-1.01 (m, 1H), 0.94 (m,

Ejemplo de producción 8

Mediante el uso de 125 mg de 2-pentin-1-ol en lugar de 2-butin-1-ol de acuerdo con el ejemplo de producción 7, se obtuvieron 270 mg de 5-(3-metilciclohexil)-3-(2-pentiniloxi)-1,2,4-tiadiazol (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (8)).

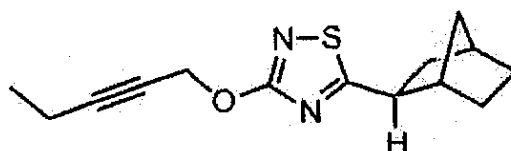


RMN¹H: 4.99 (s, 2H), 3.00 (m, 0.7H), 2.90 (m, 0.3H), 2.23 (m, 2H), 2.14 (m, 2H), 2.06-1.68 (m, 3H), 1.68-1.28 (m, 3H), 1.13 (m, 4H), 0.95 (m, 3H).

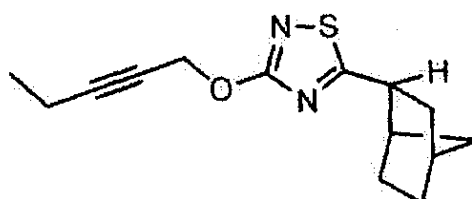
Ejemplo de producción 9

Se disolvieron 300 mg de 3-metilsulfonil-5-(2-norbornil)-1,2,4-tiadiazol y 107 mg de 2-pentin-1-ol en 2.5 g de N,N-dimetilformamida, se adicionaron ahí 60 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) mediante enfriamiento con hielo y la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos mediante enfriamiento con hielo y por 1 hora a temperatura ambiente. Luego, se adicionó la mezcla de reacción a salmuera saturada y se extrajo con t-butil metiléter. Se concentró luego la fase orgánica bajo presión reducida y el residuo obtenido se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 5-(2-norbornil)-3-(2-butiniloxi)-1,2,4-tiadiazol. Se obtuvieron 150 mg del *exo*-isómero de baja polaridad (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (9-1) y 50 mg del *endo*-isómero de alta polaridad (de aquí en

mediante el uso de un sistema de hexano-acetato de etilo como solvente de elución.



- 5 RMN¹H: 4.99 (s, 2H), 3.05 (t, 1H), 2.50 (s, 1H), 2.40 (s, 1H), 2.24 (m, 2H), 1.83 (d, 2H), 1.68-1.53 (m, 3H), 1.39 (m, 1H), 1.27 (m, 2H), 1.14 (t, 3H).

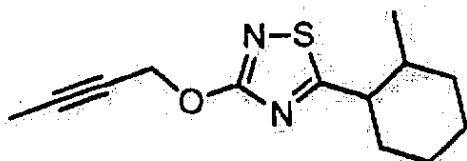


- 10 RMN¹H: 4.99 (s, 2H), 3.45 (m, 1H), 2.66 (m, 1H), 2.38 (m, 1H), 2.23 (m, 2H), 2.11 (m, 1H), 1.55 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.39 (m, 1H), 1.26 (m, 2H), 1.16 (t, 3H).

Ejemplo de producción 10

- 15 Se disolvieron 160 mg de 3-metilsulfonil-5-(2-metilciclohexil)-1,2,4-tiadiazol y 52 mg de 2-butin-1-ol en 1.5 ml de N,N-dimetilformamida, se adicionaron además 32 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) mediante enfriamiento con hielo y la mezcla de reacción se agitó durante 1 hora mediante enfriamiento con hielo y por 12 horas a temperatura ambiente. Luego,
- 20 se adicionó la mezcla de reacción a salmuera saturada y se extrajo con t-butil metiléter. Se concentró luego la fase orgánica bajo presión reducida y el residuo

39 mg de 5-(2-metilciclohexil)-3-(2-butiniloxi)-1,2,4-tiadiazol. (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (10)).



5

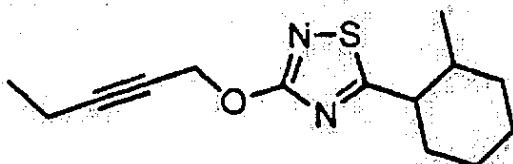
RMN¹H: 4.98 (s, 2H), 3.05-2.93 (m, 1H), 2.16 (m, 2H), 1.88-1.65, 1.65-0.84 (m, 15H).

Masas: m/e= 250(M⁺)

10 Ejemplo de producción 11

Mediante el uso de 62 mg de 2-pentin-1-ol en lugar de 2-butin-1-ol de acuerdo con el ejemplo de producción 10, se obtuvieron 58 mg de 5-(2-metilciclohexil)-3-(2-pentiniloxi)-1,2,4-tiadiazol (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (11)).

