



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.

05-43408

54. TITULO

COMPUESTOS DE 1,2,4-TIADIAZOL Y USO DE 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.,

**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 104-8280 - 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@salvarocastellanos.com

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número 39'779.654

TPA

70,819

④

INVENTOR (ES) (72)

Nombre: HIDEKI IHARA y NORIYASU SAKAMOTO

Dirección: 3-2-4-301, Moto-machi, Naniwa-ku, Osaka-shi, Osaka 558-0016 - JAPON
y 4-1-4, Kitaakurazuka, Toyonaka-shi, Osaka 560-0022 - JAPON

Nacionalidad o Domicilio JAPONESES

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No.

PCT/JP2002/011644

Fecha 08/11/2002

Publicación Internacional No.

WO 2004/041798

Fecha 21/05/2004

⑥

Título (54)

"COMPUESTOS DE 1,2,4-TIADIAZOL Y USO DE LOS MISMOS"

⑦

Clasificación Internacional (51)

C07D 285/08, A01N 43/82

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☐NO ☒

⑨

Comprobante de pago No.

05-21,912

Fecha

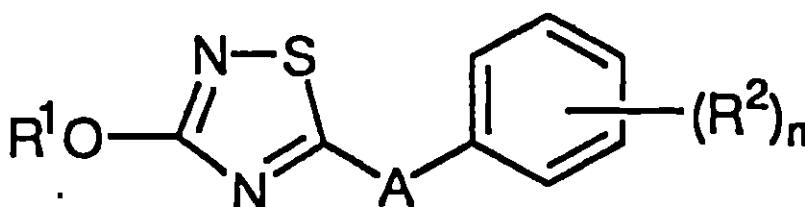
Marzo 29 de 2005

10

Anexos

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☒ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso, junto con la sustitución del mismo a mi favor
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERISTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA: Margarita Castellanos
C.C. No. 39.779.654 Usaquén - TPA 70.819 C.S.J.

05 MAYO 2005

49773

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 05043480 00000000 Folios: 112
Fecha (AMB): 2005-05-05 16:07:40
Tramite : 011 PCT-PATENT J79 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 05 - 21,912
FECHA : MARZO 29 DE 2005

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	35849141	29/03/2005	12,451,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	30005-01-01 SOLICITUDES	1 TRANITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	443,000.00
		TOTAL :	\$ 443,000.00

SOM: CUATROCIENTOS CUARENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

44

**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 1,2,4-TIADIAZOL Y USO DE 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/4971-FNPCT**

AUTENTICACION DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL
 (Art. 84 C.R.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 36)
 Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del círculo
 de esta ciudad compareció personalmente:
Vincento Rodríguez
 identificado con C.C. **3.500.123.456**
 expedida en **Bogotá** y tarjeta profesio-
 nal de abogado(a) No. **5.547** del Consejo
 de la Judicatura, con documento di-
 sciplinario **Sup. 123456789**
 y declaró que la firma puesta en este escrito es
 suya.

Vincento Rodríguez
 Firma del declarante

En Bogotá D.C. a **03 Mayo 2005**
 AUTORIZÓ ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO



AUTENTICACION DE FIRMA
MEDIANTE COMPARECENCIA PERSONAL
 (Art. 84 C.R.C. mod. Decr. 2282 de 1989, art. 1 mod. 36)
 Ante el Notario Cuarenta y Uno (41) del círculo
 de esta ciudad compareció personalmente:
Margaretta Rodríguez
 identificado con C.C. **3.500.123.456**
 expedida en **Bogotá** y tarjeta profesio-
 nal de abogado(a) No. **5.547** del Consejo
 de la Judicatura, con documento di-
 sciplinario **Sup. 123456789**
 y declaró que la firma puesta en este escrito es
 suya.

Margaretta Rodríguez
 Firma del declarante

En Bogotá D.C. a **03 Mayo 2005**
 AUTORIZÓ ESTA DILIGENCIA EL SUSCRITO NOTARIO



4974-FNPT 5/6

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 fábrica, de servicio,
colectivas o defensivas y de denominaciones de origen,
depósito de nombres y enseñas comerciales; su
renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de
nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro
de licencias de uso de esos derechos;
- 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, transgír, desistír, 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 página siguiente)

(Se requiere legalización consular o mediante apostilla)

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carrera 9 No. 93-09, P.O. Box 8349 - Bogotá, Colombia
Tel.: (571) 610 74 20 / 80 / 80 - Fax (571) 610 07 01 - e-mail: avcastellanos@impostel.com

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 ar. .
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.

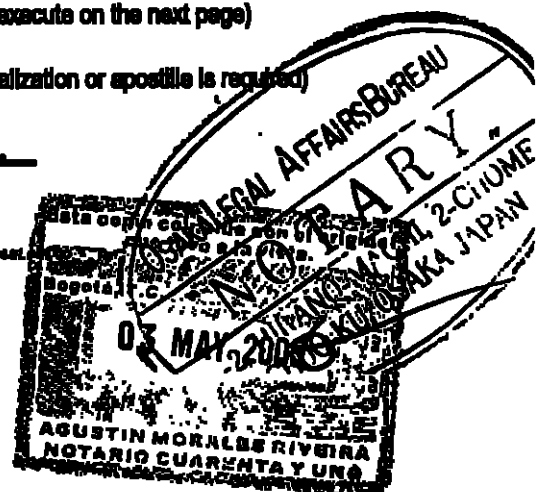
Given and signed this 9th day of March, 2005

In Osaka, Japan

by SATOSHI KAWACHI
REPRESENTATIVE DIRECTOR

(Notary shall execute on the next page)

(Consular legalization or apostille is required)



公証人

公証人

2005

6

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

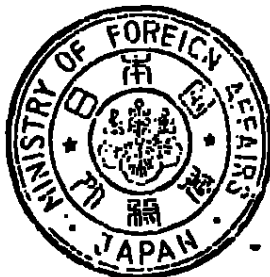
6. MAR. 29. 2005

7. by the Ministry of Foreign Affairs

8. No.

01152

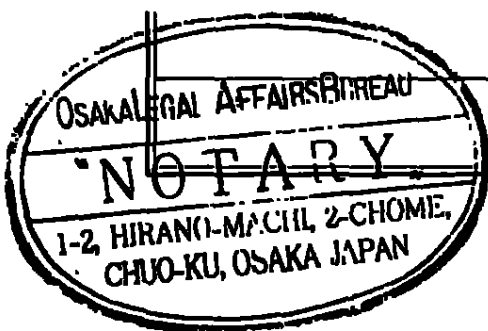
9. Seal/stamp:



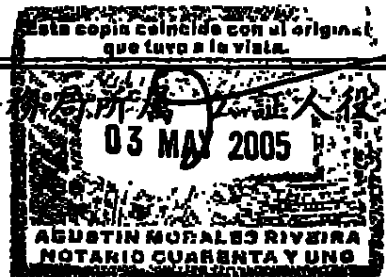
10. Signature:

Tsutomu HIGUCHI

For the Minister for Foreign Affairs



大阪法務局所属公証人役場



公証人

公証人

公証人

77

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

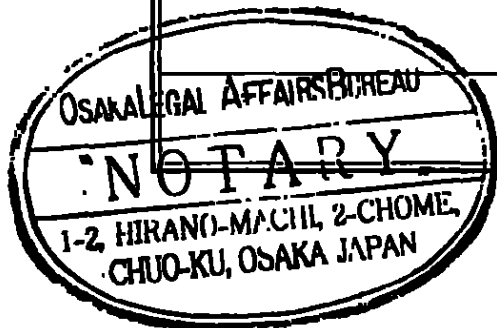
公証人石田昌司役場において。

大阪市中央区平野町2丁目1番2号（沢の鶴ビル内）

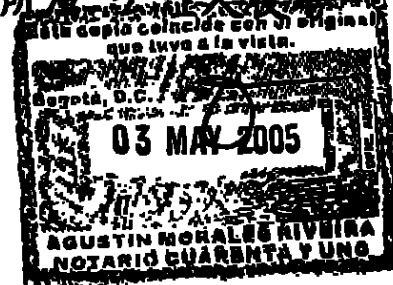
大阪法務局所属

公証人

石田昌司



大阪法務局所属 公証人役場





98

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.

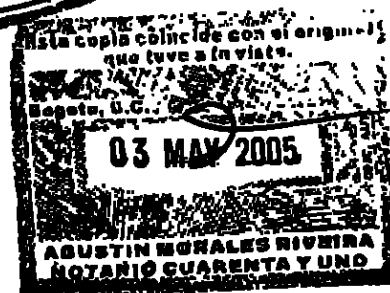
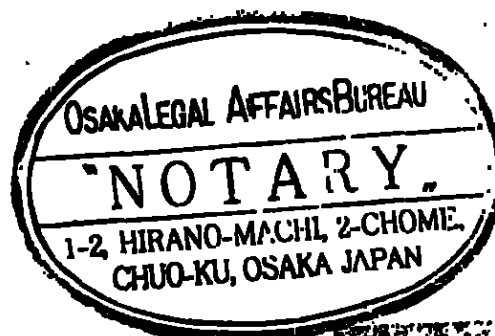
At the Office of Shoji ISHIDA, Osaka, Japan
on the 25th day of March, 2005

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



99

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 25 日付

平成 17 年 登 録 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

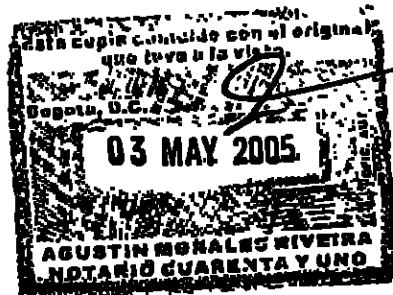


CERTIFICATE

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



20
10

-----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

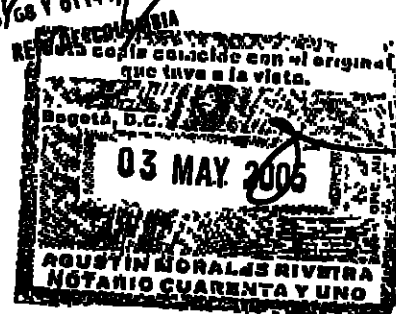
Shoji ISHIDA

NOTARIO adjunto a la

Oficina De Asuntos Legales de Osaka

c/o Sawanotsuru Building

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



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 de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: JAPON

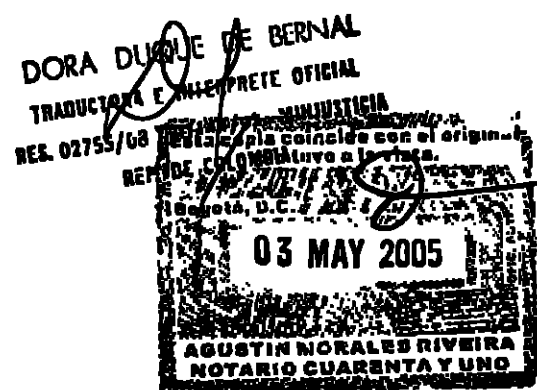
Este documento público

2. ha sido firmado por Shoji ISHIDA

3. actuando en 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

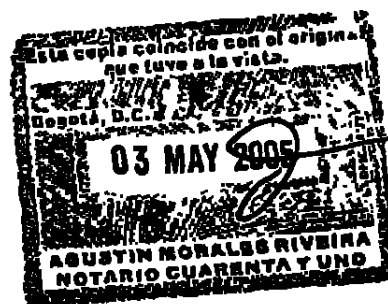
Por el Ministro de Relaciones Exteriores.

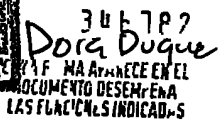
Es traducción fiel y completa, a la cual me remito,

Bogotá, Abril 8, 2005

Dora D. de Bernal

DORA DUQUE DE BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
REG. 00755/68 Y 01144/97 - MINIOJUSTICIA
REP. DE COLOMBIA





**Jefe de Localizaciones
BOGOTÁ D.C.**

P A T E N T S

CESI N

El (los) suscrito (s)

HIDEKI IHARA Y NORIYASU SAKAMOTO

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

todos los derechos y títulos sobre la invención
denominada

"COMPUESTOS DE 1,2,4-THIAZOL Y USO
DE 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, Japon

ASSIGNMENT

The undersigned

IHARA, Hideki and SAKAMOTO, Noriyasu

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-THIAZOLE COMPOUNDS AND USE
THEREOF".

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***Noriyasu Sakamoto***Noriyasu SAKAMOTO**

Inventors

**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,
LIMITED**

Satoshi Kawachi

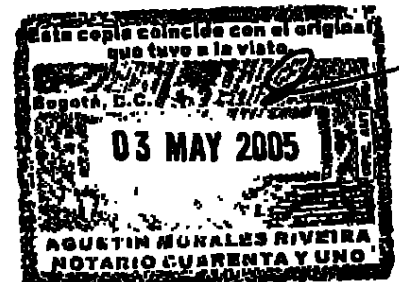
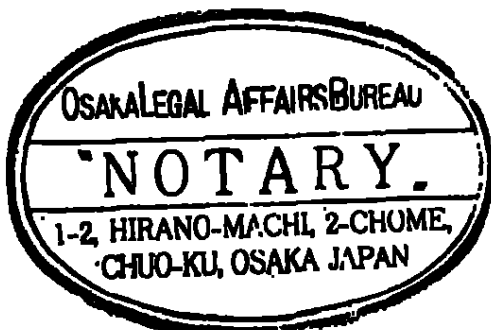
Assignee

**Satoshi KAWACHI
Representative Director**

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.

ABOGADOS COLOMBIA

Carretera 8 No. 85-86 - P.O. Box 8549 - Bogotá, Colombia
Tel.: (57) 010 74 22 / 80 / 80 - Fax: (57) 010 67 08 - e-mail: acm@castellanosm.com

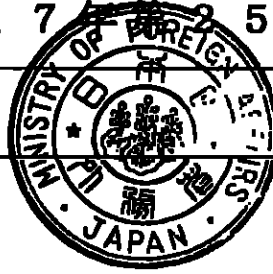


公証人

公証人

公証人

登簿平成 17 年 第 254 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. 01154

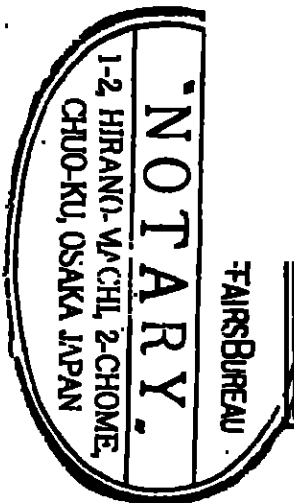
9. Seal/stamp:



10. Signature:

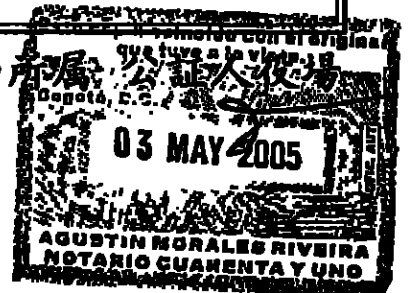
Tsutomu HIGUCHI

For the Minister for Foreign Affairs



公証人 石田 昌司

大阪法務局所属





NOTARIAL ATTESTATION

REGISTER NUMBER: 254/2005

This is to certify that Nobuko INAMOTO, an agent of Hideki IHARA, Noriyasu SAKAMOTO and Satoshi KAWACHI, has stated in my very presence that said Hideki IHARA, Noriyasu SAKAMOTO 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

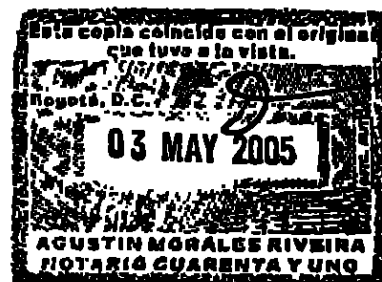
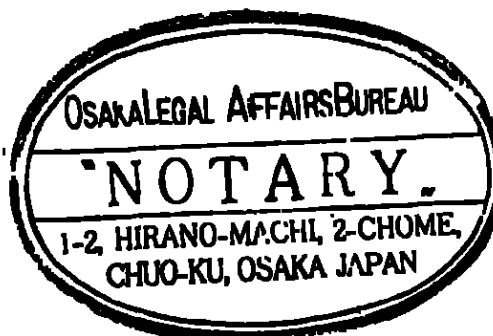
Shoji Ishida

Shoji ISHIDA

Notary attached to

The Osaka Legal Affairs Bureau

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



第 963 号

証 明

大阪法務局所属公証人 石田昌司

平成 17 年 3 月 25 日付

平成 17 年 登録 第 254 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

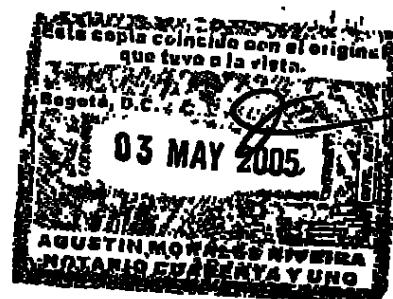


CERTIFICATE

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. 05-0412-----

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 cesión de patente de Ihara Hideki y Sakamoto Noriyasu a favor de Sumitomo Chemical Co.Ltd.)

Registro No. 254/2005

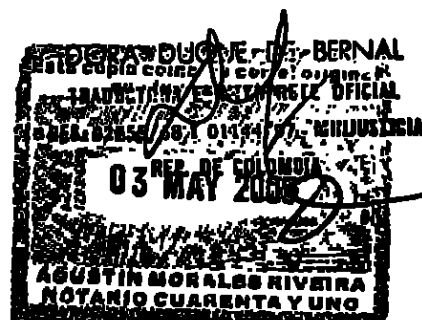
La presente es para certificar que Nobuko INAMOTO, agente de Hideki IHARA, Noriyasu SAKAMOTO y Satoshi KAWACHI, ha manifestado en mi presencia que dichos Hideki IHARA, Noriyasu SAKAMOTO y Satoshi KAWACHI reconocieron ellos mismos haber firmado el documento de Cesión adjunto; y además que dicho Satoshi KAWACHI ha firmado dicho documento en cumplimiento de la autoridad conferida 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

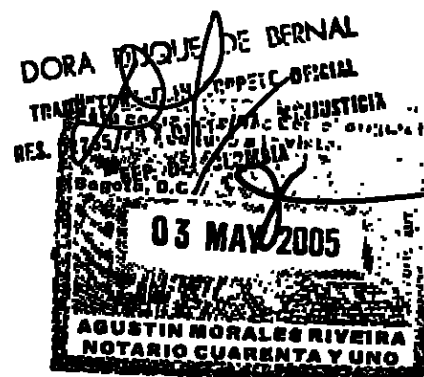
(Convención e La Haya del 5 de Octubre de 1961)

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



Legalca 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. 01154

9. Sello:

10: Firma

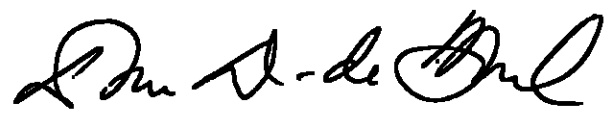
(fdo) ilegible

Tsutomu HIGUCHI

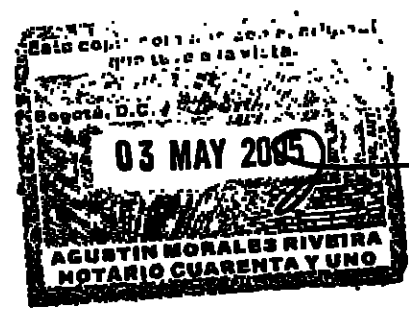
Por el Ministro de Relaciones Exteriores.

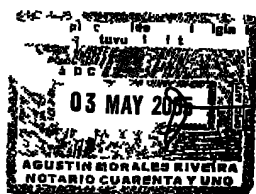
Es traducción fiel y completa, a la cual me remito,

Bogotá, Abril 8, 2005



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





MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

301781
Dora Roque
COT. FIRMA: PAFEEERE
OLCLENIO DESEMPHA
LAS FUNCIONES INDICADAS

NO ASSUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

ZUGS ASR I A 11 33

Jefe de Legalizaciones
GOGTAD C

(12) 許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/041798 A1

- (51) 国際特許分類: C07D 285/08, A01N 43/82

(21) 国際出願番号: PCT/JP2002/011644

(22) 国際出願日: 2002 年 11 月 8 日 (08.11.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国の除外を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(73) 発明者/出願人 (米国の除外を除く全ての指定国についてのみ): 井原 秀樹 (IHARA, Hideki) [JP/JP]; 〒560-0021 大阪府 豊中市 本町 8-7-20 Osaka (JP); 坂本 典保 (SAKAMOTO, Noriyasu) [JP/JP]; 〒560-0022 大阪府 豊中市 北浜塚 4-1-4 Osaka (JP).

(74) 代理人: 久保山 隆, 外 (KUBOYAMA, Takashi et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DE, EC, EE, ES, FI, GB, GR, GE, GL, GM, GN, GU, ID, IL, IN, IS, IT, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SI, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

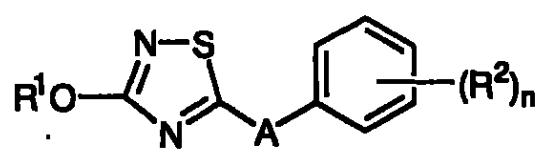
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GI, GM, KI, LS, MW, MY, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: 1,2,4-THIADIAZOLE COMPOUNDS AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 1, 2, 4-チアジアゾール化合物及びその用途



(57) Abstract: 1,2,4-Thiadiazole compounds represented by the general formula (1) have excellent control activities against injurious arthropods: (1) wherein R¹ is C3-7 alkynyl which may be halogenated; R² is halogeno, C1-4 alkyl, C1-4 haloalkyl, C1-4 alkoxy, C1-4 haloalkoxy, C1-4 alkylthio, cyano, or nitro, and n is an integer of 0 to 5, with the proviso that when n is an integer of 2 or above, R²s may be the same or different from each other; A is oxygen, sulfur, a single bond, CR³R⁴, or NR⁵; R³ and R⁴ are each independently hydrogen or C1-4 alkyl; and R⁵ is hydrogen or the like.

/続き /

WO 2004/041798 A1

1,2,4-THIADIAZOLE COMPOUNDS AND USE THEREOF

Technical Field

The present invention relates to a 1,2,4-thiadiazole
5 compound and use thereof.

Background Art

It is known that a certain 1,3,4-thiadiazole compound
can be used as an active ingredient of an agent for
10 controlling harmful arthropods (DE3030661, etc.).

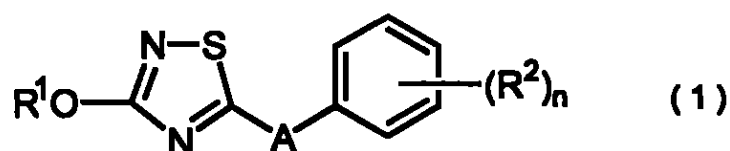
However, harmful arthropod controlling activity of
this 1,3,4-thiadiazole compound is not sufficient, and a
compound having more excellent harmful arthropod
controlling activity is sought.

15

Disclosure of the Invention

The present inventor has studied intensively in order
to find out a compound having excellent pesticidal activity,
and have found excellent harmful arthropod controlling
20 activity in a 1,2,4-thiadiazole compound. Thus, the
present invention has been completed.

That is, the present invention provides a 1,2,4-
thiadiazole compound represented by the formula (1):



wherein R^1 represents a C3-C7 alkynyl group optionally substituted with one or more halogen atom(s), R^2 represents a halogen atom, a C1-C4 alkyl group, a C1-C4 haloalkyl group, a C1-C4 alkoxy group, a C1-C4 haloalkoxy group, a C1-C4 alkylthio group, a cyano group or a nitro group, n represents an integer of 0 to 5, provided that, when n represents an integer of 2 or more, respective R^2 's may be the same or different,

A represents an oxygen atom, a sulfur atom, a single bond, a CR^3R^4 group or a NR^5 group, R^3 and R^4 represent each independently a hydrogen atom or a C1-C4 alkyl group, and R^5 represents a hydrogen atom, a C1-C7 alkyl group, a C1-C3 haloalkyl group, a C2-C4(alkoxyalkyl) group, a C2-C4(haloalkoxyalkyl) group, a C3-C6 alkenyl group, a C3-C6 haloalkenyl group, a C3-C7 alkynyl group, a C3-C7 haloalkynyl group or a cyanomethyl group (herein after referred to as the compound of the present invention); and an arthropod controlling composition containing the same as an active ingredient.

In the compound of the present invention, examples of the C3-C7 alkynyl group optionally substituted with one or more halogen atom(s) represented by R^1 include a 2-propynyl

group, a 2-butyne group, a 4-fluoro-2-butyne group, a 1-methyl-2-butyne group, a 2-pentyne group, a 4,4-dimethyl-2-pentyne group, a 3-chloro-2-propyne group, a 3-bromo-2-propyne group, a 3-iodo-2-propyne group, a 1-methyl-2-propyne group, a 3-butyne group, and a 3-pentyne group.

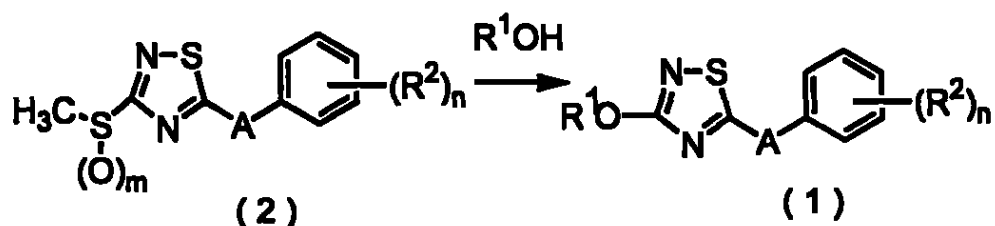
Examples of the halogen atom represented by R^2 include a fluorine atom, a chlorine atom, and a bromine atom, examples of the C1-C4 alkyl group represented by R^2 include a methyl group, an ethyl group, and a 1,1-dimethylethyl group, examples of the C1-C4 haloalkyl group represented by R^2 include a trifluoromethyl group, a difluoromethyl group, and a pentafluoroethyl group, examples of the C1-C4 alkoxy group represented by R^2 include a methoxy group and an ethoxy group, examples of the C1-C4 haloalkoxy group represented by R^2 include a trifluoromethoxy group and a pentafluoroethoxy group, examples of the C1-C4 alkylthio group represented by R^2 include a methylthio group, and an ethylthio group.

Examples of the CR^3R^4 group represented by A include a CH_2 group, a $CH(CH_3)$ group, and examples of the NR^5 group represented by A include a NH group, a NCH_3 group, a NC_2H_5 group, a NCH_2OCH_3 group, a $NCH_2OC_2H_5$ group and a NCH_2CN group.

Examples of the compound of the present invention include a 1,2,4-thiadiazole compound represented by the formula (1) wherein R^1 is a 2-propyne group; a 1,2,4-

thiadiazole compound represented by the formula (1) wherein R^1 is a 2-butylnyl group; a 1,2,4-thiadiazole compound represented by the formula (1) wherein R^1 is a 2-pentylnyl group; a 1,2,4-thiadiazole compound represented by the formula (1) wherein A is a single bond; a 1,2,4-thiadiazole compound represented by the formula (1) wherein R^1 is a 2-propylnyl group, and A is a single bond; a 1,2,4-thiadiazole compound represented by the formula (1) wherein R^1 is a 2-butylnyl group, and A is a single bond; a 1,2,4-thiadiazole compound represented by the formula (1) wherein R^1 is a 2-pentylnyl group, and A is a single bond; a 1,2,4-thiadiazole compound represented by the formula (1) wherein n is 0; a 1,2,4-thiadiazole compound represented by the formula (1) wherein n is 1 or 2, and R^2 is a halogen atom.

Then, a process for preparing the compound of the present invention will be explained. The compound of the present invention can be prepared, for example, by reacting a compound represented by the formula (2) and R^1OH in the presence of a base.



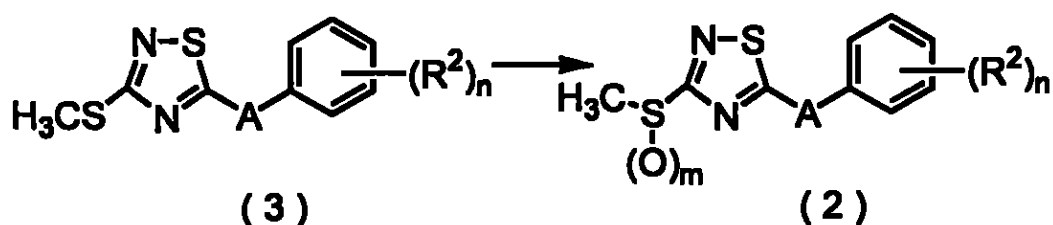
wherein A, R^1 , R^2 and n are as defined above, and m represents 1 or 2.

The reaction is usually performed in a solvent.

Examples of the solvent to be used include ethers such as tetrahydrofuran, acid amides such as N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and a mixture thereof. Examples of the
5 base used in the reaction include inorganic bases such as sodium hydride, and the amount of the base is usually 1 to 2 mole relative to 1 mole of a compound represented by the formula (2). The amount of R^1OH used in the reaction is usually 1 to 1.2 moles relative to 1 mole of a compound
10 represented by the formula (2). The reaction temperature is usually in a range of 0 to 80°C, and the reaction time is usually in a range of 1 to 24 hours.

After completion of the reaction, the compound of the present invention can be obtained by subjecting the
15 reaction mixture to post-treatment procedures such as organic solvent extraction, and concentration. If necessary, the compound of the present invention can be further purified by subjecting to procedures such as chromatography.

20 The compound represented by the formula (2) can be prepared by reacting a compound represented by the formula (3) with an oxidizing agent.



wherein A, R², n and m are as defined above.

The reaction is usually performed in a solvent.

Examples of the solvent to be used include halogenated

5 hydrocarbons such as chloroform and dichloromethane, and a mixture thereof. Examples of the oxidizing agent used in the reaction include peracids such as 3-chloroperoxybenzoic acid, and the amount of the oxidizing agent is usually 1 to 2.5 moles relative to 1 mole of the compound represented by
10 the formula (3). The reaction temperature is usually in a range of -5°C to room temperature, and the reaction time is usually in a range of 0.1 to 24 hours.

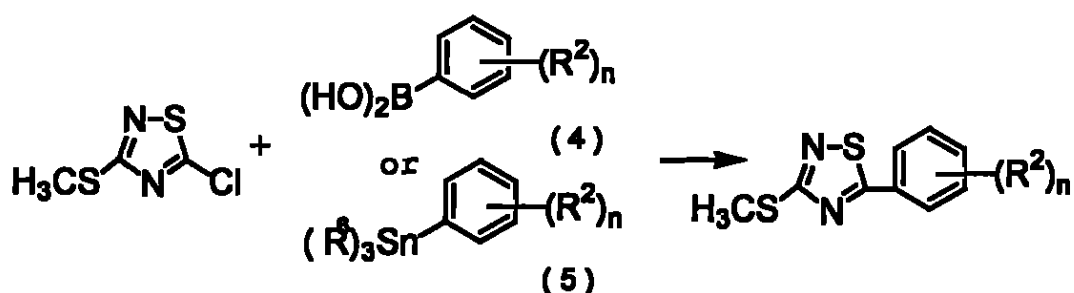
After completion of the reaction, the compound represented by the formula (2) can be obtained by

15 subjecting the reaction mixture to post-treatment procedures such as organic solvent extraction, and concentration. If necessary, the compound can be further purified by subjecting to procedures such as chromatography.

The compound represented by the formula (3) can be
20 prepared by any of the following methods of (I) to (IV) depending on a kind of A in the formula (3).

(I) A process for preparing a compound represented by

the formula (3) in which A is a single bond, by reacting 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole, and a phenylboronic acid compound represented by the formula (4) or a trialkylphenyltin compound represented by the formula (5) in the presence of a transition metal compound.



wherein R^2 and n are as defined above, and R^6 represents a C1-C4 alkyl group.

The reaction is usually performed in a solvent under an atmosphere of an inert gas (nitrogen, argon etc.). Examples of the solvent used in the reaction include alcohols such as methanol, ethanol and 2-propanol, ethers such as 1,2-dimethoxyethane, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, and methyl-t-butyl ether, aromatic hydrocarbons such as benzene and toluene, ketones such as acetone, acid amides such as N,N-dimethylformamide, water, and a mixture thereof. Examples of the transition metal compound used in the reaction include palladium (II) acetate, tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0), {1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene}dichloropalladium (II) and dichloro bis(triphenylphosphine)palladium(II), and the

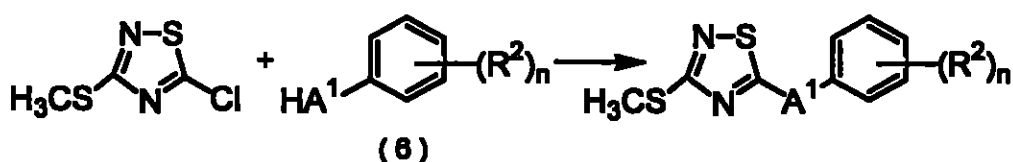
amount of the transition metal compound is usually 0.001 to 0.1 mole relative to 1 mole of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole. The amount of the phenylboronic acid compound represented by the formula (4) or the trialkylphenyltin compound represented by the formula (5) used in the reaction is usually 0.9 to 1.5 mole relative to 1 mole of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole. The reaction temperature of the reaction is usually in a range of room temperature to 150°C. The reaction time is usually in a range of 1 to 12 hours.

The reaction can be performed by adding a base, if necessary. Examples of the base which can be used include potassium phosphate, sodium carbonate, sodium bicarbonate, sodium acetate, potassium acetate and barium hydroxide. In addition, the reaction can be performed by adding a phase transfer catalyst, if necessary. Examples of the phase transfer catalyst which can be used include a quaternary ammonium salt such as tetrabutylammonium bromide, and benzyltrimethylammonium bromide.

After completion of the reaction, the objective product can be obtained by subjecting the reaction mixture to post-treatment procedures such as organic solvent extraction, and concentration. When the trialkylphenyltin compound represented by the formula (5) is used in the reaction, the objective product can be obtained by adding an

aqueous potassium fluoride solution to the reaction mixture, filtering the resulting precipitate, and concentrating the filtrate. The product can be further purified by
 5 necessary.

(II) A process for preparing a compound represented by the formula (3) in which A is an oxygen atom, a sulfur atom or a NH group, by reacting 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole and a compound represented by the formula (6)
 10 in the presence of a base.



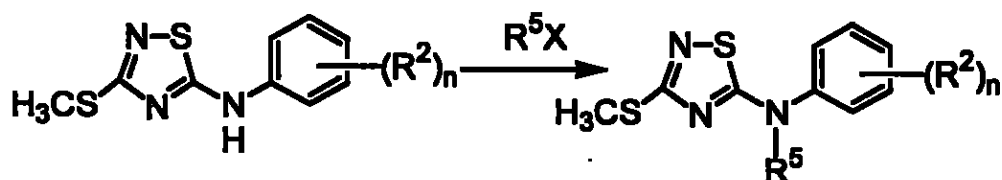
wherein R^2 and n are as defined above and A^1 represents an oxygen atom, a sulfur atom or a NH group.

The reaction is usually performed in a solvent, and
 15 examples of the solvent used in the reaction include ethers such as tetrahydrofuran, acid amides such as N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and a mixture thereof. Examples of the base used in the reaction include inorganic bases such as sodium hydride, and the amount of
 20 the base is usually 1 to 2 mole relative to 1 mole of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole. The amount of the compound represented by the formula (6) used in the reaction is usually 1 to 1.2 mole relative to 1 mole of 5-

chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole. The reaction temperature is usually in a range of 0 to 80°C, and the reaction time is usually in a range of 1 to 24 hours.

After completion of the reaction, the objective product can be obtained by subjecting the reaction mixture to post-treatment procedures such as organic solvent extraction, and concentration. If necessary, the product can be further purified by subjecting to procedures such as chromatography.

(III) A process for preparing a compound represented by the formula (3) in which A is a NR⁵ group, by reacting a compound represented by the formula (3) in which A is a NH group with R⁵X in the presence of a base.



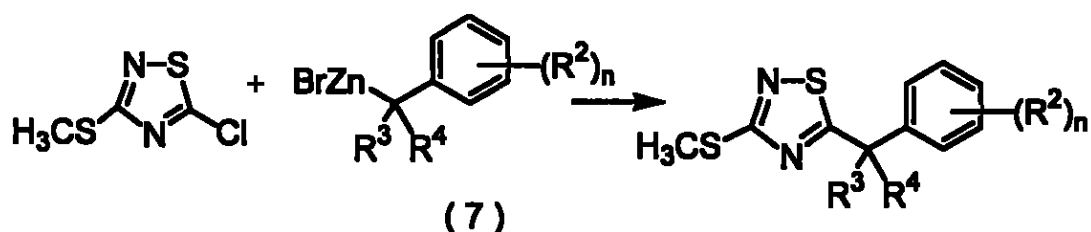
wherein R², R⁵ and n are as defined above, and X represents a halogen atom.

The reaction is usually performed in a solvent. Examples of the solvent used in the reaction include ethers such as tetrahydrofuran, acid amides such as N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and a mixture thereof. Examples of the base used in the reaction include inorganic bases such as sodium hydride, and the amount of the base is usually 1 to 2 mole relative to 1 mole of a

compound represented by the formula (3) in which A is a NR^5 group. The amount of R^5X used in the reaction is usually 1 to 1.2 mole relative to 1 mole of a compound represented by the formula (3) in which A is a NR^5 group. The reaction temperature is usually in a range of 0 to 80°C , and the reaction time is usually in a range of 1 to 12 hours.

After completion of the reaction, the objective product can be obtained by subjecting the reaction mixture to post-treatment procedures such as organic solvent extraction, and concentration. If necessary, the product can be further purified by subjecting to procedures such as chromatography.

(IV) A process for preparing a compound represented by the formula (3), wherein A is a CR^3R^4 group, by reacting 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole and a compound represented by the formula (7) in the presence of a transition metal compound.



wherein R^2 , R^3 , R^4 and n are as defined above.

The reaction is usually performed in a solvent, and examples of the solvent used in the reaction include ethers such as tetrahydrofuran, acid amides such as N, N-

dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and a mixture thereof.

Examples of the transition metal compound used in the reaction include tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0),
5 {1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene}dichloropalladium (II) and dichloro bis(triphenylphosphine)palladium (II), and the amount of the transition metal compound is usually 0.001 to 0.1 mole relative to 1 mole of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole.

10 The amount of a compound represented by the formula (7) used in the reaction is usually 1 to 1.2 mole relative to 1 mole of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole.