15



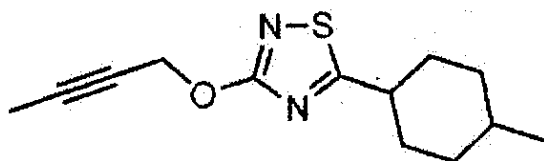
RMN¹H: 5.05 (s, 2H), 3.04-2.93 (m, 1H), 2.30-0.84 (m, 17H).

Masas: m/e= 264(M⁺).

20 Ejemplo de producción 12

Se disolvieron 400 mg de 3-metilsulfonil-5-(4-metilciclohexil)-1,2,4-tiadiazol y 129 mg de 2-butin-1-ol en 3 ml de N,N-dimetilformamida, se

adicionaron además 80 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) mediante enfriamiento con hielo y la mezcla de reacción se agitó durante 1 hora mediante enfriamiento con hielo y por 12 horas a temperatura ambiente. Luego, se adicionó la mezcla de reacción a salmuera saturada y se extrajo con t-butil metiléter. Se concentró luego la fase orgánica bajo presión reducida y el residuo obtenido se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 258 mg de 5-(4-metilciclohexil)-3-(2-butiniloxi)-1,2,4-tiadiazol. (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (12)).

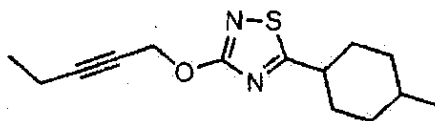


RMN¹H: 4.98 (s, 2H), 3.02-2.85 (m, 1H), 2.15, 1.87-0.93 (m, 17H).

Masas: m/e= 250(M⁺).

Ejemplo de producción 13

Mediante el uso de 155 mg de 2-pentin-1-ol en lugar de 2-butin-1-ol de acuerdo con el ejemplo de producción 12, se obtuvieron 282 mg de 5-(4-metilciclohexil)-3-(2-pentiniloxi)-1,2,4-tiadiazol (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (13)).

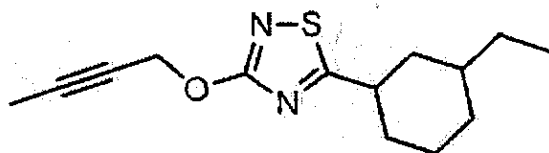


RMN¹H: 5.00 (s, 2H), 3.05-2.86 (m, 1H), 2.23, 2.13, 1.83, 1.83-1.20, 1.20-1.00, 1.00-0.89 (m, 17H).

Masas: m/e= 264(M⁺).

5 Ejemplo de producción 14

Se disolvieron 170 mg de 3-metilsulfonil-5-(3-etilciclohexil)-1,2,4-tiadiazol y 52 mg de 2-butin-1-ol en 1.5 ml de N,N-dimetilformamida, se adicionaron además 32 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) mediante enfriamiento con hielo y la mezcla de reacción se agitó durante 1 hora mediante enfriamiento con hielo y por 12 horas a temperatura ambiente. Luego, se adicionó la mezcla de reacción a salmuera saturada y se extrajo con t-butil metiléter. Se concentró luego la fase orgánica bajo presión reducida y el residuo obtenido se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 80 mg de 5-(3-etilciclohexil)-3-(2-butiniloxi)-1,2,4-tiadiazol. (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (14)).

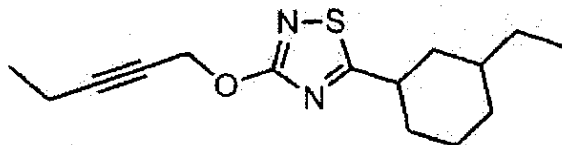


20 RMN¹H: 4.97 (s, 2H), 3.03-2.90 (m, 1H), 2.16 (m, 2H), 1.95-1.78 (m, 6H), 1.48-1.25 (m, 5H), 1.13 (m, 1H), 0.90 (m, 3H).

Masas: m/e= 264(M⁺)

Ejemplo de producción 15

Mediante el uso de 63 mg de 2-pentin-1-ol en lugar de 2-butin-1-ol de acuerdo con el ejemplo de producción 14, se obtuvieron 83 mg de 5-(3-etilciclohexil)-3-(2-pentiniloxi)-1,2,4-tiadiazol (de aquí en adelante denominado como el compuesto de la presente invención (15)).

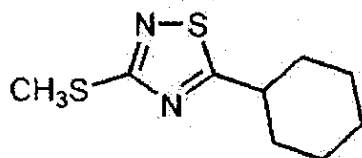


RMN¹H: 4.99 (s, 2H), 3.03-2.93 (m, 1H), 2.28-2.13, 1.93-1.79, 1.46-1.23, 1.13, 0.89 (m, 19H).