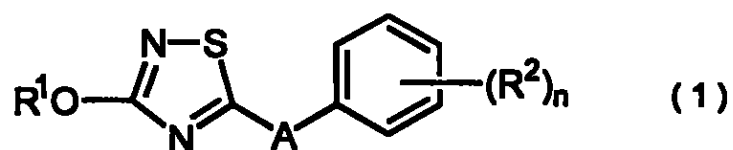
The reaction temperature is usually in a range of 0 to 80°C, and the reaction time is usually in a range of 1 to
15 24 hours.

After completion of the reaction, the objective product can be obtained by subjecting the reaction mixture to post-treatment procedures such as organic solvent extraction, and concentration. If necessary, the product
20 can be further purified by subjecting to procedures such as chromatography.

Then, specific examples of the compound of the present invention are shown in Table 1.

Table 1

Compound represented by the formula (1):



5

Compound No.	R ¹	(R ²) _n	A
1	2-propynyl	Unsubstituted	Single bond
2	2-butynyl	Unsubstituted	Single bond
3	2-pentynyl	Unsubstituted	Single bond
4	4,4-dimethyl-2-pentynyl	Unsubstituted	Single bond
5	2-butynyl	2-fluoro	Single bond
6	2-butynyl	3-fluoro	Single bond
7	2-butynyl	4-fluoro	Single bond
8	2-butynyl	2-chloro	Single bond
9	2-butynyl	3-chloro	Single bond
10	2-butynyl	4-chloro	Single bond
11	2-butynyl	2,4-difluoro	Single bond
12	2-butynyl	2,5-difluoro	Single bond
13	2-butynyl	2,6-difluoro	Single bond
14	2-butynyl	3,4-difluoro	Single bond
15	2-butynyl	3,5-difluoro	Single bond
16	2-butynyl	2,3-difluoro	Single bond
17	2-butynyl	2-methyl	Single bond
18	2-butynyl	3-methyl	Single bond
19	2-butynyl	4-methyl	Single bond
20	2-butynyl	4-tert-butyl	Single bond
21	2-butynyl	3,5-bis(trifluoromethyl)	Single bond

Table 1 (contd.)

Compound No.	R ¹	(R ²) _n	A
22	2-butynyl	Unsubstituted	Oxygen atom
23	2-butynyl	2-fluoro	Oxygen atom
24	2-butynyl	3-fluoro	Oxygen atom
25	2-butynyl	4-fluoro	Oxygen atom
26	2-butynyl	2-chloro	Oxygen atom
27	2-butynyl	3-chloro	Oxygen atom
28	2-butynyl	4-chloro	Oxygen atom
29	2-butynyl	2,4-difluoro	Oxygen atom
30	2-butynyl	2,5-difluoro	Oxygen atom
31	2-butynyl	2,6-difluoro	Oxygen atom
32	2-butynyl	3,4-difluoro	Oxygen atom
33	2-butynyl	3,5-difluoro	Oxygen atom
34	2-butynyl	2,3-difluoro	Oxygen atom
35	2-butynyl	2-methyl	Oxygen atom
36	2-butynyl	3-methyl	Oxygen atom
37	2-butynyl	4-methyl	Oxygen atom
38	2-butynyl	4-tert-butyl	Oxygen atom
39	2-butynyl	3,5-bistrifluoromethyl	Oxygen atom
40	2-butynyl	Unsubstituted	CH ₂
41	2-butynyl	2-fluoro	CH ₂
42	2-butynyl	3-fluoro	CH ₂
43	2-butynyl	4-fluoro	CH ₂
44	2-butynyl	2-chloro	CH ₂
45	2-butynyl	3-chloro	CH ₂
46	2-butynyl	4-chloro	CH ₂
47	2-butynyl	2,4-difluoro	CH ₂

Table 1 (contd.)

Compound No.	R ¹	(R ²) _n	A
48	2-butynyl	2,5-difluoro	CH ₂
49	2-butynyl	2,6-difluoro	CH ₂
50	2-butynyl	3,4-difluoro	CH ₂
51	2-butynyl	2-chloro	CH ₂
52	2-butynyl	3-chloro	CH ₂
53	2-butynyl	4-chloro	CH ₂
54	2-butynyl	2,4-difluoro	CH ₂
55	2-butynyl	2,5-difluoro	CH ₂
56	2-butynyl	2,6-difluoro	CH ₂
57	2-butynyl	3,4-difluoro	CH ₂
58	2-butynyl	3,5-difluoro	CH ₂
59	2-butynyl	2,3-difluoro	CH ₂
60	2-butynyl	2-methyl	CH ₂
61	2-butynyl	3-methyl	CH ₂
62	2-butynyl	4-methyl	CH ₂
63	2-butynyl	4-tert-butyl	CH ₂
64	2-butynyl	3,5-bistrifluoromethyl	CH ₂
65	2-butynyl	Unsubstituted	NH
66	2-butynyl	Unsubstituted	NCH ₃
67	2-butynyl	Unsubstituted	NCH ₂ CH ₃
68	2-butynyl	Unsubstituted	NCH ₂ OCH ₃
69	2-butynyl	Unsubstituted	NCH ₂ OC ₂ H ₅
70	1-methyl-2-butynyl	Unsubstituted	Single bond
71	1-methyl-2-butynyl	Unsubstituted	Oxygen atom
72	1-methyl-2-butynyl	2-fluoro	Single bond
73	4-fluoro-2-butynyl	Unsubstituted	Single bond

Table 1 (contd.)

Compound No.	R ¹	(R ²) _n	A
74	2-pentynyl	2-fluoro	Single bond
75	2-pentynyl	3-fluoro	Single bond
76	2-pentynyl	4-fluoro	Single bond
77	2-pentynyl	2-chloro	Single bond
78	2-pentynyl	3-chloro	Single bond
79	2-pentynyl	4-chloro	Single bond
80	2-pentynyl	2,4-difluoro	Single bond
81	2-pentynyl	2,5-difluoro	Single bond
82	2-pentynyl	2,6-difluoro	Single bond
83	2-pentynyl	3,4-difluoro	Single bond
84	2-pentynyl	3,5-difluoro	Single bond
85	2-pentynyl	2,3-difluoro	Single bond
86	2-pentynyl	2-methyl	Single bond
87	2-pentynyl	3-methyl	Single bond
88	2-pentynyl	4-methyl	Single bond
89	2-pentynyl	4-tert-butyl	Single bond
90	2-pentynyl	3,5-bistrifluoromethyl	Single bond
91	2-butynyl	4-fluoro-3-methyl	Single bond
92	2-butynyl	4-methyl-3-nitro	Single bond
93	2-butynyl	4-methylthio	Single bond
94	2-butynyl	2-methoxy	Single bond
95	2-butynyl	3-methoxy	Single bond
96	2-butynyl	4-methoxy	Single bond
97	2-butynyl	2,3-dimethyl	Single bond
98	2-butynyl	3,5-dimethyl	Single bond
99	2-butynyl	2,5-dimethyl	Single bond

Table 1 (contd.)

Compound No.	R ¹	(R ²) _n	A
100	2-butynyl	3,5-dibromo	Single bond
101	2-butynyl	3-chloro-4-fluoro	Single bond
102	2-butynyl	2,4-dichloro	Single bond
103	2-butynyl	2,3-dichloro	Single bond
104	2-butynyl	2,5-dichloro	Single bond
105	2-butynyl	3,4-dichloro	Single bond
106	2-butynyl	3,5-dichloro	Single bond
107	2-butynyl	2-bromo	Single bond
108	2-butynyl	3-bromo	Single bond
109	2-butynyl	4-bromo	Single bond
110	2-butynyl	3-nitro	Single bond
111	2-butynyl	4-trifluoromethyl	Single bond
112	2-butynyl	3-trifluoromethoxy	Single bond
113	2-butynyl	4-trifluoromethoxy	Single bond
114	2-butynyl	3-cyano	Single bond
115	2-butynyl	4-cyano	Single bond
116	2-pentynyl	4-fluoro3-methyl	Single bond
117	2-pentynyl	4-methyl-3-nitro	Single bond
118	2-pentynyl	4-methylthio	Single bond
119	2-pentynyl	2-methoxy	Single bond
120	2-pentynyl	3-methoxy	Single bond
121	2-pentynyl	4-methoxy	Single bond
122	2-pentynyl	2,3-dimethyl	Single bond
123	2-pentynyl	3,5-dimethyl	Single bond
124	2-pentynyl	2,5-dimethyl	Single bond
125	2-pentynyl	3,5-dibromo	Single bond

Table 1 (contd.)

Compound No.	R ¹	(R ²) _n	A
126	2-pentynyl	3-chloro-4-fluoro	Single bond
127	2-pentynyl	2,4-dichloro	Single bond
128	2-pentynyl	2,3-dichloro	Single bond
129	2-pentynyl	2,5-dichloro	Single bond
130	2-pentynyl	3,4-dichloro	Single bond
131	2-pentynyl	3,5-dichloro	Single bond
132	2-pentynyl	2-bromo	Single bond
133	2-pentynyl	3-bromo	Single bond
134	2-pentynyl	4-bromo	Single bond
135	2-pentynyl	3-nitro	Single bond
136	2-pentynyl	4-trifluoromethyl	Single bond
137	2-pentynyl	3-trifluoromethoxy	Single bond
138	2-pentynyl	4-trifluoromethoxy	Single bond
139	2-pentynyl	3-cyano	Single bond
140	2-pentynyl	4-cyano	Single bond

Examples of the harmful arthropod against which the
 5 compound of the present invention exhibits controlling
 effect are insects and mites, specifically, following ones.

Hemiptera insect pest: planthoppers such as small
 brown planthopper (*Laodelphax striatellus*), brown
 planthopper (*Nilaparvata lugens*) and white-backed rice
 10 planthopper (*Sogatella furcifera*), leafhoppers such as
 green rice leafhopper (*Nephotettix cincticeps*) and tea green
 leafhopper (*Empoasca onukii*), aphids such as cotton aphid
 (*Aphis gossypii*) and green peach aphid (*Myzus persicae*),
 stink bugs, whiteflies such as greenhouse whitefly
 15 (*Trialeurodes vaporariorum*), sweet-potato whitefly (*Bemisia
 tabaci*) and silverleaf whitefly (*Bemisia argentifolii*),

scales, lace bugs, jumping plantlice, etc.

Lepidoptera insect pest: pyralid moths such as rice stem borer (*Chilo suppressalis*), rice leafroller (*Cnaphalocrocis medinalis*), European corn borer (*Ostrinia nubilalis*) and bluegrass webworm (*Parapediasia teterrella*), 5
owlet moths such as tobacco cutworm (*Spodoptera litura*), *Spodoptera exigua*, rice armyworm (*Pseudaletia separata*), cabbage armyworm (*Mamestra brassicae*), black cutworm (*Agrotis ipsilon*), *Trichoplusia* spp., *Heliothis* spp., 10
Helicoverpa spp. and *Earias* spp., whites and sulfur butterflies such as common cabbage worm (*Pieris rapae crucivora*), tortricid moths such as *Adoxophyes orana fasciata*, *Grapholita molesta* and codling moth (*Cydia pomonella*), Carposinidae such as peach fruit moth 15
(*Carposina niponensis*), Bucculatricidae such as *Lyonetia clerkella*, leaf-blotch miners such as *Phyllonorycter ringoniella*, Phyllochistinae such as *Phyllocnistis citrella*, Yponomeutidae such as diamondback moth (*Plutella xylostella*), gelechid moths such as pink ball worm (*Pectinophora 20 gossypiella*), Arctiidae, clothes moths, etc.

Diptera insect pest: mosquitos such as common mosquito (*Culex pipiens pallens*), oriental latrine fly (*Culex tritaeniorhynchus*) and southern house mosquito (*Culex quinquefasciatus*), *Aedes* spp. such as *Aedes aegypti* and 25
Aedes albopictus, *Anopheles* spp. such as *Anopheles sinensis*,

midges, house flies such as housefly (*Musca domestica*) and false stablefly (*Muscina stabulans*), Calliphoridae, Sarcophagidae, little housefly, Anthomyiidae such as seedcorn maggot (*Delia platura*) and onion maggot (*Delia antiqua*), fruit flies, small fruit flies, moth flies, black flies, Tabanidae, stable flies, leafminer flies, etc.

Coleoptera insect pest: corn rootworm such as western corn rootworm (*Diabrotica virgifera virgifera*) and southern corn rootworm (*Diabrotica undecimpunctata howardi*), scarabs such as cupreous chafer (*Anomala cuprea*) and soybean beetle (*Anomala rufocuprea*), weevils such as maize weevil (*Sitophilus zeamais*), ricewater weevil (*Lissorhoptrus oryzophilus*) and adzuki bean weevil (*Callosobruchus chinenensis*), darkling beetles such as yellow mealworm (*Tenebrio molitor*) and red flour beetles (*Tribolium castaneum*), leaf beetles such as *Oulema oryzae*, cucurbit leaf beetle (*Aulacophora femoralis*), striped flea beetle (*Phyllotreta striolata*) and Colorado beetle (*Leptinotarsa decemlineata*), Anbiidae, Epilachna spp. such as twenty-eight-spotted ladybirds (*Epilachna vigintioctopunctata*), powderpost beetles, false powderpost beetles, long-horned beetles, *Paederus fuscipes*, etc.

Thysanoptera insect pest: thrips such as Thrips spp. such as Thrips palmi, Frankliniella spp. such as western flower thrips (*Frankliniella occidentalis*), Sciltothrips

ssp. such as yellow tea thrips (*Sciltothrips dorsalis*),
Plaeothripidae, etc.

Hymenoptera insect pest: sawflies, ants, hornets, etc.

Dictyoptera insect pest: cockroaches, German cockroaches,
5 etc.

Orthoptera insect pest: grasshoppers, mole crickets,
etc.

Siphonaptera insect pest: fleas, etc.

Anoplura insect pest: human body louse, etc.

10 Isoptera insect pest: termites, etc.

Acarina insect pest: spider mites etc.

The compound of the present invention has
characteristic in controlling effect against Hemiptera
insect pests, Lepidoptera insect pests, Coleoptera insect
15 pests and Thysanoptera insect pest.

The harmful arthropod controlling composition of the
present invention may be the compound of the present
invention itself. Usually, the compound of the present
invention and, for example, a solid carrier, a liquid
20 carrier, a gaseous carrier and/or a bait (base material for
poison bait) are mixed, a surfactant and other adjuvants
for formulation are added if necessary, and they are
formulated into, for example, oils, emulsions, flowables,
granules, powders, poison baits or microcapsules to obtain
25 the harmful arthropod controlling composition of the

present invention. The formulation usually contains 0.01 to 95% by weight of the compound of the present invention.

Examples of the solid carrier used for formulation into the composition include fine powders or particles such as clays (kaolin clay, diatomaceous earth, synthetic hydrated silicon oxide, bentonite, fubasami clay, acid clay etc.), talc, ceramics, other inorganic minerals (sericite, quartz, sulfur, active carbon, calcium carbonate, hydrated silica etc.), and chemical fertilizers (ammonium sulfate, ammonium phosphate, ammonium nitrate, urea, ammonium chloride, etc.). Examples of the liquid carrier include water, alcohols (methanol, ethanol, etc.), ketones (acetone, methyl ethyl ketone, etc.), aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, methylnaphthalene, etc.), aliphatic hydrocarbons (hexane, cyclohexane, kerosene, light oil, etc.), esters (ethyl acetate, butyl acetate, etc.), nitriles (acetonitrile, isobutyronitrile, etc.), ethers (diisopropyl ether, dioxane, etc.), acid amides (N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, etc.), halogenated hydrocarbons (dichloromethane, trichloroethane carbon tetrachloride, etc.), dimethyl sulfoxide, and vegetable oils (soybean oil, cottonseed oil, etc.), and examples of the gaseous carrier include fluorocarbon, butane gas, LPG (liquefied petroleum gas), dimethyl ether and carbon dioxide gas. Examples of a surfactant include

alkyl sulfate salts, alkyl sulfonic acid salts, alkylaryl sulfonic acid salts, alkylaryl ethers and their polyoxyethylene derivatives, polyethylene glycols ethers, polyhydric alcohol esters and sugar alcohol derivatives.

- 5 Examples of adjuvants for formulation include sticker, dispersants and stabilizers, specifically, casein, gelatin, polysaccharides (starch powder, gum arabic, cellulose derivative, alginic acid etc.), lignin derivative, bentonite, sugars, synthetic water-soluble polymers
- 10 (polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, polyacrylic acid, etc.), PAP (acidic isopropyl phosphate), BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol), BHA (mixture of 2-tert-butyl-4-methoxyphenol and 3-tert-butyl-4-methoxyphenol), vegetable oil, mineral oil, fatty acid and fatty acid ester.
- 15 Examples of the base of a poison bait include a bait ingredient such as cereal powder, vegetable oil, sugar and crystalline cellulose, and antioxidant such as dibutylhydroxytoluene and nordihydroguaialetic acid, preservative such as dehydroacetic acid, agent for
- 20 preventing erroneous eating by children or pets such as red pepper powder, and insect pest attracting perfume such as cheese perfume, onion perfume, and peanuts oil.

The harmful arthropod controlling composition of the present invention is used by applying to harmful arthropods

25 or a place where harmful arthropods inhabit. For example,

when a harmful arthropod parasitizing a cultivating plant is controlled, the arthropod can be controlled by scattering the harmful arthropod controlling composition of the present invention on a ground part of the cultivating plant, or by pouring the harmful arthropod controlling composition of the present invention over a root part of the cultivating plant.

When the harmful arthropod controlling composition of the present invention is used, the application amount is usually 0.1 to 1,000 g per 1,000 m² in terms of the compound of the present invention. Emulsions, wettable powders, flowables and microcapsules are usually applied by diluting with water so that the active ingredient concentration becomes 10 to 10,000 ppm, and granules and powders are usually applied as they are.

Alternatively, the harmful arthropod controlling composition of the present invention can be used together with other insecticide, nematocide, acaricide, fungicide, herbicide, plant growth regulating agent, synergist, fertilizer, soil conditioner, animal feed, etc.

Examples of such insecticide, acaricide and nematocide include organophosphorous compounds such as fenitrothion, fenthion, pyridafenthion, diazinon, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, acephate, methidathion, disulfoton, DDVP, sulprofos, profenofos, cyanophos, dioxabenzofos,

dimethoate, phenthoate, malathion, trichlorfon, azin phosphomethyl, monocrotophos, dicrotophos, ethion, fosthiazate; carbamate compounds such as BPMC, benfuracarb, propoxur, carbo sulfan, carbaryl, methomyl, ethiofencarb, aldicarb, 5 oxamyl, fenothiocarb, and thiodicarb; pyrethroid compounds such as etofenprox, fenvalerate, esfenvalerate, fenpropathrin, cypermethrin, α -cypermethrin, Z-cypermethrin, permethrin, cyhalothrin, λ -cyhalothrin, cyfluthrin, β -cyfluthrin, deltamethrin, cycloprothrin, τ -fluvalinate, 10 flucythrinate, bifenthrin, acrinathrin, tralomethrin, silafluofen and halfenprox; neonicotinoid compound such acetamiprid, thiamethoxam and thiacloprid; benzoylphenylurea compounds such as chlorfluazuron, teflubenzuron, fulfenoxuron and lufenuron; benzoylhydrazide 15 compounds such as tebufenozide, holofenozide, methoxyfenozide and chromafenozide; thiadiazine compounds such as buprofezin; nereistoxin compounds such as cartap, thiocyclam, bensultap; chlorinated hydrocarbon compounds such as endosulfan, γ -BHC, and 1,1-bis(chlorophenyl)-2,2,2- 20 trichloroethanol; formamidine compounds such as amitraz, and chlordimeform; thiourea compounds such as diafenthion; phenylpyrazole compounds; chlorfenapyr, pymetrozine, spinosad, indoxacarb, bromopropylate, tetradifon, chinomethionat, propargite, fenbutatin oxide, 25 hexythiazox, etoxazole, clofentezine, pyridaben,

fenpyroximate, tebufenpyrad, pyrimidifen, fenazaquin,
acequinocyl, bifenazate, fluacrypyrim, spirodichlofen,
milbemectin, avermectin, emamectin benzoate,
azadirachtin[AZAD], polynactine complex [tetranactin,
5 dinactin, trinactin].

The present invention will be explained more detail
below by way of Preparation Examples, Formulation Examples
and Test Examples, but the present invention is not limited
to these examples. In addition, ¹H-NMR data in Preparation
10 Examples, and Reference Preparation Examples were measured
in deuteride chloroform solvent using tetramethylsilane as
an internal standard. In Preparation Examples, No. of the
compound of the present invention indicates that shown in
aforementioned Table 1.

15 Preparation Example 1

To 3 ml of N,N-dimethylformamide were added 160 mg of
a mixture of 3-methylsulfinyl-5-phenyl-1,2,4-thiadiazole
and 3-methylsulfonyl-5-phenyl-1,2,4-thiadiazole
(integration ratio of ¹H-NMR sulfonyl form : sulfinyl form
20 = 4 : 1) and 60 mg of propargyl alcohol, and to the
resulting mixture was added 43mg of sodium hydride (60%
oily) with ice-cooling. The mixture was stirred for 20
minutes with ice-cooling, and allowed to stand at room
temperature for 18 hours. Then, the reaction mixture was
25 poured into an aqueous saturated sodium chloride solution,

and the mixture was extracted with t-butyl methyl ether. The organic layer was concentrated, and the resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 100 mg of 5-phenyl-3-propargyloxy-1,2,4-thiadiazole (the compound (1) of the present invention).

mp: 66.9°C

¹H-NMR: 2.55 (t, 1H), 5.10 (d, 2H), 7.48-7.54 (m, 3H), 7.91-7.94 (m, 2H)

Preparation Example 2

To 3 ml of N,N-dimethylformamide were added 300 mg of a mixture of 3-methylsulfinyl-5-phenyl-1,2,4-thiadiazole and 3-methylsulfonyl-5-phenyl-1,2,4-thiadiazole (integration ratio of ¹H-NMR sulfonyl form : sulfinyl form = 4 : 1) and 141 mg of 2-butyne-1-ol, and to the resulting mixture was added 80 mg of sodium hydride (60% oily) with ice-cooling. The mixture was stirred for 10 minutes with ice-cooling, and allowed to stand at room temperature for 18 hours. Then, the reaction mixture was poured into an aqueous saturated sodium chloride solution, and the mixture was extracted with t-butyl methyl ether. The organic layer was concentrated, and the resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 200 mg of 5-phenyl-3-(2-butynyloxy)-1,2,4-thiadiazole (the compound (2) of the present invention).

mp: 70.3°C

¹H-NMR: 1.88 (t, 3H), 5.05 (q, 2H), 7.45-7.53 (m, 3H),
7.91-7.93 (m, 2H)

Preparation Example 3

3-Methylthio-5-(2,3-difluorophenyl)-1,2,4-thiadiazole
5 was dissolved in 14 ml of chloroform, and 279 mg of m-
chloroperoxybenzoic acid (65%<) was added thereto. The
mixture was stirred for 7 hours with ice-cooling, and
allowed to stand at room temperature overnight. Then, the
reaction mixture was added to an aqueous sodium bicarbonate
10 solution, and layers were separated. The organic layer was
concentrated. Further, toluene was added to the residue,
and the mixture was concentrated. To the resulting residue
were added 2 ml of N,N-dimethylformamide and 59 mg of 2-
butyne-1-ol, and 59 mg of sodium hydride (60% oily) was
15 added thereto with ice-cooling. The mixture was stirred at
the same temperature for 30 minutes, and further stirred at
room temperature for 3 hours. Then, the reaction mixture
was poured into an aqueous saturated sodium chloride
solution, and the mixture was extracted with t-butyl methyl
20 ether. The residue obtained by concentration of the
organic layer was purified by silica gel column
chromatography to obtain 95 mg of 5-(2,3-difluorophenyl)-3-
(2-butyloxy)-1,2,4-thiadiazole (the compound (16) of the
present invention).

25 ¹H-NMR: 1.88 (t, 3H), 5.07 (q, 2H), 7.24-7.36 (m, 2H),

8.04-8.09 (m, 1H)

Preparation Example 4

To 2 ml of N,N-dimethylformamide were added 295 mg of a mixture of 3-methylsulfinyl-5-(2-fluorophenyl)-1,2,4-thiadiazole and 3-methylsulfonyl-5-(2-fluorophenyl)-1,2,4-thiadiazole (integration ratio of ¹H-NMR sulfonyl form : sulfinyl form = 4 : 1) and 85 mg of 2-butyne-1-ol, to the resulting mixture was added 55 mg of sodium hydride (60% oily) with ice-cooling, and the mixture was stirred for 10 minutes, and further stirred at room temperature for 3 hours. The reaction mixture was poured into an aqueous saturated sodium chloride solution, and the mixture was extracted with t-butyl methyl ether. The organic layer was concentrated, and the residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 227 mg of 5-(2-fluorophenyl)-3-(2-butynyloxy)-1,2,4-thiadiazole (the compound (5) of the present invention).

¹H-NMR: 1.88 (t, 3H), 5.07 (q, 2H), 7.20-7.33 (m, 2H), 7.48-7.56 (m, 1H), 8.29-8.35 (m, 1H)

Preparation Example 5

In 3ml of N,N-dimethylformamide, 350 mg of 3-methylsulfonyl-5-(3-fluorophenyl)-1,2,4-thiadiazole and 105 mg of 2-butyne-1-ol were dissolved, to the resulting solution was added 65 mg of sodium hydride (60% oily) with ice-cooling, and the mixture was stirred for 10 minutes,

and further stirred at room temperature for 4 hours. Then, the reaction mixture was poured into an aqueous saturated sodium chloride solution, and the mixture was extracted with t-butyl methyl ether. The residue obtained by concentration of the organic layer was subjected to silica gel column chromatography to obtain 289 mg of 5-(3-fluorophenyl)-3-(2-butyloxy)-1,2,4-thiadiazole (the compound (6) of the present invention).

mp: 68.7°C

¹H-NMR: 1.88 (t, 3H), 5.06 (q, 2H), 7.12-7.25 (m, 1H), 7.42-7.50 (m, 1H), 7.64-7.70 (m, 1H)

Preparation Example 6

In 2.5 ml of N,N-dimethylformamide, 350 mg of 3-methylsulfonyl-5-(3-chlorophenyl)-1,2,4-thiadiazole and 98 mg of 2-butyne-1-ol were dissolved, to the resulting solution was added 56 mg of sodium hydride (60% oily) with ice-cooling, and the mixture was stirred for 30 minutes, and further stirred at room temperature for 1 hour. Then, the reaction mixture was poured into an aqueous saturated sodium chloride solution, and the mixture was extracted with t-butyl methyl ether. The residue obtained by concentration of the organic layer was subjected to silica gel column chromatography to obtain 290 mg of 5-(3-chlorophenyl)-3-(2-butyloxy)-1,2,4-thiadiazole (the compound (9) of the present invention).

¹H-NMR: 7.94 (s, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 5.05 (q, 2H), 1.88 (t, 3H)

Preparation Example 7

In 2.5 ml of N,N-dimethylformamide, 350 mg of 3-methylsulfonyl-5-(3-chlorophenyl)-1,2,4-thiadiazole and 117 mg of 2-pentyne-1-ol were dissolved, to the resulting solution was added 56 mg of sodium hydride (60% oily) with ice-cooling, and the mixture was stirred for 30 minutes, and further stirred at room temperature for 1 hour. Then, the reaction mixture was poured into an aqueous saturated sodium chloride solution, and the mixture was extracted with t-butyl methyl ether. The residue obtained by concentration of the organic layer was subjected to silica gel column chromatography to obtain 290 mg of 5-(3-chlorophenyl)-3-(2-pentynyloxy)-1,2,4-thiadiazole (the compound (78) of the present invention).

¹H-NMR: 7.94 (s, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 5.05 (q, 2H), 1.88 (t, 3H)

Preparation Example 8

In 3ml of N,N-dimethylformamide, 400 mg of a mixture of 3-methylsulfonyl-5-(2-chlorophenyl)-1,2,4-thiadiazole and 3-methylsulfinyl-5-(2-chlorophenyl)-1,2,4-thiadiazole and 114 mg of 2-butyne-1-ol were dissolved, to the resulting solution was added 65 mg of sodium hydride (60% oily) with ice-cooling, and the mixture was stirred for 1

hour, and further stirred at room temperature for 1 hour. Then, the reaction mixture was poured into an aqueous saturated sodium chloride solution, and the mixture was extracted with t-butyl methyl ether. The residue obtained
5 by concentration of the organic layer was subjected to silica gel column chromatography to obtain 210 mg of 5-(2-chlorophenyl)-3-(2-butyloxy)-1,2,4-thiadiazole (the compound (8) of the present invention).

¹H-NMR: 8.51 (d, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.46 (m, 2H), 5.06
10 (q, 2H), 1.88 (t, 3H)

Preparation Example 9

In 3ml of N,N-dimethylformamide, 400 mg of a mixture of 3-methylsulfonyl-5-(2-chlorophenyl)-1,2,4-thiadiazole and 3-methylsulfinyl-5-(2-chlorophenyl)-1,2,4-thiadiazole,
15 and 136 mg of 2-pentyne-1-ol were dissolved, to the resulting solution was added 65 mg of sodium hydride (60% oily) with ice-cooling, and the mixture was stirred for 1 hour, and further stirred at room temperature for 1 hour. Then, the reaction mixture was added to an aqueous
20 saturated sodium chloride solution, and the mixture was extracted with t-butyl methyl ether. The residue obtained by concentration of the organic layer was subjected to silica gel column chromatography to obtain 220 mg of 5-(2-chlorophenyl)-3-(2-pentyloxy)-1,2,4-thiadiazole (the
25 compound (77) of the present invention).

¹H-NMR: 8.52 (d, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.45 (m, 2H), 5.08 (q, 2H), 2.25 (m, 2H), 1.15 (t, 3H)

Then, a process for preparing an intermediate compound of the compound of the present invention will be described as Reference Preparation Example.

Reference Preparation Example 1

In 30 ml of chloroform, 455 mg of 3-methylthio-5-phenyl-1,2,4-thiadiazole was dissolved, to the resulting solution was added 377 mg of 3-chloroperoxybenzoic acid (65%<), and the mixture was stirred for 7 hours with ice-cooling. Then, the reaction mixture was added to an aqueous sodium bicarbonate solution, and the layers were separated. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, and concentrated to obtain 520 mg of a mixture of 3-methylsulfinyl-5-phenyl-1,2,4-thiadiazole and 3-methylsulfonyl-5-phenyl-1,2,4-thiadiazole. This product was used in the next step without further purification.

¹H-NMR: 3.13 (sulfinylmethyl s, 3H), 3.44 (sulfonylmethyl s, 3H), 7.55 (m, 3H), 8.00 (m, 2H)

Sulfonyl form : sulfinyl form = 1 : 4

Reference Preparation Example 2

In 10 ml of chloroform, 330 mg of 3-methylthio-5-(2-fluorophenyl)-1,2,4-thiadiazole was dissolved, to the resulting solution was added 722 mg of 3-chloroperoxybenzoic acid (65%<) with ice-cooling, and the

mixture was allowed to stand at room temperature for 18 hours. Then, the reaction mixture was poured into an aqueous sodium bicarbonate solution, and the layers were separated. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, and concentrated to obtain 295 mg of a mixture of 3-methylsulfinyl-5-(2-fluorophenyl)-1,2,4-thiadiazole and 3-methylsulfonyl-5-(2-fluorophenyl)-1,2,4-thiadiazole. This product was used in the next step without further purification.

¹H-NMR: 3.13 (sulfinylmethyl s, 3H), 3.45 (sulfonylmethyl s, 3H), 7.29-7.41 (m, 2H), 7.59-7.65 (m, 1H), 8.41-8.46 (m, 1H)

sulfonyl form : sulfinyl form = 4 : 1

Reference Preparation Example 3

In 8 ml of chloroform, 360 mg of 3-methylthio-5-(3-fluorophenyl)-1,2,4-thiadiazole was dissolved, to the resulting solution was added 982 mg of 3-chloroperoxybenzoic acid (65%<) with ice-cooling, and the mixture was stirred at room temperature for 7 hours. The reaction mixture was poured into an aqueous sodium sulfite solution, and the layers were separated. The organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution, dried over anhydrous sodium sulfate, and concentrated to obtain 520 mg of 3-methylsulfonyl-5-(3-fluorophenyl)-1,2,4-thiadiazole.

¹H-NMR: 3.45 (s, 3H), 7.27-7.47 (m, 1H), 7.49-7.58 (m, 1H), 7.73-7.81 (m, 1H)

Reference Preparation Example 4

To 30 ml of toluene were added 500 mg of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole, 794 mg of trimethylphenyltin and 346 mg of tetrakis(triphenylphosphine) palladium, and the mixture was heated under reflux for 8 hours in a nitrogen atmosphere. Then, the reaction mixture was cooled to room temperature, and a 20% aqueous potassium fluoride solution was added to the reaction mixture, followed by stirring. This mixture was filtered through Celite, and the filtrate was concentrated. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 455 mg of 3-methylthio-5-phenyl-1,2,4-thiadiazole.

mp: 57.1°C

Reference Preparation Example 5

To 4 ml of 1,2-dimethoxyethane were added 300 mg of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole, 427 mg of 2,3-difluorophenylboronic acid, 104 mg of tetrakis(triphenylphosphine) palladium and 4 ml of a 2 M aqueous sodium carbonate solution, and the mixture was stirred at 60°C for 9 hours in a nitrogen atmosphere. Then, the reaction mixture was poured into an aqueous saturated sodium chloride solution, and the mixture was extracted with t-butyl methyl ether. The residue obtained by

concentration of the organic layer was subjected to silica gel column chromatography to obtain 170 mg of 3-methylthio-5-(2,3-difluorophenyl)-1,2,4-thiadiazole.

¹H-NMR: 2.73 (s, 3H), 7.26-7.38 (m, 2H), 8.05-8.11 (m, 1H)

Reference Preparation Example 6

To 4 ml of 1,2-dimethoxyethane were added 284 mg of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole, 262 mg of 2-fluorophenylboronic acid, 98 mg of

tetrakis(triphenylphosphine) palladium and 4 ml of a 2 M aqueous sodium carbonate solution, and the mixture was stirred at 80°C for 12 hours in a nitrogen atmosphere. Then, the reaction mixture was poured into an aqueous saturated sodium chloride solution, and the mixture was extracted with t-butyl methyl ether. The residue obtained by concentration of the organic layer was subjected to silica gel column chromatography to obtain 330 mg of 3-methylthio-5-(2-fluorophenyl)-1,2,4-thiadiazole.

¹H-NMR: 2.74 (s, 3H), 7.21-7.34 (m, 2H), 7.49-7.56 (m, 1H), 8.30-8.36 (m, 1H)

Reference Preparation Example 7

To 5 ml of 1,2-dimethoxyethane were added 400 mg of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole, 335 mg of 3-fluorophenylboronic acid, 139 mg of

tetrakis(triphenylphosphine) palladium and 4 ml of a 2 M

aqueous sodium carbonate solution, and the mixture was heated under reflux for 2 hours in a nitrogen atmosphere. Then, the reaction mixture was poured into water, and the mixture was extracted with t-butyl methyl ether. The

5 residue obtained by concentration of the organic layer was subjected to silica gel column chromatography to obtain 360 mg of 3-methythio-5-(3-fluorophenyl)-1,2,4-thiadiazole.

Reference Preparation Example 8

To 25 ml of 1,2-dimethoxyethane were added 2.0 g of 5-
10 chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole, 2.25 g of 3-chlorophenylboronic acid, 694 mg of tetrakis(triphenylphosphine) palladium and about 25 ml of a 2 M aqueous sodium carbonate solution, and the mixture was heated under reflux for 3 hours in a nitrogen atmosphere.

15 Then, the reaction mixture was poured into water, and the mixture was extracted with t-butyl methyl ether. The organic layer was dried with anhydrous sodium sulfate, and the residue obtained by concentration was subjected to silica gel column chromatography to obtain 1.48 g of 3-
20 methylthio-5-(2-chlorophenyl)-1,2,4-thiadiazole.

¹H-NMR: 7.95 (s, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 2.73 (s, 3H)

Reference Preparation Example 9

In 12 ml of chloroform, 1.5 g of 3-methylthio-5-(3-
25 chlorophenyl)-1,2,4-thiadiazole was dissolved, to the

resulting solution was slowly added 5.85 g of 3-chloroperoxybenzoic acid (65%<) with ice-cooling, and the mixture was stirred for 30 minutes with ice-cooling, and at room temperature for 2 hours. The reaction mixture was poured into an aqueous sodium sulfite solution, and the layers were separated. The organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution, dried over anhydrous sodium sulfate, and concentrated to obtain 1.44g of 3-methylsulfonyl-5-(3-chlorophenyl)-1,2,4-thiadiazole.

¹H-NMR: 8.04 (s, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.7.49 (t, 1H), 3.32 (s, 3H)

Reference Preparation Example 10

To 25 ml of 1,2-dimethoxyethane were added about 2.0 g of 5-chloro-3-methylthio-1,2,4-thiadiazole, 2.25 g of 2-chlorophenylboronic acid, 694 mg of tetrakis(triphenylphosphine) palladium and 25 ml of a 2 M aqueous sodium carbonate solution, and the mixture was heated under reflux for 3 hours in a nitrogen atmosphere. Then, the reaction mixture was poured into water, and the mixture was extracted with t-butyl methyl ether. The organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate, and the residue obtained by concentration was subjected to silica gel column chromatography to obtain 1.67 g of 3-methylthio-5-(3-chlorophenyl)-1,2,4-thiadiazole.

Reference Preparation Example 11

In 30 ml of chloroform, 1.5 g of 3-methylthio-5-(2-chlorophenyl)-1,2,4-thiadiazole was dissolved, to the resulting solution was slowly added 3.05 g of 3-chloroperoxybenzoic acid (70%<) with ice-cooling, and the mixture was stirred for 30 minutes with ice-cooling, and at room temperature for 2 hours. The reaction mixture was poured into an aqueous sodium sulfite solution, and the layers were separated. The organic layer was washed with an aqueous sodium bicarbonate solution, dried over anhydrous sodium sulfate, and concentrated to obtain 1.61 g of a mixture of 3-methylsulfonyl-5-(2-chlorophenyl)-1,2,4-thiadiazole and 3-methylsulfinyl-5-(2-chlorophenyl)-1,2,4-thiadiazole.

$^1\text{H-NMR}$: 8.64-8.58 (m), 7.60-7.48 (m), 3.45 (s), 3.13 (s)

sulfonyl form : sulfinyl form = about 2.7 : 1

Then, Formulation Examples will be shown. Hereinafter, parts represent parts by weight and the compound of the present invention is expressed by compound No. shown in Table 1.