La producción de intermediarios de los compuestos de la presente invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos de Producción de Referencia.

Ejemplo de Producción de Referencia 1

Se disolvieron 500 mg de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol y 122 mg de complejo de {1,1'-bis(difenilfosfin)ferrocen}dicloro paladio(II) diclorometano en 6 ml de tetrahidrofurano bajo atmósfera de nitrógeno, ahí se adicionaron 6.58 ml de solución de bromuro de ciclohexil zinc en tetrahidrofurano (0.5 mol/l) mediante enfriamiento con hielo lo cual tomó cerca de 5 minutos y se agitó la mezcla de reacción por 16 horas a temperatura ambiente. Luego, se concentró la mezcla de reacción y el residuo se sometió a cromatografía en columna con

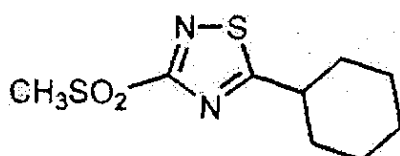


RMN¹H: 3.05 (m, 1H), 3.68 (s, 3H), 2.13 (d, 2H), 1.86 (d, 2H), 1.74 (d, 1H),

5 1.50-1.24 (m, 5H).

Se disolvieron 370 mg de 3-metiltio-5-ciclohexil-1,2,4-tiadiazol en 8 ml de cloroformo y ahí se adicionaron 1.12 g de ácido 3-cloroperoxibenzóico (contenido >65%); la mezcla de reacción se agitó durante 7 horas con enfriamiento en hielo. Luego, se adicionó la mezcla de reacción a una solución acuosa saturada de hidrogenosulfito de sodio y se separó. Se lavó la fase orgánica con una solución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio, secada sobre sulfato de sodio anhidro y concentrada hasta obtener 444 mg de 3-metilsulfonil-5-ciclohexil-1,2,4-tiadiazol.

15

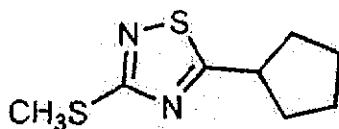


RMN¹H: 3.38 (s, 3H), 2.19 (m, 1H), 2.21 (d, 2H), 1.88 (d, 2H), 1.78 (d, 1H),

20 1.54-1.24 (m, 5H).

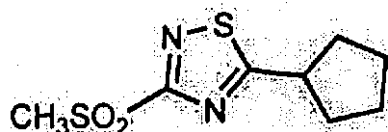
Ejemplo de Producción de Referencia 2

Se disolvió 1.00 g de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol y 244 mg de complejo de {1,1'-bis(difenilfosfin)ferrocen}dicloro paladio(II) diclorometano en 12 ml de tetrahidrofurano bajo atmósfera de nitrógeno, ahí se adicionaron 13.2 ml de solución de bromuro de ciclopentil zinc en tetrahidrofurano (0.5 mol/l) mediante enfriamiento con hielo lo cual tomó cerca de 15 minutos y se agitó la mezcla de reacción por 13 horas a temperatura ambiente. Luego, se concentró la mezcla de reacción y el residuo se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 710 mg de 3-metiltio-5-ciclopentil-1,2,4-tiadiazol.



RMN¹H: 3.49 (m, 1H), 2.67 (s, 3H), 2.22-2.19 (m, 2H), 1.83-1.72 (m, 6H)

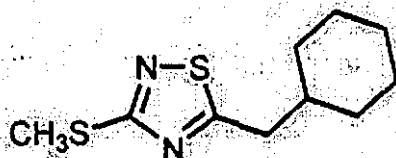
Se disolvieron 710 mg de 3-metiltio-5-ciclopentil-1,2,4-tiadiazol en 15 ml de cloroformo y ahí se adicionaron 1.89 g de ácido 3-cloroperoxibenzóico (contenido >65%); la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos con enfriamiento en hielo y por 3.5 horas a temperatura ambiente. Luego, se adicionó la mezcla de reacción a una solución acuosa saturada de hidrogenosulfito de sodio y se separó. Se lavó la fase orgánica con una solución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio, secada sobre sulfato de sodio anhidro y concentrada hasta obtener 804 mg de 3-metilsulfonil-5-ciclopentil-1,2,4-tiadiazol.



RMN¹H: 3.61 (m, 1H), 3.37 (s, 3H), 2.31-2.26 (m, 2H), 1.88-1.77 (m, 6H).

5 Ejemplo de Producción de Referencia 3

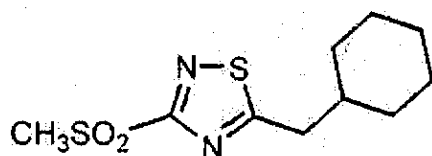
Se disolvió 1.00 g de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol y 244 mg de complejo de {1,1'-bis(difenilfosfin)ferrocen}dicloro paladio(II) diclorometano en 12 ml de tetrahidrofurano bajo atmósfera de nitrógeno, ahí se adicionaron 13.2 ml de solución de bromuro de (ciclohexil)metil zinc en tetrahidrofurano (0.5 mol/l) mediante enfriamiento con hielo lo cual tomó cerca de 10 minutos y se agitó la mezcla de reacción por 30 minutos mediante enfriamiento con hielo y por 8 horas a temperatura ambiente. Luego, se concentró la mezcla de reacción y el residuo se sometió a cromatografía en columna con silica gel hasta obtener 1.29 g de 3-metiltio-5-(ciclohexil)metil-1,2,4-tiadiazol.



RMN¹H: 2.93 (d, 2H), 2.67 (s, 3H), 1.77-1.65 (m, 6H), 1.27-1.01 (m, 5H)

20 Se disolvieron 1.2 g de 3-metiltio-5-(ciclohexil)metil-1,2,4-tiadiazol en 20 ml de cloroformo y ahí se adicionaron 2.78 g de ácido 3-cloroperoxibenzóico (contenido >65%); la mezcla de reacción se agitó durante 1 hora con

enfriamiento en hielo y por 16 horas a temperatura ambiente. Luego, se
adicionó la mezcla de reacción a una solución acuosa saturada de
hidrogenosulfito de sodio y se separó. Se lavó la fase orgánica con una
solución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio, secada sobre sulfato de
5 sodio anhidro y concentrada hasta obtener 1.4 g de 3-metilsulfonil-5-
(ciclohexil)metil-1,2,4-tiadiazol.

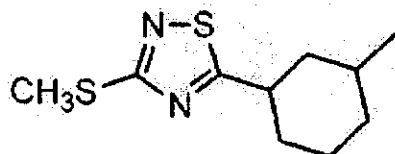


10 RMN¹H: 3.38 (s, 3H), 3.06 (d, 2H), 1.88-1.65 (m, 6H), 1.29-1.05 (m, 5H).

Ejemplo de Producción de Referencia 4

Se adicionaron 1.31 g de granalla de zinc (99.998%) y 190 mg de 1,2-
dibromoetano en 2 ml de tetrahidrofurano bajo atmósfera de nitrógeno y la
15 mezcla obtenida se calentó en baño de aceite a 65°C por 1 minuto. Después
de enfriar a temperatura ambiente, se adicionaron a la mezcla 0.1 ml de cloruro
de trimetilsililo, 2.14 g de yoduro de 3-metilciclohexilo y 10 ml de
tetrahidrofurano; la mezcla fue luego expuesta a ondas de ultrasonido en baño
de agua por 4 horas. Luego, se adicionaron a la mezcla, 1.31 g de 5-cloro-3-
20 metiltio-1,2,4-tiadiazol, 390 mg de complejo de {1,1'-
bis(difenilfosfin)ferrocen}dicloro paladio(II) diclorometano y 10 ml de
tetrahidrofurano y la mezcla de reacción se agitó durante 3.5 días a
temperatura ambiente. Luego la mezcla de reacción se concentró y el residuo

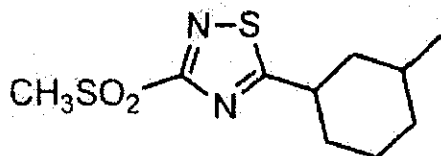
se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 790 mg de 5-(3-metilciclohexil)-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol.



5

RMN¹H: 3.12-2.91 (m, 1H), 2.68 (s, 3H), 2.16 (m, 2H), 1.91-1.72 (m, 2H), 1.60-1.34 (m, 4H), 1.23-1.02 (m, 1H), 0.97 (t, 3H).

Se disolvieron 700 mg de 5-(3-metilciclohexil)-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol en 6 ml de cloroformo y ahí se adicionaron 1.73 g de ácido 3-cloroperoxibenzoico (contenido >65%); la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos con enfriamiento en hielo y por 1.5 horas a temperatura ambiente. Luego, se adicionó la mezcla de reacción a una solución acuosa saturada de hidrogenosulfito de sodio y se separó. Se lavó la fase orgánica con una solución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio, secada sobre sulfato de sodio anhidro y concentrada hasta obtener 784 mg de 3-metilsulfonil-5-(3-metilciclohexil)-1,2,4-tiadiazol.