Formulation Example 1: Emulsion

In 37.5 parts of xylene and 37.5 parts of dimethylformamide, 9 parts of each of the compounds (1) to (140) of the present invention is dissolved, 10 parts of polyoxyethylenestyryl phenyl ether and 6 parts of calcium

dodecylbenzenesulfonate are added thereto, and the mixture is thoroughly stirred and mixed to obtain an emulsion.

Formulation Example 2: Wettable powder

To a mixture of 4 parts of sodium lauryl sulfate, 2 parts of calcium lignin sulfonate, 20 parts of a synthetic hydrated silicon oxide fine powder and 65 parts of diatomaceous earth, 9 parts of each of the compounds (1) to (140) of the present invention is added, and the mixture is thoroughly stirred and mixed to obtain a wettable powder.

Formulation Example 3: Granule

A mixture of 3 parts of each of the compounds (1) to (140) of the present invention, 5 parts of a synthetic hydrated silicon oxide fine powder, 5 parts of sodium dodecylbenzenesulfonate, 30 parts of bentonite and 57 parts of clay is thoroughly stirred and mixed, and an appropriate amount of water is added to the mixture. The mixture is further stirred, subjected to granulation with a granulator, and air-dried to obtain a granule.

Formulation Example 4: Powder

A mixture of 4.5 parts of each of the compounds (1) to (140) of the present invention, 1 part of a synthetic hydrated silicon oxide fine powder, 1 part of Dolires B (Sankyo Co., Ltd.) as a coagulating agent, and 7 parts of clay is thoroughly mixed with a mortar, and then stirred and mixed with a juice mixer. To the resulting mixture is

added 86.5 parts of cut clay, and the mixture is thoroughly stirred and mixed to obtain a powder.

Formulation Example 5

5 A mixture of 10 parts of each of the compounds (1) to (140), 35 parts of white carbon containing 50 parts of polyoxyethylene alkyl ether sulfate ammonium salt, and 55 parts of water is finely ground by a wet grinding method to obtain a preparation.

10 Then, Test Examples demonstrate that the compound of the present invention is effective as an active ingredient of a harmful arthropod controlling composition.

Test Example 1

15 A preparation prepared from each of the compounds (1), (2), (5), (6) and (16) of the present invention according to Formulation Example 5 was diluted with water so that the concentration of the compound of the present invention became 500 ppm to obtain a test scattering solution.

20 On the other hand, soil was filled in a polyethylene cups, cucumber was planted in each cup, and grown until its first foliage leaves developed. About 20 cotton aphids (*Aphis gossypii*) were made parasitic on the cucumber. After one day, the aforementioned test scattering solution was scattered on the cucumber at a ratio of 20 ml/cup. Six days after scattering, the number of cotton aphids was
25 examined, and a controlling value was calculated by the

following equation.

$$\text{Controlling value (\%)} = \{1 - (C_b \times T_{ai}) / (C_{ai} \times T_b)\} \times 100$$

wherein C_b represents the number of insects of an untreated group before treatment, C_{ai} represents the number of

5 insects of an untreated group at the time of observation, T_b represents the number of insects of a treated group before treatment, and T_{ai} represents the number of insects of a treated group at the time of observation, respectively.

As a result, all of the compounds (1), (2), (5), (6)
10 and (16) of the present invention showed a controlling value of 90% or more, respectively.

Test Example 2

A preparation prepared from each of the compound (1) of the present invention and a comparative compound (A)
15 according to Formulation Example 5 was diluted with water so that the concentration of the compound of the present invention became 500 ppm to obtain a test scattering solution.

On the other hand, soil was filled into polyethylene
20 cups, cucumber was planted in each cup, and grown until its first foliage leaves developed. The aforementioned test scattering solution was scattered on the cucumber at a ratio of 20 ml/cup, and the scattered solution on the surface of the leaf was dried. The first foliage leaf was
25 cut off, placed on a filter (diameter 70 mm) impregnated

with water in a polyethylene cup (diameter 110 mm), 30 larvae of western flower thrips (*Frankliniella occidentalis*) were released thereon, and the polyethylene cup was closed with a lid. After seven days, a damage
5 degree of the cucumber leaf by western flower thrips (*Frankliniella occidentalis*) was examined.

As a result, a damage area rate by western flower thrips (*Frankliniella occidentalis*) in the leaf treated with the compound (1) of the present invention was within
10 5%. A damage area rate in the leaf treated with the comparative compound (A) was 20% or more.

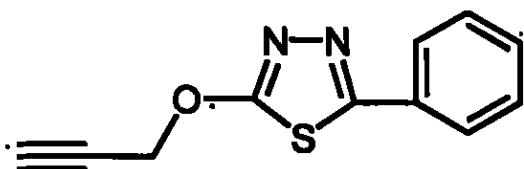
Test Example 3

A preparation prepared from each of the compounds (1), (2), (5), (6), (8), (9), (16), (77) and (78) of the present
15 invention and the comparative compound (A) according to Formulation Example 5 was diluted with water so that the concentration of the compound of the present invention became 500 ppm to obtain a test scattering solution.

On the other hand, soil was filled in polyethylene
20 cups, cabbage was planted in each cup, and grown until its first foliage leaves developed, and leaves other than a first foliage leaves were removed. About 200 imagoes of silverleaf whitefly (*Bemisia argentifolii*) were released on this cabbage for about 24 hours, and had them lay eggs on
25 the cabbage first foliage leaf.

The thus obtained cabbage on which about 80 to 100 eggs of silverleaf whitefly (*Bemisia argentifolii*) were laid was allowed to stand in a greenhouse for 8 days, and the aforementioned test scattering solution was scattered at a ratio of 20 ml/cup. Seven days after scattering, the number of alive insects was examined, and an insecticidal rate was calculated. As a result, the compounds (1), (2), (5), (6), (8), (9), (16), (77) and (78) of the present invention showed an insecticidal rate of 90% or more. The comparative compound (A) showed an insecticidal rate of 30% or less.

The comparative compound (A) used in Test Example 2 and Test Example 3 is a compound represented by the following formula described in DE3030661 (compound 9 in the table on page 47).

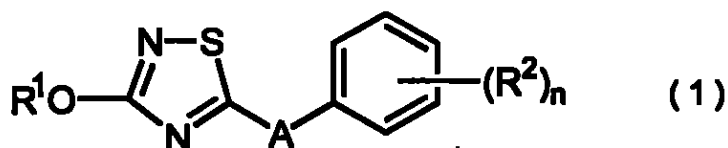


Industrial Applicability

By using the compound of the present invention, harmful arthropods can be controlled.

CLAIMS

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



5 wherein R¹ represents a C3-C7 alkynyl group optionally substituted with one or more halogen atom(s), R² represents a halogen atom, a C1-C4 alkyl group, a C1-C4 haloalkyl group, a C1-C4 alkoxy group, a C1-C4 haloalkoxy group, a C1-C4 alkylthio group, a cyano group or a nitro group, n
10 represents an integer of 0 to 5, provided that, when n represents an integer of 2 or more, respective R²s may be the same or different,

A represents an oxygen atom, a sulfur atom, a single bond, a CR³R⁴ group or a NR⁵ group, R³ and R⁴ represent each
15 independently a hydrogen atom or a C1-C4 alkyl group, and R⁵ represents a hydrogen atom, a C1-C7 alkyl group, a C1-C3 haloalkyl group, a C2-C4(alkoxyalkyl) group, a C2-C4(haloalkoxyalkyl) group, a C3-C6 alkenyl group, a C3-C6 haloalkenyl group, a C3-C7 alkynyl group, a C3-C7
20 haloalkynyl group or a cyanomethyl group.

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

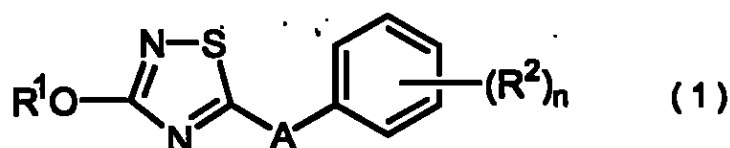
3. The 1,2,4-thiadiazole compound according to claim

1 or 2, wherein R^1 in the formula (1) is a 2-propynyl group, a 2-butynyl group or 2-pentynyl group.

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

5. A composition for controlling a harmful arthropod which comprises an effective amount of the 1,2,4-thiadiazole compound according to claim 1.

6. A method for controlling a harmful arthropod
10 which comprises applying, to harmful arthropods or a place where harmful arthropods inhabit, a 1,2,4-thiadiazole compound represented by the formula (1):



wherein R^1 represents a C3-C7 alkynyl group optionally
15 substituted with one or more halogen atom(s), R^2 represents a halogen atom, a C1-C4 alkyl group, a C1-C4 haloalkyl group, a C1-C4 alkoxy group, a C1-C4 haloalkoxy group, a C1-C4 alkylthio group, a cyano group or a nitro group, n represents an integer of 0 to 5, provided that, when n
20 represents an integer of 2 or more, respective R^2 's may be the same or different,

A represents an oxygen atom, a sulfur atom, a single bond, a CR^3R^4 group or a NR^5 group, R^3 and R^4 represent each

independently a hydrogen atom or C1-C4 alkyl group, and R⁵ represents a hydrogen atom, a C1-C7 alkyl group, a C1-C3 haloalkyl group, a C2-C4(alkoxyalkyl) group, a C2-G4(haloalkoxyalkyl) group, a C3-C6 alkenyl group, a C3-C6 haloalkenyl group, a C3-C7 alkynyl group, a C3-C7 haloalkynyl group or a cyanomethyl group.

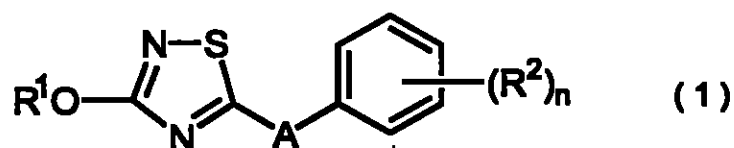
5 7. The controlling method according to claim 6, wherein the harmful arthropod is a Hemiptera insect pest, a Lepidoptera insect pest, a Coleoptera insect pest or a
10 Thysanoptera insect pest.

8. The controlling method according to claim 6, wherein the harmful arthropod is a Hemiptera insect pest or a Thysanoptera insect pest.

15 9. Use of the 1,2,4-thiadiazole compound according to claim 1 as an active ingredient of a composition for controlling a harmful arthropod.

ABSTRACT

1,2,4-Thiadiazole compounds represented by the formula (1) have excellent control activities against harmful arthropods:



wherein R^1 represents C3-C7 alkynyl group optionally substituted one or more halogen atom(s); R^2 a represents a halogen atom, a C1-C4 alkyl group, a C1-C4 haloalkyl group, a C1-C4 alkoxy group, a C1-C4 haloalkoxy group, a C1-C4 alkylthio group, a cyano group, or a nitro group, and n is an integer of 0 to 5, provided that, when n is an integer of 2 or more, respective R^2 's may be the same or different; A represents an oxygen atom, a sulfur atom, a single bond, a CR^3R^4 group, or NR^5 ; R^3 and R^4 represent each independently a hydrogen atom or a C1-4 alkyl group; and R^5 represent a hydrogen and the like.

10

15

COMPUESTOS DE 1,2,4-TIADIAZOL Y US DE LOS MISMOS

Campo Técnico

La presente invención se refiere a un compuesto de 1,2,4-tiadiazol y al
5 uso del mismo.

Antecedentes

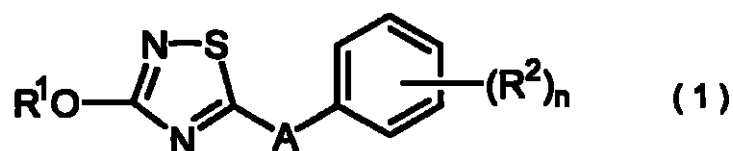
Se conoce que un cierto compuesto de 1,3,4-tiadiazol, puede ser
utilizado como un ingrediente activo de un agente para controlar artrópodos
10 perjudiciales (DE3030661, etc.).

Sin embargo, la actividad controladora de artrópodos perjudiciales de
este compuesto de 1,3,4-tiadiazol no es suficiente, y se ha buscado un
compuesto que tenga actividad controladora de artrópodos perjudiciales más
15 excelente.

Resumen de la Invención

El presente inventor ha estudiado de manera exhaustiva con el propósito
de encontrar un compuesto que tenga una actividad pesticida excelente y ha
20 encontrado en un compuesto de 1,2,4-tiadiazol, excelente actividad
controladora de artrópodos perjudiciales. En consecuencia, se ha llevado a
cabo en su totalidad la presente invención.

Esto es, la presente invención proporciona un compuesto de 1,2,4-
25 tiadiazol representado por la fórmula (1):



en donde R^1 representa un grupo alquinilo C3-C7 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno, R^2 representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C4, un grupo haloalquilo C1-C4, un grupo alcoxilo C1-C4, un grupo haloalcoxilo C1-C4, un grupo alquilíto C1-C4, un grupo ciano o un grupo nitro, n representa un entero de 0 a 5, con la condición que cuando n representa un entero de 2 ó más, los respectivos R^2 s pueden ser los mismos o diferentes,

A representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un enlace sencillo, un grupo CR^3R^4 o un grupo NR^5 , R^3 y R^4 representa cada uno de manera independiente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C4, y R^5 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C1-C7, un grupo haloalquilo C1-C3, un grupo (alcoxialquilo) C2-C4, un grupo (haloalcoxialquilo) C2-C4, un grupo alquenilo C3-C6, un grupo haloalquenilo C3-C6, un grupo alquinilo C3-C7, un grupo haloalquinilo C3-C7 o un grupo cianometilo (de aquí en adelante referido como el compuesto de la presente invención); y una composición controladora de artrópodos que contiene el mismo como un ingrediente activo.

En el compuesto de la presente invención, ejemplos del grupo alquinilo C3-C7 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno representado por R^1 incluye un grupo 2-propinilo, un grupo 2-butinilo, un grupo 4-fluoro-2-butinilo, un grupo 1-metil-2-butinilo, un grupo 2-pentinilo, un grupo

propinilo, un grupo 3-yodo-2-propinilo, un grupo 1-metil-2-propinilo, un grupo 3-butinilo, y un grupo 3-pentinilo.

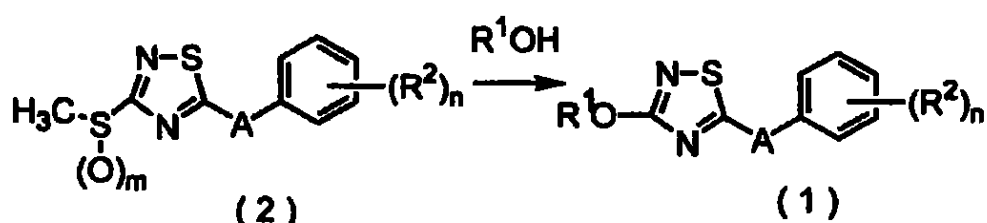
Ejemplos del átomo de halógeno representado por R^2 incluye un átomo de flúor, un átomo de cloro y un átomo de bromo, ejemplos del grupo alquilo C1-C4 representado por R^2 incluye un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo 1,1-dimetiletilo, ejemplos del grupo haloalquilo C1-C4 representado por R^2 incluye un grupo trifluorometilo, un grupo difluorometilo, y un grupo pentafluoroetilo, ejemplos del grupo alcoxilo C1-C4 representado por R^2 incluye un grupo metoxilo y un grupo etoxilo, ejemplos del grupo haloalcoxilo C1-C4 representado por R^2 incluye un grupo trifluorometoxilo y un grupo pentafluoroetoxilo, ejemplos del grupo alquiltio C1-C4 representado por R^2 incluye un grupo metilitio y un grupo etiltio.

Ejemplos del grupo CR^3R^4 representado por A, incluye un grupo CH_2 , un grupo $CH(CH_3)$, y ejemplos del grupo NR^5 representado por A, incluye un grupo NH, un grupo NCH_3 , un grupo NC_2H_5 , un grupo NCH_2OCH_3 , un grupo $NCH_2OC_2H_5$ y un grupo NCH_2CN .

Ejemplos del compuesto de la presente invención incluyen un compuesto de 1,2,4-tiadiazol representado por la fórmula (1), en donde R^1 es un grupo 2-propinilo; un compuesto de 1,2,4-tiadiazol representado por la fórmula (1), en donde R^1 es un grupo 2-butinilo; un compuesto de 1,2,4-tiadiazol representado por la fórmula (1) en donde R^1 es un grupo 2-pentinilo; un compuesto de 1,2,4-tiadiazol representado por la fórmula (1) en donde A es un enlace sencillo; un compuesto de 1,2,4-tiadiazol representado por la fórmula

(1) en donde R^1 es un grupo 2-propinilo, y A es un enlace sencillo; un compuesto de 1,2,4-tiadiazol representado por la fórmula (1) en donde R^1 es un grupo 2-butinilo, y A es un enlace sencillo; un compuesto de 1,2,4-tiadiazol representado por la fórmula (1) en donde R^1 es un grupo 2-pentinilo, y A es un enlace sencillo; un compuesto de 1,2,4-tiadiazol representado por la fórmula (1) en donde n es 0; un compuesto de 1,2,4-tiadiazol representado por la fórmula (1) en donde n es 1 ó 2, y R^2 es un átomo de halógeno.

En seguida, se explicará un proceso para la preparación del compuesto de la presente invención. El compuesto de la presente invención puede ser preparado, por ejemplo, mediante reacción de un compuesto representado por la fórmula (2) y R^1OH en presencia de una base.



en donde A, R^1 , R^2 y n, son como se definieron anteriormente, y m representa 1 ó 2.

En general, reacción se lleva a cabo en un solvente. Ejemplos del solvente que debe ser utilizado incluyen éteres tal como tetrahidrofurano, amidas ácidas tal como N,N-dimetilformamida, dimetil sulfóxido, y una mezcla de los mismos. Ejemplos de la base utilizada en reacción incluye bases inorgánicas tal como hidruro de sodio, y la cantidad de la base normalmente, es

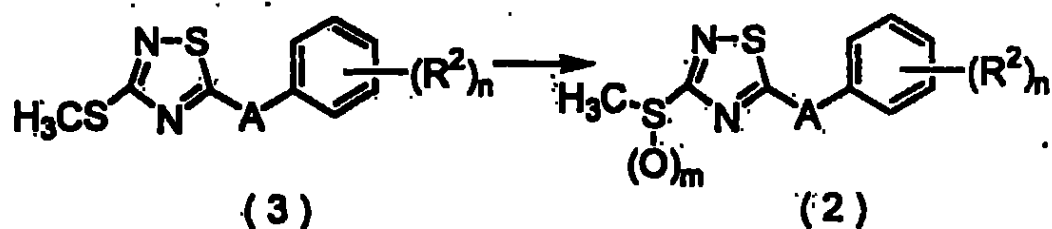
(2). La cantidad de R^1OH utilizado en reacción, usualmente es 1 a 1.2 moles con relación a 1 mol de un compuesto representado por la fórmula (2). La temperatura de reacción normalmente está en el intervalo de 0 a 80°C, y el tiempo de reacción generalmente está en el intervalo de 1 a 24 horas.

5

Luego de completa la reacción, el compuesto de la presente invención se puede obtener mediante sometimiento de la mezcla de reacción a procedimientos de pos-tratamiento tal como extracción con solvente orgánico y concentración. Si es necesario, el compuesto de la presente invención se puede purificar adicionalmente mediante sometimiento a procedimientos tal como cromatografía.

El compuesto representado por la fórmula (2) puede ser preparado mediante reacción de un compuesto representado por la fórmula (3) con un agente oxidante.