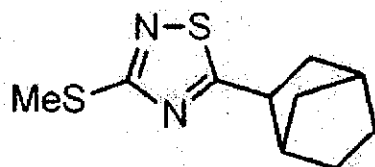


20

RMN¹H: 3.38 (s, 3H), 3.24-3.02 (m, 1H), 2.24 (m, 2H), 1.96-1.74 (m, 2H), 1.67-

Ejemplo de Producción de Referencia 5

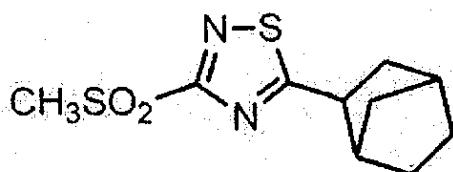
Se adicionaron 1.67 g de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol y 245 mg de complejo de {1,1'-bis(difenilfosfin)ferrocen}dicloro paladio(II) diclorometano en 10 ml de tetrahidrofurano bajo atmósfera de nitrógeno. Luego ahí se adicionaron 21.2 ml de solución de cloruro de exo-2-norbornil zinc en tetrahidrofurano (0.5 mol/l) a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se agitó durante 1 día a temperatura ambiente. Finalmente la mezcla de reacción se concentró y el residuo se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 1.0 g de 5-(2-norbornil)-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol.



RMN¹H: 3.50 (m, 0.3H), 3.15 (m, 0.7H), 2.68 (s), 2.67 (s, 3H), 2.51 (br), 2.42 (br), 2.18 (m), 1.95-1.79 (m), 1.70-1.33 (m), 1.28 (m, 10H).

Se disolvió 1.0 g de 5-(2-norbornil)-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol en 9 ml de cloroformo y ahí se adicionaron 3.67 g de ácido 3-cloroperoxibenzóico (contenido >65%); la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos con enfriamiento en hielo y por 1 día a temperatura ambiente. Luego, se adicionó la mezcla de reacción a una solución acuosa saturada de hidrogenosulfito de sodio y se separó. Se lavó la fase orgánica con una solución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio, secada sobre sulfato de sodio anhidro y

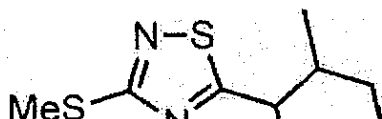
concentrada hasta obtener 833 mg de 5-(2-norbornil)-3-metilsulfonil-1,2,4-tiadiazol.



- 5 RMN¹H: 3.63 (m, 0.3H), 3.38 (s, 0.3H), 3.37 (s, 0.7), 3.25 (m, 0.7H), 2.75 (m, 0.3H), 2.56 (br), 2.48 (br), 2.23 (m), 1.98 (m, 2H), 1.87 (m), 1.75-1.38 (m), 1.32 (m), 1.16 (m, 10H).

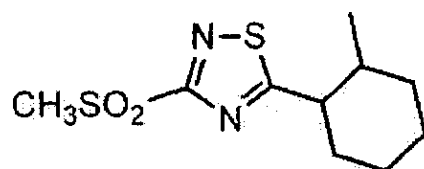
Ejemplo de Producción de Referencia 6

- 10 Se adicionaron 583 mg de zinc en polvo y 83 mg de 1,2-dibromoetano a 9 ml de tetrahidrofurano bajo atmósfera de nitrógeno y la mezcla se sometió a reflujo por 1 minuto. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se adicionaron a la mezcla 49 mg de cloruro de trimetilsililo y 3.0 g de yoduro de 2-metilciclohexilo; la mezcla se agitó durante 6 horas a temperatura ambiente.
- 15 Además, se agregaron a la mezcla 1.49 g de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol y 109 mg de complejo {1,1'-bis(difenilfosfin)ferrocen}dicloro paladio(II) diclorometano y la mezcla de reacción se agitó durante 15 horas a temperatura ambiente y sometida a reflujo por 5 horas. Luego la mezcla de reacción fue concentrada y el residuo sometido a cromatografía en columna con sílica gel
- 20 hasta obtener 564 mg de 5-(2-metilciclohexil)-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol.



RMN¹H: 3.12-3.02, 2.95 (m, 1H), 2.68 (s, 3H), 2.14 (m, 2H), 1.90-1.02 (m), 0.96 (m), 0.82 (m, 10H).

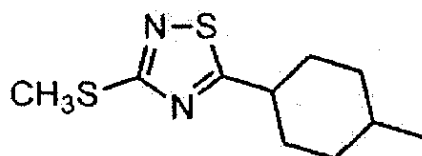
Se disolvieron 500 mg de 5-(2-metilciclohexil)-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol
5 en 6.5 ml de cloroformo y ahí se adicionaron 1.62 g de ácido 3-cloroperoxibenzóico (contenido >65%), lo cual tomó 20 minutos; la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos con enfriamiento en hielo y por 1.5 horas a temperatura ambiente. Luego, se adicionó la mezcla de reacción a una solución acuosa saturada de hidrogenosulfito de sodio y se separó. Se lavó la
10 fase orgánica con una solución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio, secada sobre sulfato de sodio anhidro y concentrada hasta obtener 466 mg de 3-metilsulfonil-5-(2-metilciclohexil)-1,2,4-tiadiazol.



15
RMN¹H: 3.38 (m, 3H), 3.19 (m, 1H), 2.22 (br), 1.96-1.03 (m), 0.97 (m), 0.83 (m, 12H).

Ejemplo de Producción de Referencia 7

20 Mediante el uso de 3.0 g de yoduro de 4-metilciclohexilo en lugar de 2-metilciclohexilo de acuerdo con el Ejemplo de Producción de Referencia 6, Se obtuvieron 1.03 g de 5-(4-metilciclohexil)-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol.

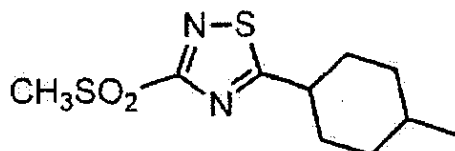


RMN¹H: 3.12-2.92 (m, 1H), 2.69 (s, 3H), 2.16 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.80-1.03 (m), 0.97 (m, 8H).

5

Se disolvieron 900 mg de 5-(4-metilciclohexil)-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol en 8 ml de cloroformo y ahí se adicionaron 2.22 g de ácido 3-cloroperoxibenzóico (contenido >65%), lo cual tomó 20 minutos; la mezcla de reacción se agitó durante 4 horas a temperatura ambiente. Luego, se adicionó la mezcla de reacción a una solución acuosa saturada de hidrogenosulfito de sodio y se separó. Se lavó la fase orgánica con una solución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio, secada sobre sulfato de sodio anhidro y concentrada hasta obtener 1.11 g de 3-metilsulfonil-5-(4-metilciclohexil)-1,2,4-tiadiazol.

15



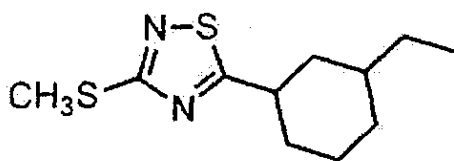
RMN¹H: 3.39 (s, 3H), 3.27-3.05 (m, 1H), 2.26 (m), 2.14-1.06 (m), 0.97 (m, 12H).

Ejemplo de Producción de Referencia8

20

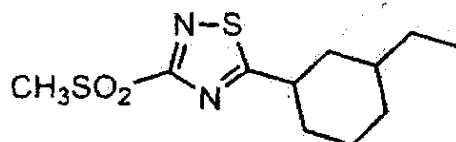
Se adicionaron 439 mg de zinc en polvo y 63 mg de 1,2-dibromoetano a 7 ml de tetrahidrofurano bajo atmósfera de nitrógeno y la mezcla se sometió a

adicionaron a la mezcla 36 mg de cloruro de trimetilsililo y 3.0 g de yoduro de 3-etilciclohexilo; la mezcla se agitó durante 6 horas a temperatura ambiente. Además, se agregaron a la mezcla 561 mg de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol y 137 mg de complejo de {1,1'-bis(difenilfosfin)ferrocen}dicloro paladio(II) y 137 mg de complejo de {1,1'-bis(difenilfosfin)ferrocen}dicloro paladio(II) 5 diclorometano y la mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 17 horas. Luego la mezcla de reacción se concentró y el residuo se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 384 mg de 5-(3-etilciclohexil)-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol.



10 RMN¹H: 3.06, (m, 1H), 2.68 (s, 3H), 2.22-2.14 (m, 2H), 1.92-1.80 (m, 2H), 1.45-1.09, 0.91 (m, 10H).

15 Se disolvieron 320 mg de 5-(3-etilciclohexil)-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol en 2.5 ml de cloroformo y ahí se adicionaron 738 mg de ácido 3-cloroperoxibenzóico (contenido >65%), lo cual tomó 20 minutos y la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos a temperatura ambiente. Luego, se adicionó la mezcla de reacción a una solución acuosa saturada de 20 hidrogenosulfito de sodio y se separó. Se lavó la fase orgánica con una solución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio, secada sobre sulfato de sodio anhidro y concentrada hasta obtener 380 mg de 3-metilsulfonil-5-(3-etilciclohexil)-1,2,4-tiadiazol.



RMN¹H: 3.37 (s, 3H), 3.23-3.09 (m, 1H), 2.26 (m), 1.95 (m), 1.85 (m), 1.58-1.02 (m, 11H), 0.92 (t, 3H).

5

A continuación se ilustran Ejemplos de Formulación. Adicionalmente, "parte" significa una parte en peso. Los presentes compuestos de invención se designan por los números de compuestos mostrados anteriormente.