15



en donde A, R^2 , n y m son como se definieron anteriormente.

20

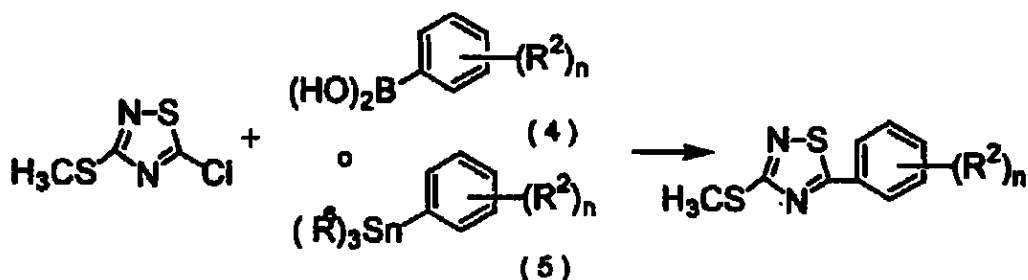
En general, reacción se lleva a cabo en un solvente. Ejemplos del solvente que debe ser utilizado incluyen hidrocarburos halogenados tal como cloroformo y diclorometano y una mezcla de los mismos. Ejemplos del agente

oxidante utilizado en reacción, incluyen perácidos tal como ácido 3-cloroperoxibenzóico, y la cantidad del agente oxidante en general, es 1 a 2.5 moles con relación a 1 mol del compuesto representado por la fórmula (3). Normalmente, la temperatura de reacción está en un intervalo de -5°C a temperatura ambiente, y el tiempo de reacción usualmente está en el intervalo de 0.1 a 24 horas.

Luego de completa la reacción, el compuesto representado por la fórmula (2) puede ser obtenido mediante sometimiento de la mezcla de reacción a procedimientos de pos-tratamiento tal como extracción con solvente orgánico y concentración. Si es necesario, el compuesto puede ser purificado adicionalmente, mediante sometimiento a procedimientos tal como cromatografía.

El compuesto representado por la fórmula (3) puede ser preparado por cualquiera de los siguientes métodos del (I) al (IV) al depender de la clase de A en la fórmula (3).

(I) Un proceso para preparar un compuesto representado por la fórmula (3) en el cual A es un enlace sencillo, mediante reacción de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol, y un compuesto de ácido fenilborónico representado por la fórmula (4) o un compuesto de trialquilfeniltin representado por la fórmula (5) en presencia de un compuesto de metal de transición.



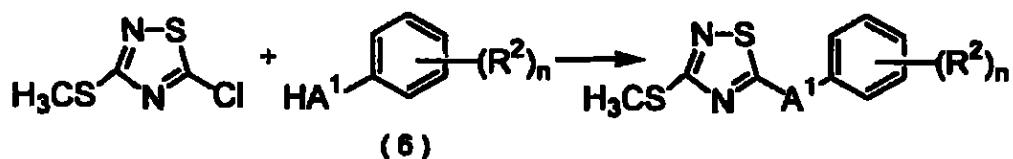
en donde R^2 y n son como se definieron anteriormente, y R^6 representa un grupo alquilo C1-C4.

- 5 En general, reacción se lleva a cabo en un solvente bajo una atmósfera de un gas inerte (nitrógeno, argón. etc.). Ejemplos del solvente utilizado en reacción incluyen alcoholes tal como metanol, etanol y 2-propanol, éteres tal como 1,2-dimetoxietano, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano y metil-t-butil éter, hidrocarburos aromáticos tal como benceno y tolueno, cetonas como acetona,
- 10 amidas ácidas como N,N-dimetilformamida, agua y una mezcla de los mismos. Ejemplos del compuesto de metal de transición utilizado en reacción incluye acetato de paladio (II), tetrakis(trifenilfosfin)paladio (0); {1,1'-bis(difenilfosfin)ferrocen}dicloropaladio (II) y dicloro bis(trifenilfosfin)paladio (II), y la cantidad del compuesto de metal de transición en general es de 0.001 a
- 15 0.1 mol con relación a 1 mol de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol. La cantidad del compuesto de ácido fenilborónico representado por la fórmula (4) o del compuesto de trialquilfeniltin representado por la fórmula (5) utilizado en reacción, por lo general es de 0.9 a 1.5 mol con relación a 1 mol de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol. Usualmente, la temperatura de reacción está en el
- 20 intervalo de temperatura ambiente a 150°C. El tiempo de reacción en general está en un intervalo de 1 a 12 horas.

Si es necesario, la reacción se puede realizar mediante adición de una base. Ejemplos de la base que se puede utilizar, incluyen fosfato de potasio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, acetato de sodio, acetato de potasio e hidróxido de bario. Adicionalmente, la reacción se puede llevar a cabo si es necesario, mediante adición de un catalizador de transferencia de fase. Ejemplos del catalizador de transferencia de fase que se pueden utilizar, incluyen sales cuaternarias de amonio tal como bromuro de tetrabutilamonio, y bromuro de benciltrimetilamonio.

Luego de completa la reacción, el producto objetivo puede ser obtenido mediante sometimiento de la mezcla de reacción a procedimientos de post-tratamiento tal como extracción con solvente orgánico y concentración. Cuando se utiliza en reacción, el compuesto de trialquilfeniltin representado por la fórmula (5), el producto objetivo puede ser obtenido mediante adición a la mezcla de reacción de una solución acuosa de fluoruro de potasio y filtrando el precipitado resultante, y concentrando el filtrado. Si es necesario, el producto se puede purificar adicionalmente mediante sometimiento a procedimientos tal como cromatografía.

(II) Un proceso para preparar un compuesto representado por la fórmula (3) en el cual A es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo NH, mediante reacción de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol y un compuesto representado por la fórmula (6) en presencia de una base.



en donde R^2 y n son como se definieron anteriormente y A^1 representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo NH.

5

En general, la reacción se realiza en un solvente, y ejemplos del solvente utilizado en la reacción, incluyen éteres tal como tetrahidrofurano, amidas ácidas tal como N,N-dimetilformamida, dimetil sulfóxido y una mezcla de los mismos. Ejemplos de la base utilizada en la reacción incluye bases

10 inorgánicas tal como hidruro de sodio, y la cantidad de la base normalmente es de 1 a 2 mol con relación a 1 mol de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol. La cantidad del compuesto representado por la fórmula (6) utilizado en la reacción en general, es de 1 a 1.2 mol con relación a 1 mol de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol. La temperatura de reacción normalmente está en el intervalo de 0 a

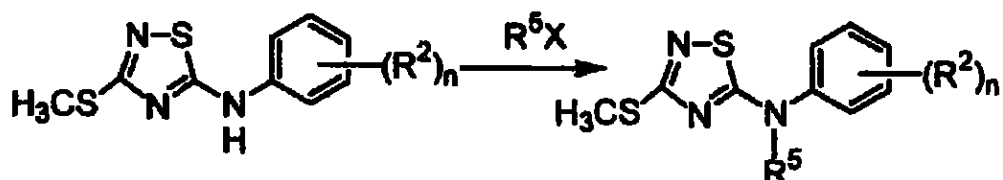
15 80°C, y el tiempo de reacción en general está en el intervalo de 1 a 24 horas.

Luego de completa la reacción, el producto objetivo se puede obtener mediante sometimiento de la mezcla de reacción a procedimientos de pos-tratamiento tal como extracción con solvente y concentración. Si es necesario,

20 el producto puede ser purificado adicionalmente mediante sometimiento a procedimientos tal como cromatografía.

(III) Un proceso para preparar un compuesto representado por la

representado por la fórmula (3) en el cual A es un grupo NH con R^5X en presencia de una base.



5

en donde R^2 , R^5 y n son como se definieron anteriormente, y X representa un átomo de halógeno.

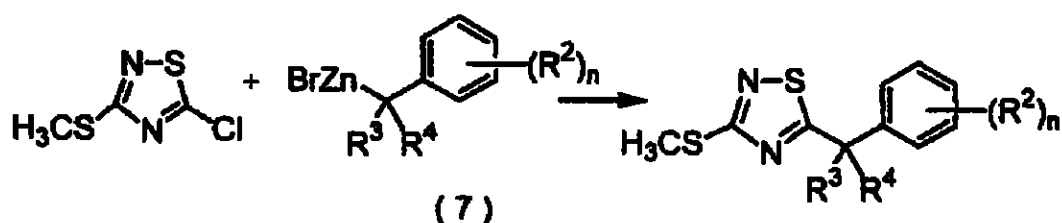
En general, la reacción se realiza en un solvente, ejemplos del solvente
 10 utilizado en reacción, incluyen éteres tal como tetrahidrofurano, amidas ácidas
 como N,N-dimetilformamida, dimetil sulfóxido, y una mezcla de los mismos.
 Ejemplos de la base utilizada en la reacción incluyen bases inorgánicas tal
 como hidruro de sodio, la cantidad de la base normalmente es de 1 a 2 mol con
 relación a 1 mol de un compuesto representado por la fórmula (3) en el cual A
 15 es un grupo NR^5 , la cantidad de R^5X utilizada en la reacción, usualmente es de
 1 a 1.2 mol con relación a 1 mol del compuesto representado por la fórmula (3)
 en la cual A es un grupo NR^5 . La temperatura de reacción normalmente está en
 el intervalo de 0 a 80°C, y el tiempo de reacción en general está en el intervalo
 de 1 a 12 horas.

20

Luego de completa la reacción, el producto objetivo puede ser obtenido
 mediante sometimiento de la mezcla de reacción a procedimientos de pos-
 tratamiento tal como extracción con solvente orgánico y concentración. Si es

necesario, el producto puede ser purificado adicionalmente mediante sometimiento a procedimientos tal como cromatografía.

(IV) Un proceso para preparar un compuesto representado por la fórmula (3), en donde A es un grupo CR^3R^4 , mediante reacción de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol y un compuesto representado por la fórmula (7) en presencia de un compuesto de metal de transición.



en donde R^2 , R^3 , R^4 y n son como se definieron anteriormente.

En general, reacción se realiza en un solvente y los ejemplos del solvente utilizado en la reacción incluyen éteres tal como tetrahidrofurano, amidas ácidas tal como N,N-dimetilformamida, dimetil sulfóxido y una mezcla de los mismos.

Ejemplos del compuesto de metal de transición utilizado en reacción, incluyen tetrakis(trifenilfosfin)paladio (0), {1,1'-bis(difetnilfosfin)ferrocen}dicloropaladio (II) y dicloro bis(trifenilfosfin)paladio (II), y la cantidad del compuesto de metal de transición, en general es 0.001 a 0.1 mol en relación con 1 mol de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol.

La cantidad de un compuesto representado por la fórmula (7) utilizado en reacción normalmente es 1 a 1.2 mol en relación con 1 mol de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol.

5 La temperatura de reacción en general, está en un intervalo de 0 a 80°C, y el tiempo de reacción normalmente está en un intervalo de 1 a 24 horas.

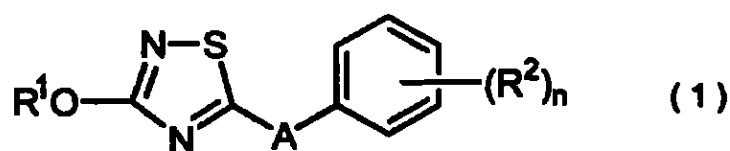
Después de completa la reacción, el producto objetivo puede ser obtenido mediante sometimiento de la mezcla de reacción a procedimientos de
10 pos-tratamiento tal como extracción con solvente orgánico y concentración. Si es necesario, el producto puede ser purificado de manera adicional mediante sometimiento a procedimientos tal como cromatografía.

En seguida, se muestran ejemplos específicos del compuesto de la
15 presente invención en la Tabla 1.

Tabla 1

Compuesto representado por la fórmula (1):

20



Compuesto No.	R ¹	(R ²) _n	A
1	2-propinilo	Insustituido	Enlace sencillo
2	2-butinilo	Insustituido	Enlace sencillo
3	2-pentinilo	insustituido	Enlace sencillo
4	4,4-dimetil-2-pentinilo	Insustituido	Enlace sencillo
5	2-butinilo	2-fluoro	Enlace sencillo
6	2-butinilo	3-fluoro	Enlace sencillo
7	2-butinilo	4-fluoro	Enlace sencillo
8	2-butinilo	2-cloro	Enlace sencillo
9	2-butinilo	3-cloro	Enlace sencillo
10	2-butinilo	4-cloro	Enlace sencillo
11	2-butinilo	2,4-difluoro	Enlace sencillo
12	2-butinilo	2,5-difluoro	Enlace sencillo
13	2-butinilo	2,6-difluoro	Enlace sencillo
14	2-butinilo	3,4-difluoro	Enlace sencillo
15	2-butinilo	3,5-difluoro	Enlace sencillo
16	2-butinilo	2,3-difluoro	Enlace sencillo
17	2-butinilo	2-metilo	Enlace sencillo
18	2-butinilo	3-metilo	Enlace sencillo
19	2-butinilo	4-metilo	Enlace sencillo
20	2-butinilo	4-terc-butilo	Enlace sencillo
21	2-butinilo	3,5-bis(trifluorometilo)	Enlace sencillo
22	2-butinilo	Insustituido	Átomo de Oxígeno
23	2-butinilo	2-fluoro	Átomo de Oxígeno
24	2-butinilo	3-fluoro	Átomo de Oxígeno
25	2-butinilo	4-fluoro	Átomo de Oxígeno
26	2-butinilo	2-cloro	Átomo de Oxígeno
27	2-butinilo	3-cloro	Átomo de Oxígeno
28	2-butinilo	4-cloro	Átomo de Oxígeno

Compuesto No.	R ¹	(R ²) _n	A
30	2-butinilo	2,5-difluoro	Átomo de Oxígeno
31	2-butinilo	2,6-difluoro	Átomo de Oxígeno
32	2-butinilo	3,4-difluoro	Átomo de Oxígeno
33	2-butinilo	3,5-difluoro	Átomo de Oxígeno
34	2-butinilo	2,3-difluoro	Átomo de Oxígeno
35	2-butinilo	2-metilo	Átomo de Oxígeno
36	2-butinilo	3-metilo	Átomo de Oxígeno
37	2-butinilo	4-metilo	Átomo de Oxígeno
38	2-butinilo	4-terc-butilo	Átomo de Oxígeno
39	2-butinilo	3,5-bistrifluorometilo	Átomo de Oxígeno
40	2-butinilo	Insubstituido	CH ₂
41	2-butinilo	2-fluoro	CH ₂
42	2-butinilo	3-fluoro	CH ₂
43	2-butinilo	4-fluoro	CH ₂
44	2-butinilo	2-cloro	CH ₂
45	2-butinilo	3-cloro	CH ₂
46	2-butinilo	4-cloro	CH ₂
47	2-butinilo	2,4-difluoro	CH ₂
48	2-butinilo	2,5-difluoro	CH ₂
49	2-butinilo	2,6-difluoro	CH ₂
50	2-butinilo	3,4-difluoro	CH ₂
51	2-butinilo	2-cloro	CH ₂
52	2-butinilo	3-cloro	CH ₂
53	2-butinilo	4-cloro	CH ₂
54	2-butinilo	2,4-difluoro	CH ₂
55	2-butinilo	2,5-difluoro	CH ₂
56	2-butinilo	2,6-difluoro	CH ₂
57	2-butinilo	3,4-difluoro	CH ₂
58	2-butinilo	3,5-difluoro	CH ₂
59	2-butinilo	2,3-difluoro	CH ₂

Compuesto No.	R ¹	(R ²) _n	A
61	2-butinilo	3-metilo	CH ₂
62	2-butinilo	4-metilo	CH ₂
63	2-butinilo	4-terc-butilo	CH ₂
64	2-butinilo	3,5-bistrifluorometilo	CH ₂
65	2-butinilo	Insustituido	NH
66	2-butinilo	Insustituido	NCH ₃
67	2-butinilo	Insustituido	NCH ₂ CH ₃
68	2-butinilo	Insustituido	NCH ₂ OCH ₃
69	2-butinilo	Insustituido	NCH ₂ OC ₂ H ₅
70	1-metil-2-butilo	Insustituido	Enlace sencillo
71	1-metil-2-butilo	Insustituido	Átomo de Oxígeno
72	1-metil-2-butilo	2-fluoro	Enlace sencillo
73	4-fluoro-2-butilo	Insustituido	Enlace sencillo
74	2-pentinilo	2-fluoro	Enlace sencillo
75	2-pentinilo	3-fluoro	Enlace sencillo
76	2-pentinilo	4-fluoro	Enlace sencillo
77	2-pentinilo	2-cloro	Enlace sencillo
78	2-pentinilo	3-cloro	Enlace sencillo
79	2-pentinilo	4-cloro	Enlace sencillo
80	2-pentinilo	2,4-difluoro	Enlace sencillo
81	2-pentinilo	2,5-difluoro	Enlace sencillo
82	2-pentinilo	2,6-difluoro	Enlace sencillo
83	2-pentinilo	3,4-difluoro	Enlace sencillo
84	2-pentinilo	3,5-difluoro	Enlace sencillo
85	2-pentinilo	2,3-difluoro	Enlace sencillo
86	2-pentinilo	2-metilo	Enlace sencillo
87	2-pentinilo	3-metilo	Enlace sencillo
88	2-pentinilo	4-metilo	Enlace sencillo
89	2-pentinilo	4-terc-butilo	Enlace sencillo
90	2-pentinilo	3,5-	Enlace sencillo

Compuesto No.	R ¹	(R ²) _n	A
91	2-butinilo	4-fluoro-3-metilo	Enlace sencillo
92	2-butinilo	4-metil-3-nitro	Enlace sencillo
93	2-butinilo	4-metiltio	Enlace sencillo
94	2-butinilo	2-metoxilo	Enlace sencillo
95	2-butinilo	3-metoxilo	Enlace sencillo
96	2-butinilo	4-metoxilo	Enlace sencillo
97	2-butinilo	2,3-dimetilo	Enlace sencillo
98	2-butinilo	3,5-dimetilo	Enlace sencillo
99	2-butinilo	2,5-dimetilo	Enlace sencillo
100	2-butinilo	3,5-dibromo	Enlace sencillo
101	2-butinilo	3-cloro-4-fluoro	Enlace sencillo
102	2-butinilo	2,4-dicloro	Enlace sencillo
103	2-butinilo	2,3-dicloro	Enlace sencillo
104	2-butinilo	2,5-dicloro	Enlace sencillo
105	2-butinilo	3,4-dicloro	Enlace sencillo
106	2-butinilo	3,5-dicloro	Enlace sencillo
107	2-butinilo	2-bromo	Enlace sencillo
108	2-butinilo	3-bromo	Enlace sencillo
109	2-butinilo	4-bromo	Enlace sencillo
110	2-butinilo	3-nitro	Enlace sencillo
111	2-butinilo	4-trifluorometilo	Enlace sencillo
112	2-butinilo	3-trifluorometoxilo	Enlace sencillo
113	2-butinilo	4-trifluorometoxilo	Enlace sencillo
114	2-butinilo	3-ciano	Enlace sencillo
115	2-butinilo	4-ciano	Enlace sencillo
116	2-pentinilo	4-fluoro-3-metilo	Enlace sencillo
117	2-pentinilo	4-metil-3-nitro	Enlace sencillo
118	2-pentinilo	4-metiltio	Enlace sencillo
119	2-pentinilo	2-metoxilo	Enlace sencillo
120	2-pentinilo	3-metoxilo	Enlace sencillo
121	2-pentinilo	4-metoxilo	Enlace sencillo

Compuesto No.	R ¹	(R ²) _n	A
123	2-pentinilo	3,5-dimetilo	Enlace sencillo
124	2-pentinilo	2,5-dimetilo	Enlace sencillo
125	2-pentinilo	3,5-dibromo	Enlace sencillo
126	2-pentinilo	3-cloro-4-fluoro	Enlace sencillo
127	2-pentinilo	2,4-dicloro	Enlace sencillo
128	2-pentinilo	2,3-dicloro	Enlace sencillo
129	2-pentinilo	2,5-dicloro	Enlace sencillo
130	2-pentinilo	3,4-dicloro	Enlace sencillo
131	2-pentinilo	3,5-dicloro	Enlace sencillo
132	2-pentinilo	2-bromo	Enlace sencillo
133	2-pentinilo	3-bromo	Enlace sencillo
134	2-pentinilo	4-bromo	Enlace sencillo
135	2-pentinilo	3-nitro	Enlace sencillo
136	2-pentinilo	4-trifluorometilo	Enlace sencillo
137	2-pentinilo	3-trifluorometoxilo	Enlace sencillo
138	2-pentinilo	4-trifluorometoxilo	Enlace sencillo
139	2-pentinilo	3-ciano	Enlace sencillo
140	2-pentinilo	4-ciano	Enlace sencillo

Ejemplos de artrópodos perjudiciales contra los cuales el compuesto de la presente invención muestra efecto controlador son insectos y garrapatas, específicamente, los siguientes.