10 Ejemplo de Formulación 1

Se disolvieron 9 partes de cada uno de los compuestos (1) a (15) de la presente invención en 37.5 partes de xileno y 37.5 partes de dimetilformamida y ahí se adicionaron 10 partes de polioxietilenestirilfeniléter y 6 partes de dodecibencensulfonato de calcio, seguido de una buena agitación y mezcla,
15 hasta obtener una emulsión para cada compuesto.

Ejemplo de Formulación 2

Se disolvieron 9 partes de cada uno de los compuestos (1) a (15) de la presente invención en una mezcla que contenía 4 partes de laurilsulfato de sodio, 2 partes de sulfonato lignina de calcio, 20 partes de polvo fino de óxido
20 de silicio sintético hidratado y 65 partes de tierra de diatomáceas, seguido de una buena agitación y mezcla, hasta obtener polvo humectable para cada compuesto.

Ejemplo de Formulación 3

A 3 partes de cada uno de los compuestos (1) a (15) de la presente invención se adicionaron 5 partes de polvo fino de óxido de silicio sintético hidratado, 5 partes de dodecilbencensulfonato de sodio, 30 partes de bentonita y 57 partes de arcilla, seguido de una buena agitación y mezcla. Luego se agregó una cantidad adecuada de agua a la mezcla, seguida de agitación adicional, se granula mediante un granulador y secado con aire, hasta obtener gránulos para cada compuesto.

Ejemplo de Formulación 4

4.5 partes de cada uno de los compuestos (1) a (15) de la presente invención, 1 parte de polvo fino de óxido de silicio sintético hidratado, 1 parte de Doriresu B (Sankyo Co., Ltd.) como floculante y 7 partes de arcilla, se mezclaron bien mediante un mortero, seguido de una buena agitación y mezcla con licuadora. A la mezcla resultante se adicionaron 86.5 partes de arcilla cortada, seguido de una buena agitación y mezcla hasta obtener polvo para cada compuesto.

Ejemplo de Formulación 5

Se mezclaron y pulverizaron 10 partes de cada uno de los compuestos (1) a (15) de la presente invención, 35 partes de carbón blanco que contenía 50 partes de sal de sulfato de amonio de polioxiétilenalquiléter y 55 partes de agua, mediante el método de molienda en húmedo hasta obtener una formulación para cada compuesto.

Ejemplo de Formulación 6

Se disolvieron 0.5 partes de cada uno de los compuestos de la presente invención (1) a (15) en 10 partes de diclorometano y la solución resultante se mezcló con 89.5 partes de Iso-Par M (isoparafina: nombre de marca registrada por EXXON CHEMICAL LTD) hasta obtener una solución oleosa.

Ejemplo de Formulación 7

Se cargaron 0.1 partes de cada uno de los compuestos (1) a (15) de la presente invención y 49.9 partes de NEO-CHIOZOL (CHUO KASEI Co., LTD) en una lata de aerosol y se ajustó una válvula a la misma. Luego se cargó con 25 partes de dimetiléter y LPG, seguido de agitación y ajuste del propulsor en la lata hasta obtener un aerosol oleoso.

Ejemplo de Formulación 8

Se mezclaron y disolvieron 0.6 partes de cada uno de los compuestos (1) a (15) de la presente invención, 0.01 partes de BHT, 5 partes de xileno, 3.39 partes de queroseno desodorizado y 1 parte de emulsificante [Atmos 300 (nombre de marca registrada por ATMOS CHEMICAL LTD)]. Se cargó la solución resultante y 50 partes de agua destilada en un recipiente de aerosol y se fijó una válvula al mismo. Se cargaron 40 partes de propelante (LPG) a presión a través de la válvula hasta obtener un aerosol acuoso.

Los siguientes ejemplos de prueba demostrarán que los compuestos de la presente invención son útiles como ingredientes activos en una composición de control de plagas de artrópodos.

Ejemplo de prueba

La formulación de cada uno de los compuestos (1) a (15) de la presente invención de acuerdo con el Ejemplo de Formulación 5, se diluyó con agua de tal forma que la concentración del ingrediente activo llegara a ser de 500 ppm para preparar una solución de aspersión.

Se sembró una taza de polietileno con semillas de pepino y se dejó crecer la planta hasta que la primera hoja verdadera se desarrollara; sobre ella se permitió el parasitismo de aproximadamente veinte *Aphis gossypii* (áfidos del algodón). Al día siguiente, se aplicó la solución de aspersión anterior en una proporción de 20 ml/taza a la planta de pepino. Al sexto día posterior a la aplicación, se examinó el número de *Aphis gossypii*.