5

Plagas de insectos Hemiptera: insectos saltadores de las plantas tal como pequeño insecto saltador café (*Laodelphax striatellus*), insecto saltador café (*Nilaparvata lugens*) e insecto saltador del arroz blanco (*Sogatella furcifera*), insectos saltadores de la hoja tal como insectos saltadores de la hoja del arroz verde (*Nephotettix cincticeps*) e insectos saltadores de la hoja del té

10

áfido del durazno verde (*Myzus persicae*), chinches de la madera, moscas blancas tal como mosca blanca de invernadero (*Trialeurodes vaporariorum*), mosca blanca de la papa dulce (*Bemisia tabaci*) y mosca blanca de la hoja plateada (*Bemisia argentifolii*), cóccidos, chinches del tipo cordón, piojos saltadores de la planta, etc.

Plagas de insectos Lepidoptera: polillas pyralid tal como perforadora del tallo del arroz, (*Chilo suppressalis*), enrolladora de la hoja del arroz (*Cnaphalocrocis medinalis*), perforadora del maíz Europeo (*Ostrinia nubilalis*) y gusano de hilo de las gramíneas del tallo verde azulado (*Parapediasia teterrella*), polillas nocturnas tal como agrotis del tabaco (*Spodoptera litura*), *Spodoptera exigua*, gusano de la esciara del arroz (*Pseudaletia separata*), gusano de la esciara del pepino (*Mamestra brassicae*) agrotis negro (*Agrotis ipsilon*), *Trichoplusia* spp., *Heliothis* spp., *Helicoverpa* spp., y *Earias* spp., mariposas blancas y sulfur tal como gusano común del pepino (*Pieris rapae crucivora*), polillas tortricid tal como *Adoxophyes orana fasciata*, *Grapholita molesta* y polillas de la manzana (*Cydia pomonella*), Carposinidae tal como polilla de la fruta del durazno (*Carposina niponensis*), Bucculatricidae tal como *Lyonetia clerkella*, minadores manchados de la hoja tal como *Phyllonorycter ringoniella*, *Phyllochistinae* tal como *Phyllocnistis citrella*, Yponomeutidae tal como polilla del dorso brillante (*Plutella xylostella*), polillas gelechid tal como el gusano de bola rosada (*Pectinophora gossypiella*), Arctidae, polillas de la ropa, etc.

Plagas de insectos Diptera: mosquitos tal como el mosquito común (*Culex pipiens pallens*), mosca latrina oriental (*Culex tritaeniorhynchus*) y el

mosquito ordinario del sur (*Culex quinquefasciatus*), *Aedes* spp., tal como *Aedes aegypti* y *Aedes albopictus*, *Anophles* spp. tal como *Anopheles sinensis*, jejenes, moscas ordinarias tal como mosca ordinaria (*Musca doméstica*) y Mosca del establo Falsa (*Muscina stabulans*), Calliphoridae, Sarcophagidae, 5 mosca ordinaria pequeña, Anthomyiidae tal como larva de la semilla del maíz (*Delia platura*) y larva de la cebolla (*Delia antiqua*), moscas de la fruta, moscas pequeñas de la fruta, moscas polilla, moscas negras, tabanidae, moscas del establo, moscas minadoras de la hoja, etc.

10 Plagas de insectos Coleoptera: gusano de la raíz del maíz tal como gusano de la raíz del maíz del oeste (*Diabrotica virgifera virgifera*) y gusano de la raíz del maíz del sur (*diabrotica undecimpunctata howardi*), escarabajos tal como escarabajo cuproso (*Anomala cuprea*) y escarabajo de la semilla de la soya (*Anomala rufocuprea*), gorgojos tal como gorgojo del maíz (*Sitophilus zeamais*), 15 gorgojo de agua del maíz (*Lissorhoptrus oryzophilus*) y gorgojo de la semilla de adzuki (*Callosobruchus chinenensis*), escarabajos nocturnos tal como gusano de la harina amarilla (*Tenebrio molitor*) y escarabajos de la harina roja (*Tribolium castaneum*), escarabajos de la hoja tal como *Oulema oryzae*, escarabajo de la hoja de la cucúrbita (*Aulacophora femoralis*), escarabajo-pulga rayado (*Phyllotreta striolata*) y escarabajo Colorado (*Leptinotarsa* 20 *decemlineata*), Anbiidae, *Epilachna* spp. tal como mariquitas de veintiocho manchas (*Epilachna vigintioctopunctata*), escarabajos pulverizadores de madera, escarabajos pulverizadores de madera falsos, escarabajos de cornamenta larga, *Paederus fuscipes*, etc.

25 Plagas de insectos Thysanoptera: Trips tal como Trips spp. tal como Trips palmi, *Frankliniella* spp. tal como Trips de la flor del oeste (*Frankliniella*

occidentalis), Scitotrips spp. tal como Trips del té amarillo (Scitotrips dorsalis),
Plaeothripidae, etc.

Plagas de insectos Hymenoptera: insectos del tipo avispa (sawflies),
5 hormigas, avisipas, etc.

Plagas de insectos Dictyoptera: cucarachas, cucarachas alemanas, etc.

Plagas de insectos Orthoptera: saltamontes, grillos cebolleros, etc.

Plagas de insectos Anoplura: Piojos del Cuerpo Humano, etc.

10 Plagas de insectos Isóptera: termitas, etc.

Plagas de insectos Acarina: arañas, garrapatas, etc.

El compuesto de la presente invención es característico en efecto
controlador contra plagas de insectos Hemiptera, plagas de insectos
15 Lepidoptera, plagas de insectos Coleoptera y plagas de insectos Thysanoptera.

La composición controladora de artrópodos perjudiciales de la presente
invención puede ser el compuesto de la presente invención por sí mismo. En
general se mezcla, el compuesto de la presente invención y por ejemplo un
20 portador sólido, un portador líquido, un portador gaseoso y/o una camada
(materia de base para camada venenosa), si es necesario, se agrega un
surfactante y otros adyuvantes para formulación y son formulados por ejemplo,
en aceites, emulsiones, gránulos, floables, polvos, camadas venenosas o
microcápsulas con el propósito de obtener la composición controladora de
25 artrópodos perjudiciales de la presente invención. Normalmente, la formulación
contiene de 0.01 a 95% en peso del compuesto de la presente invención.

Ejemplos del portador sólido utilizado para la formulación dentro de la composición, incluyen polvos o partículas finas tal como arcillas (arcilla de caolín, tierra de diatomáceas, óxido de silicio hidratado sintético, bentonita, arcilla de Fubasami, arcilla ácida, etc.), talco, cerámicas, otros minerales inorgánicos (sericita, cuarzo, azufre, carbón activado, carbonato de calcio, sílica hidratada, etc.), y fertilizantes químicos (sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, urea, cloruro de amonio, etc.). Ejemplos de portadores líquidos incluye agua, alcoholes (metanol, etanol, etc.), cetonas (acetona, metiletil cetona, etc.), hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, metilnaftaleno, etc.), hidrocarburos alifáticos (hexano, ciclohexano, queroseno, aceite ligero, etc.), ésteres (acetato de etilo, acetato de butilo, etc.), nitrilos (acetonitrilo, isobutironitrilo, etc.), éteres (diisopropiléter, dioxano, etc.), amidas ácidas (N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, etc.), hidrocarburos halogenados (diclorometano, tricloroetano, tetracloruro de carbono, etc.), dimetil sulfóxido y aceites vegetales (aceite de semilla de soya, aceite de semilla de algodón, etc.), y ejemplos de portadores gaseosos incluye gas de fluorocarbono, butano, LPG (gas de petróleo licuado), gas de dimetiléter y dióxido de carbono. Ejemplos de un surfactante incluyen sales sulfato de alquilo, sales ácidas sulfónicas de alquilo, sales ácidas sulfónicas de alquilarilo, éteres de alquilarilo y sus derivados de polioxietileno, éteres de glicoles de polietileno, ésteres de alcohol polihídrico y derivados de alcohol de azúcar. Ejemplos de adyuvantes para formulación incluyen adhesivos, dispersantes y estabilizantes, específicamente, caseína, gelatina, polisacáridos (almidón en polvo, goma arábiga, derivado de celulosa, ácido algínico, etc.), derivado de lignina, bentonita, azúcares, polímeros sintéticos solubles en agua (alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, etc.), PAP (fosfato de

isopropilo acídico), BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol), BHA (mezcla de 2-terc-butil-4-metoxifenol y 3-terc-butil-4-metoxifenol), aceite vegetal, aceite mineral, ácido graso y éster de ácido graso.

- 5 Ejemplos de la base para una camada venenosa incluye un ingrediente de camada tal como cereal en polvo, aceite vegetal, azúcar y celulosa cristalina, y antioxidante tal como dibutilhidroxitolueno y ácido nordihidroguaiacético, preservantes tal como ácido dehidroacético, agente para prevenir la ingesta equivocada por niños o mascotas tal como polvo de pimienta picante, y esencia
- 10 atractiva para plagas de insectos tal como esencia de queso, esencia de cebolla y aceite de maní.

La composición controladora de artrópodos perjudiciales de la presente invención, es utilizada mediante la aplicación a artrópodos perjudiciales o a un

15 lugar donde los artrópodos perjudiciales estorban. Por ejemplo, cuando se controla un artrópodo perjudicial que es parásito en una planta cultivada, el artrópodo puede ser controlado mediante la dispersión de la composición controladora de artrópodos perjudiciales de la presente invención en una parte del suelo de la planta cultivada, o mediante el vertimiento de la composición

20 controladora de artrópodos perjudiciales de la presente invención sobre una parte de la raíz de la planta cultivada.

Cuando la composición controladora de artrópodos perjudiciales de la presente invención se utiliza, la cantidad de aplicación es normalmente de 0.1 a

25 1,000 g por 1,000 m² en términos del compuesto de la presente invención. En general se aplican emulsiones, polvos humectables, floables y microcápsulas,

mediante la dilución con agua de manera que la concentración del ingrediente activo llegue a ser 10 a 10,000 ppm, y en general se aplican gránulos y polvos como son.

5 Alternativamente, la composición controladora de artrópodos perjudiciales de la presente invención puede ser utilizada junto con otro insecticida, nematicida, acaricida, fungicida, herbicida, agente regulador del crecimiento de planta, sinergista, fertilizante, acondicionador del suelo, alimento animal, etc.

10

Ejemplos de tal insecticida, acaricida y nematicida incluyen compuestos órgano fosforados tal como fenitrothion, fenitron, piridafention, diazinon, clorpirifos, clorpirifos-metilo, acefato, metiadation, disulfoton, DDVP, sulprofos, profenofos, cianofos, dioxabensofos, dimetoato, fentoato, malation, triclorfon, azinfos-metilo, monocrotofos, dicrotofos, etion, fostiazato; compuestos de carbamato tal como BPMC, benfuracarb, propoxur, carbo sulfan, carbaril, metomil, etiofencarb, aldicarb, oxamil, fenotiocarb, y tiodicarb; compuestos piretroide tal como etofenprox, fenvalerato, esfenvalerato, fenpropatrin, cipermetrin, α -cipermetrin, Z-cipermetrin, permetrin, cihalotrin, λ -cihalotrin, ciflutrin, β -ciflutrin, deltametrin, cicloprotrin, τ -fluvalinato, flucitrinato, bifentrin, acrinatrin, tralometrin, silafluofen y halfenprox; compuesto neonicotinoide tal como acetamiprid, tiametoxam y tiaclopid; compuestos de benzoilfenilúrea tal como clorfluazuron, teflubenzuron, fulfenoxuron y lufenuron; compuestos de benzoilhidrazida tal como tebufenozida, holofenozida, metoxifenozida y cromafenozida; compuestos de tiadiazina tal como buprofezin; compuestos de

15

20

25

clorados tal como endosulfan, γ -BHC y 1,1-bis(clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol; compuestos de formamidina tal como amitraz y clordimeform, compuestos de tióúrea tal como diafentiuuron; compuestos de fenilpirazol; clorfenapir, pimetrozina, spinosad, indoxacarb, bromopropilato, tetradifon, chinometionat, propargita, óxido de fenbutatin, hexitiazox, etoxazol, clofentezina, piridaben, fenpiroximato, tebufenpirad, pirimidifen, fenazaquin, acequinocil, bifenazato, fluacipirim, spiroadiclofen, milbemectin, avermectin, benzoato de emamectin, azadiractin [AZAD], complejo de poliactina [tetractina, dinactina, trinactina].

10 La presente invención será explicada en más detalle más abajo por medio de los Ejemplos de Preparación, Ejemplos de Formulación y Ejemplos de Prueba. No obstante, la presente invención no se limita a estos ejemplos. Adicionalmente, los datos de RMN- ^1H en los Ejemplos de Preparación, y en los Ejemplos de Referencia se midieron en solvente cloroforno deuterado
15 mediante el uso de tetrametilsilano como patrón interno. En los Ejemplos de Preparación, El No. del compuesto de la presente invención indica que se muestra en la Tabla 1 antes mencionada.

Ejemplo de Preparación 1

20 Se adicionaron a 3 ml de N,N-dimetilformamida, 160 mg de una mezcla de 3-metilsulfinil-5-fenil-1,2,3-tiadiazol y 3-metilsulfonil-5-fenil-1,2,4-tiadiazol (proporción de integración de RMN- ^1H de forma sulfonilo : forma sulfinilo = 4 : 1) y 60 mg de alcohol propargílico y a la mezcla resultante se agregaron 43 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) con enfriamiento en hielo. La mezcla se
25 agitó por 20 minutos con enfriamiento en hielo y se dejó en reposo a temperatura ambiente por 18 horas. Luego, la mezcla de reacción se vertió en

una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y la mezcla se extrajo con t-butilmetiléter. La fase orgánica se concentró y el residuo resultante se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 100 mg de 5-fenil-3-propargiloxi-1,2,4-tiadiazol (el compuesto (1) de la presente invención).

5 p. f.: 66.9°C

RMN-¹H: 2.55 (t, 1H), 5.10 (d, 2H), 7.48-7.54 (m, 3H), 7.91-7.94 (m, 2H).

Ejemplo de Preparación 2

Se adicionaron a 3 ml de N,N-dimetilformamida, 300 mg de una mezcla
10 de 3-metilsulfinil-5-fenil-1,2,4-tiadiazol y 3-metilsulfonil-5-fenil-1,2,4-tiadiazol (proporción de integración en RMN-¹H de forma sulfonilo : forma sulfinilo = 4 : 1) y 141 mg de 2-butin-1-ol, y a la mezcla resultante se agregaron 80 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) con enfriamiento en hielo. La mezcla se agitó por 10 minutos con enfriamiento en hielo y se dejó en reposo a temperatura
15 ambiente por 18 horas. Luego, la mezcla de reacción se vertió en una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y la mezcla se extrajo con t-butilmetiléter. La fase orgánica se concentró y el residuo resultante se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 200 mg de 5-fenil-3-(2-butiniloxi)-1,2,4-tiadiazol (el compuesto (2) de la presente invención).

20 p. f.: 70.3°C

RMN-¹H: 1.88 (t, 3H), 5.05 (q, 2H), 7.45-7.53 (m, 3H), 7.91-7.93 (m, 2H).

Ejemplo de Preparación 3

Se disolvió 3-metiltio-5-(2,3-difluorofenil)-1,2,4-tiadiazol en 14 ml de
25 cloroformo y ahí se agregaron 279 mg de ácido m-cloroperoxibenzóico (65%<). La mezcla se agitó por 7 horas con enfriamiento en hielo y se dejó en reposo a

temperatura ambiente durante toda la noche. Luego, la mezcla de reacción se agregó a una solución acuosa de bicarbonato de sodio y se separaron las fases. Se concentró la fase orgánica. Adicionalmente, se agregó tolueno al residuo, y la mezcla se concentró. Se agregaron al residuo resultante 2 ml de N,N-dimetilformamida y 59 mg de 2-butin-1-ol y ahí se agregaron con enfriamiento en hielo 59 mg de hidruro de sodio (60% en aceite). La mezcla se agitó a la misma temperatura por 30 minutos y se agitó adicionalmente a temperatura ambiente por 3 horas. Luego, la mezcla de reacción se vertió en una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y la mezcla se extrajo con t-butilmetiléter. El residuo obtenido por concentración de la fase orgánica se purificó mediante cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 95 mg de 5-(2,3-difluorofenil)-3-(2-butiloxi)-1,2,4-tiadiazol (el compuesto (16) de la presente invención).

RMN-¹H: 1.88 (t, 3H), 5.07 (q, 2H), 7.24-7.36 (m, 2H), 8.04-8.09 (m, 1H).

15

Ejemplo de Preparación 4

Se adicionaron a 2 ml de N,N-dimetilformamida, 295 mg de una mezcla de 3'-metilsulfinil-5-(2-fluorofenil)-1,2,4-tiadiazol y 3-metilsulfonyl-5-(2-fluorofenil)-1,2,4-tiadiazol (proporción de integración en RMN-¹H de forma sulfonilo : forma sulfinilo = 4 : 1) y 85 mg de 2-butin-1-ol y a la mezcla resultante se agregaron 55 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) con enfriamiento en hielo, y la mezcla se agitó por 10 minutos y se agitó adicionalmente a temperatura ambiente por 3 horas. La mezcla de reacción se vertió en una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y la mezcla se extrajo con t-butilmetiléter. La fase orgánica se concentró, y el residuo resultante se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 227 mg de 5-(2-

20
25

fluorofenil)-3-(2-butiniloxi)-1,2,4-tiadiazol (el compuesto (5) de la presente invención).

RMN-¹H: 1.88 (t, 3H), 5.07 (q, 2H), 7.20-7.33 (m, 2H), 7.48-7.56 (m, 1H), 8.29-8.35 (m, 1H).

5

Ejemplo de Preparación 5

Se disolvieron en 3 ml de N,N-dimetilformamida, 350 mg de 3-metilsulfonil-5-(3-fluorofenil)-1,2,4-tiadiazol y 105 mg de 2-butin-1-ol, a la solución resultante se agregaron 65 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) con enfriamiento en hielo y la mezcla se agitó por 10 minutos y se agitó adicionalmente a temperatura ambiente por 4 horas. Luego, la mezcla de reacción se vertió en una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, y la mezcla se extrajo con t-butilmetiléter. El residuo obtenido por concentración de la fase orgánica se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 289 mg de 5-(3-fluorofenil)-3-(2-butiniloxi)-1,2,4-tiadiazol (el compuesto (6) de la presente invención).