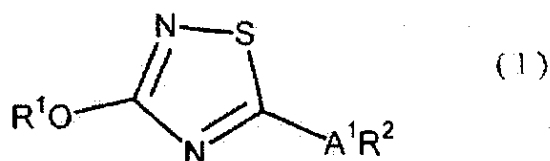
Como resultado, en el tratamiento con cada uno de los compuestos (1) a (15) de la presente invención el número de *Aphis gossypii* no fue mayor a 3.

Aplicación industrial

Las plagas de artrópodos tales como insectos, ácaros y similares pueden ser controladas con efectividad por medio de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de 1,2,4-tiadiazol representado por la fórmula (1):



5

en donde, R¹ representa alquino C3-C7 que puede ser sustituido con un átomo de halógeno; R² representa cicloalquilo C3-C8, un cicloalqueno C5-C8 o bicicloalquilo C7-C11, en donde el cicloalquilo C3-C8, el cicloalqueno C5-C8 y el bicicloalquilo C7-C11 puede ser sustituido con un(os) sustituyente(s) seleccionado de un grupo de alquilo C1-C4, átomo de halógeno y trifluorometilo; A¹ representa un enlace sencillo, alqueno C1-C2 o alquilideno C2-C3.

2. El compuesto de 1,2,4-tiadiazol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R² es cicloalquilo C3-C8 que puede ser sustituido con alquilo C1-C4 en la fórmula (1).

3. El compuesto de 1,2,4-tiadiazol de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en donde A¹ es un enlace sencillo en la fórmula (1).

4. El compuesto de 1,2,4-tiadiazol de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en donde A¹ es alqueno C1-C2 en la fórmula (1).

5. El compuesto de 1,2,4-tiadiazol de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en donde A¹ es 2-butinilo o 2-pentinilo en la fórmula (1).

6. Una fórmula controladora de artrópodos que incluye el compuesto de 1,2,4-tiadiazol de acuerdo con la reivindicación 1 y un portador inerte.

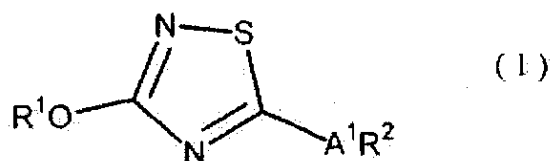
7. Un método para el control de plagas de artrópodos que comprende la aplicación de una dosis efectiva del compuesto de 1,2,4-tiadiazol de acuerdo con la reivindicación 1, a las plagas de artrópodos o hábitats de las plagas de artrópodos.

8. El uso del compuesto de 1,2,4-tiadiazol de acuerdo con la reivindicación 1 para la formulación controladora de plagas de artrópodos.

RESUMEN

La presente invención se refiere a un compuesto novedoso de 1,2,4-tiadiazol representado por la fórmula (1)

5



en donde, R¹ representa alquilo C3-C7 que puede ser sustituido con un átomo de halógeno; R² representa cicloalquilo C3-C8 que puede ser sustituido
10 con alquilo C1-C4, átomo de halógeno y trifluorometilo o similares; A¹ representa enlace sencillo, alquilenos C1-C2 o alquilideno C2-C3.

El compuesto de 1,2,4-tiadiazol tiene una excelente actividad de control de artrópodos y puede controlar con efectividad plagas de artrópodos como
15 insectos, plagas de acarina y similares.

117

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

	USUARIO	RADICADOR
PATENTE DE INVENCION	()	()
- Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()
- Descripción de la invención.	()	()
- Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()
- Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud.	()	()
- Representación gráfica o fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

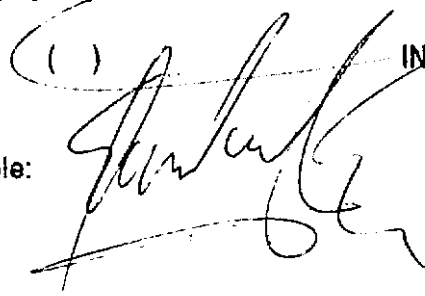
COMPLETA () INCOMPLETA ()

ESQUEMA DE TRAZADO ()

- Indicación de que solicita el registro de un Esquema de trazado.	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta La solicitud.	()	()
- Representación gráfica del esquema de trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas.	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

Firma Responsable:



Fecha:

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05043410 00000000 Folios: 116
Fecha (ASD): 2005-05-05 16:09:16
Tramite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

W8



2020
Bogotá, D.C.,

Doctora:
MARGARITA CASTELLANOS A.
Apoderado
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED

Oficio N° 12092

ASUNTO: Radicación N° 05-43410
Solicitud internacional PCT/JP2003/013750
Fecha inicio fase nacional 21/06/2005
Trámite 011
Evento 379
Actuación 430
Folios 001

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

- Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT).

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

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha, 24 JUN 2005

202030