10

15

p. f.: 68.7°C

RMN-¹H: 1.88 (t, 3H), 5.06 (q, 2H), 7.12-7.25 (m, 1H), 7.42-7.50 (m, 1H), 7.64 -7.70 (m, 1H).

20

Ejemplo de Preparación 6

Se disolvieron en 2.5 ml de N,N-dimetilformamida, 350 mg de 3-metilsulfonil-5-(3-clorofenil)-1,2,4-tiadiazol y 98 mg de 2-butin-1-ol, a la solución resultante se agregaron 56 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) con enfriamiento en hielo y la mezcla se agitó por 30 minutos, y se agitó adicionalmente a temperatura ambiente por 1 hora. Luego, la mezcla de

25

reacción se vertió en una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, y la mezcla se extrajo con t-butilmetiléter. El residuo obtenido por concentración de la fase orgánica se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 290 mg de 5-(3-clorofenil)-3-(2-butiniloxy)-1,2,4-tiadiazol (el compuesto (9) de la presente invención).

RMN-¹H: 7.94 (s, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 5.05 (q, 2H), 1.88 (t, 3H).

Ejemplo de Preparación 7

Se disolvieron en 2.5 ml de N,N-dimetilformamida, 350 mg de 3-metilsulfonil-5-(3-clorofenil)-1,2,4-tiadiazol y 117 mg de 2-pentin-1-ol, a la solución resultante se agregaron 56 mg de hidruro de sodio (60% en aceite) con enfriamiento en hielo y la mezcla se agitó por 30 minutos y se agitó adicionalmente a temperatura ambiente por 1 hora. Luego, la mezcla de reacción se vertió en una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y la mezcla se extrajo con t-butilmetiléter. El residuo obtenido por concentración de la fase orgánica se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 290 mg de 5-(3-clorofenil)-3-(2-pentiniloxy)-1,2,4-tiadiazol (el compuesto (78) de la presente invención).

RMN-¹H: 7.94 (s, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.48 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 5.05 (q, 2H), 1.88 (t, 3H).

Ejemplo de Preparación 8

Se disolvieron en 3 ml de N,N-dimetilformamida, 400 mg de una mezcla de 3-metilsulfonil-5-(2-clorofenil)-1,2,4-tiadiazol y 3-metilsulfinil-5-(2-clorofenil)-1,2,4-tiadiazol y 114 mg de 2-butin-1-ol, a la solución resultante se agregaron

65 mg de hidruro de sodio (80% en aceite) con enfriamiento en hielo y la mezcla se agitó por 1 hora y se agitó adicionalmente a temperatura ambiente por 1 hora. Luego, la mezcla de reacción se vertió en una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y la mezcla se extrajo con t-butilmetiléter. El
5 residuo obtenido por concentración de la fase orgánica se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 210 mg de 5-(2-clorofenil)-3-(2-butiloxi)-1,2,4-tiadiazol (el compuesto (8) de la presente invención).

RMN-¹H: 8.51 (d, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.46 (m, 2H), 5.06 (q, 2H), 1.88 (t,

10 3H).

Ejemplo de preparación 9

Se disolvieron en 3 ml de N,N-dimetilformamida, 400 mg de una mezcla de 3-metilsulfonil-5-(2-clorofenil)-1,2,4-tiadiazol y 3-metilsulfinil-5-(2-clorofenil)-
15 1,2,4-tiadiazol y 136 mg de 2-pentín-1-ol, a la solución resultante se agregaron 65 mg de hidruro de sodio (80% en aceite) con enfriamiento en hielo y la mezcla se agitó por 1 hora y se agitó adicionalmente a temperatura ambiente por 1 hora. Luego, la mezcla de reacción se agregó a una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y la mezcla se extrajo con t-butilmetiléter. El
20 residuo obtenido por concentración de la fase orgánica se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 220 mg de 5-(2-clorofenil)-3-(2-pentínloxi)-1,2,4-tiadiazol (el compuesto (77) de la presente invención).

RMN-¹H: 8.52 (d, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.45 (m, 2H), 5.08 (q, 2H), 2.25 (m,

25 2H), 1.15 (t, 3H).

En seguida, se describirá un proceso para la preparación de un compuesto intermediario de la presente invención como Ejemplo de Preparación de Referencia.

5 **Ejemplo de Preparación de Referencia 1**

Se disolvieron en 30 ml de cloroformo, 455 mg de 3-metiltio-5-fenil-1,2,4-tiadiazol, a la solución resultante se agregaron 377 mg de ácido 3-cloroperoxibenzóico (65%<) y la mezcla se agitó por 7 horas con enfriamiento en hielo. Luego, la mezcla de reacción se agregó a una solución acuosa de
10 bicarbonato de sodio y se separaron las fases. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró hasta obtener 520 mg de una mezcla de 3-metilsulfinil-5-fenil-1,2,4-tiadiazol y 3-metilsulfonil-5-fenil-1,2,4-tiadiazol. Este producto se utilizó en el próximo paso sin purificación adicional.

RMN-¹H: 3.13 (sulfinilmetil s, 3H), 3.44 (sulfonilmetil s, 3H), 7.55 (m, 3H),
15 8.00 (m, 2H).

Forma de sulfonilo : forma de sulfinilo = 1 : 4

Ejemplo de Preparación de Referencia 2

Se disolvieron en 10 ml de cloroformo, 330 mg de 3-metiltio-5-(2-
20 fluorofenil)-1,2,4-tiadiazol, a la solución resultante se agregaron 722 mg de ácido 3-cloroperoxibenzóico (65%<) con enfriamiento en hielo y la mezcla se dejó en reposo a temperatura ambiente por 18 horas. Luego, la mezcla de reacción se vertió sobre una solución acuosa de bicarbonato de sodio y se separaron las fases. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y
25 se concentró hasta obtener 295 mg de una mezcla de 3-metilsulfinil-5-(2-

fluorofenil)-1,2,4-tiadiazol y 3-metilsulfonil-5-(2-fluorofenil)-1,2,4-tiadiazol. Este producto se utilizó en el próximo paso sin purificación adicional.

RMN-¹H: 3.13 (sulfinilmetil s, 3H), 3.45 (sulfonilmetil s, 3H), 7.29-7.41 (m, 2H), 7.59-7.65 (m, 1H), 8.41-8.46 (m, 1H).

5 Forma de sulfonilo : forma de sulfinilo = 4 : 1

Ejemplo de Preparación de Referencia 3

Se disolvieron en 8 ml de cloroformo, 360 mg de 3-metiltio-5-(3-fluorofenil)-1,2,4-tiadiazol, a la solución resultante se agregaron 982 mg de
10 ácido 3-cloroperoxibenzóico (65%<) con enfriamiento en hielo y la mezcla se agitó a temperatura ambiente por 7 horas. La mezcla de reacción se vertió sobre una solución acuosa de sulfito de sodio y se separaron las fases. La fase orgánica se lavó con una solución acuosa de bicarbonato de sodio, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró hasta obtener 520 mg de 3-
15 metilsulfonil-5-(3-fluorofenil)-1,2,4-tiadiazol.

RMN-¹H: 3.45 (s, 3H), 7.27-7.47 (m, 1H), 7.49-7.58 (m, 1H), 7.73-7.81 (m, 1H).

Ejemplo de Preparación de Referencia 4

20 Se agregaron a 30 ml de tolueno, 500 mg de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol, 794 mg de trimetilfeniltin y 346 mg de tetrakis(trifenilfosfina) paladio. La mezcla se calentó bajo reflujo por 8 horas en una atmósfera de nitrógeno. Luego, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se agregó una solución acuosa de fluoruro de potasio al 20% a la mezcla de reacción,
25 seguida de agitación. Esta mezcla se filtró a través de Celita y se concentró el

filtrado. El residuo resultante se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 455 mg de 3-metiltio-5-fenil-1,2,4-tiadiazol.

p. f.: 57.1°C

5 Ejemplo de Preparación de Referencia 5

Se agregaron a 4 ml de 1,2-dimetoxietano, 300 mg de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol, 427 mg de ácido 2,3-difluorofenilborónico y 104 mg de tetrakis(trifenilfosfina) paladio y 4 ml de una solución acuosa de carbonato de sodio 2M. La mezcla se agitó a 60°C por 9 horas en una atmósfera de nitrógeno. Luego, la mezcla de reacción se vertió en una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y la mezcla se extrajo con t-butilmetiléter. El residuo obtenido por concentración de la fase orgánica se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 170 mg de 3-metiltio-5-(2,3-difluorofenil)-1,2,4-tiadiazol.

15 RMN-¹H: 2.73 (s, 3H), 7.26-7.38 (m, 2H), 8.05-8.11 (m, 1H).

Ejemplo de Preparación de Referencia 6

Se agregaron a 4 ml de 1,2-dimetoxietano, 284 mg de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol, 262 mg de ácido 2-fluorofenilborónico y 98 mg de tetrakis(trifenilfosfina) paladio y 4 ml de una solución acuosa de carbonato de sodio 2M. La mezcla se agitó a 80°C por 12 horas en una atmósfera de nitrógeno. Luego, la mezcla de reacción se vertió en una solución acuosa saturada de cloruro de sodio y la mezcla se extrajo con t-butilmetiléter. El residuo obtenido por concentración de la fase orgánica se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 330 mg de 3-metiltio-5-(2-fluorofenil)-1,2,4-tiadiazol.

RMN-¹H: 2.74 (s, 3H), 7.21-7.34 (m, 2H), 7.49-7.56 (m, 1H), 8.30-8.36 (m, 1H).

Ejemplo de Preparación de Referencia 7

5 Se agregaron a 5 ml de 1,2-dimetoxietano, 400 mg de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol, 335 mg de ácido 3-fluorofenilborónico y 139 mg de tetrakistrifenilfosfina paladio y 4 ml de una solución acuosa de carbonato de sodio 2M. La mezcla se calentó bajo reflujo por 2 horas en una atmósfera de nitrógeno. Luego, la mezcla de reacción se vertió en agua y la mezcla se
10 extrajo con t-butilmetiléter. El residuo obtenido por concentración de la fase orgánica se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 360 mg de 3-metiltio-5-(3-fluorofenil)-1,2,4-tiadiazol.

Ejemplo de Preparación de Referencia 8

15 Se agregaron a 25 ml de 1,2-dimetoxietano, 2.0 g de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol, 2.25 g de ácido 3-clorofenilborónico, 694 mg de tetrakistrifenilfosfina paladio y aproximadamente 25 ml de una solución acuosa de carbonato de sodio 2M. La mezcla se calentó bajo reflujo por 3 horas en una atmósfera de nitrógeno. Luego, la mezcla de reacción se vertió en agua y la
20 mezcla se extrajo con t-butilmetiléter. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y el residuo obtenido por concentración se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 1.48 g de 3-metiltio-5-(2-clorofenil)-1,2,4-tiadiazol.

RMN-¹H: 7.95 (s, 1H), 7.78 (d, 1H), 7.49 (d, 1H), 7.42 (t, 1H), 2.73 (s,
25 3H).

Ejemplo de Preparación de Referencia 9

Se disolvieron en 12 ml de cloroformo, 1.5 g de 3-metiltio-5-(3-clorofenil)-1,2,4-tiadiazol, a la solución resultante se agregaron lentamente 5.85 g de ácido 3-cloroperoxibenzóico (65%<) con enfriamiento en hielo y la mezcla se agitó por 30 minutos con enfriamiento en hielo y a temperatura ambiente por 2 horas. La mezcla de reacción se vertió en una solución acuosa de sulfito de sodio y se separaron las fases. La fase orgánica se lavó con una solución acuosa de bicarbonato de sodio, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró hasta obtener 1.44 g de 3-metilsulfonil-5-(3-clorofenil)-1,2,4-tiadiazol.

10 RMN-¹H: 8.04 (s, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.7.49 (t, 1H), 3.32 (s, 3H).

Ejemplo de preparación de Referencia 10

Se agregaron a 25 ml de 1,2-dimetoxietano aproximadamente 2.0 g de 5-cloro-3-metiltio-1,2,4-tiadiazol, 2.25 g de ácido 2-clorofenilborónico, 694 mg de tetrakis(trifenilfosfina) paladio y 25 ml de una solución acuosa de carbonato de sodio 2M y la mezcla se calentó bajo reflujo por 3 horas en una atmósfera de nitrógeno. Luego, la mezcla de reacción se vertió en agua y la mezcla se extrajo con t-butilmetiléter. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y el residuo obtenido mediante concentración, se sometió a cromatografía en columna con sílica gel hasta obtener 1.67 g de 3-metiltio-5-(3-clorofenil)-1,2,4-tiadiazol.

Ejemplo de Preparación de Referencia 11

25 Se disolvieron en 30 ml de cloroformo, 1.5 g de 3-metiltio-5-(2-clorofenil)-1,2,4-tiadiazol, a la solución resultante se agregaron lentamente 3.05 g de

ácido 3-cloroperoxibenzóico (70%<) con enfriamiento en hielo y la mezcla se agitó por 30 minutos con enfriamiento en hielo y a temperatura ambiente por 2 horas. La mezcla de reacción se vertió en una solución acuosa de sulfito de sodio y se separaron las fases. La fase orgánica se lavó con una solución
5 acuosa de bicarbonato de sodio, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró hasta obtener 1.61 g de una mezcla de 3-metilsulfinil-5-(2-clorofenil)-1,2,4-tiadiazol y 3-metilsulfinil-5-(2-clorofenil)-1,2,4-tiadiazol.

RMN-¹H: 8.64-8.58 (m), 7.60-7.48 (m), 3.45 (s), 3.13 (s).

Forma de sulfonylo : forma de sulfinilo = aproximadamente 2.7 : 1

10

En seguida, se mostrarán los Ejemplos de Formulación, de aquí en adelante "partes" representa partes en peso y el compuesto de la presente invención es expresado por el compuesto No. mostrado en la Tabla 1.

15

Ejemplo de Formulación 1: Emulsión.

En 37.5 partes de xileno y 37.5 partes de dimetilformamida, se disolvieron 9 partes de cada uno de los compuesto (1) a (140) de la presente invención y ahí se agregaron 10 partes de polioxietilenestiril fenil éter y 6 partes de dodecibencensulfonato de calcio y la mezcla se agitó exhaustivamente y se
20 combinó hasta obtener una emulsión.

Ejemplo de Formulación 2: polvo humectable

A una mezcla de 4 partes de lauril sulfato de sodio, 2 partes de sulfonato lignina de calcio, 20 partes de polvo fino de óxido de silicio hidratado sintético y
25 65 partes de tierra de diatomáceas, se agregaron 9 partes de cada uno de los

compuestos (1) a (140) de la presente invención y la mezcla se agitó exhaustivamente y se combinó hasta obtener un polvo humectable.

Ejemplo de Formulación 3: Gránulo

5 Una mezcla de 3 partes de cada uno de los compuestos (1) a (140) de la presente invención, 5 partes de un polvo fino de óxido de silicio hidratado sintético, 5 partes de dodecibencensulfonato de sodio, 30 partes de bentonita y 57 partes de arcilla, se agitó exhaustivamente y se combinó. Se agregó a la mezcla una cantidad apropiada de agua. La mezcla se agitó adicionalmente, se
10 sometió a granulación con un granulador y secado con aire hasta obtener un gránulo.

Ejemplo de Formulación 4: Polvo

 Una mezcla de 4.5 partes de cada uno de los compuestos (1) a (140) de
15 la presente invención, 1 parte de un polvo fino de óxido de silicio hidratado sintético, 1 parte de Dolires B (Sankyo Co., Ltd) como un agente coagulante y 7 partes de arcilla, se mezcló de manera exhaustiva con un mortero y luego se agitó y mezcló con una licuadora. Se adicionaron a la mezcla resultante 86.5 partes de arcilla cortada y la mezcla se agitó de manera exhaustiva y combinó
20 hasta obtener un polvo.

Ejemplo de Formulación 5

 Una mezcla de 10 partes de cada uno de los compuestos (1) a (140), 35 partes de carbón blanco que contenía 50 partes de sal de amonio de sulfato del
25 polioxietilenaalquiléter y 55 partes de agua, se molió de manera fina mediante un método de molienda en húmedo hasta obtener una precipitación.

En seguida, los Ejemplos de Prueba demuestran que el compuesto de la presente invención es efectivo como un ingrediente activo de una composición controladora de artrópodos perjudiciales.

5 Ejemplo de Prueba 1

Una preparación realizada a partir de cada uno de los compuestos (1), (2), (5), (6) y (16) de la presente invención de acuerdo con el Ejemplo de Formulación 5, se diluyó con agua de tal manera que la concentración del compuesto de la presente invención llegara a ser de 500 ppm hasta obtener
10 una solución de dispersión de prueba.

De otra parte, se rellenaron tazas de polietileno con tierra, se plantó en cada una de ellas pepino y crecieron hasta que se desarrollaron sus primeras hojas de follaje. Se hizo parasitar sobre el pepino, aproximadamente 20 áfidos del algodón (*Aphis gossipii*). Después de un día, la solución de dispersión de
15 prueba anteriormente mencionada se dispersó sobre el pepino en una proporción de 20 ml/taza. Luego de seis días de la dispersión, se examinó el número de áfidos del algodón y se calculó el valor controlador mediante la siguiente ecuación.

20

$$\text{Valor controlador (\%)} = \{1 - (C_b \times T_{ai}) / (C_{ai} \times T_b)\} \times 100$$

en donde C_b representa el número de insectos de un grupo sin tratar antes del tratamiento, C_{ai} representa el número de insectos de un grupo sin tratar al
25 tiempo de la observación, T_b representa el número de insectos de un grupo

tratado antes del tratamiento y Tai representa el número de insectos de un grupo tratado al tiempo de la observación, respectivamente.

Como resultado, todos los compuestos (1), (2), (5), (6) y (16) de la presente invención mostraron un valor controlador del 90% o más, respectivamente.

Ejemplo de Prueba 2

Una preparación realizada a partir del compuesto (1) de la presente invención y de un compuesto comparativo (A) de acuerdo con el Ejemplo de Formulación 5, se diluyó con agua de tal manera que la concentración del compuesto de la presente invención llegara a ser de 500 ppm hasta obtener una solución de dispersión de prueba.

De otra parte, se rellenaron tazas de polietileno con tierra, se plantó en cada una de ellas pepino y crecieron hasta que se desarrollaron sus primeras hojas de follaje. La solución de dispersión de prueba anteriormente mencionada se dispersó sobre el pepino en una proporción de 20 ml/taza y se secó la solución de dispersión sobre la superficie de la hoja. Se cortó la hoja del primer follaje y se colocó sobre un filtro (diámetro de 70 mm) impregnado con agua en una taza de polietileno (diámetro 110 mm), ahí se liberaron 30 larvas de trips de la flor del oeste (*Frankliniella occidentalis*) y se cerró la taza de polietileno con una tapa. Luego de siete días, se examinó el grado de daño en la hoja de pepino por los trips de la flor del oeste (*Frankliniella occidentalis*).

Como resultado, la tasa del área dañada por los trips de la flor del oeste (*Frankliniella occidentalis*) en la hoja tratada con el compuesto (1) de la presente invención estuvo dentro del 5%. La tasa del área añada en la hoja tratada con el compuesto comparativo (A) fue del 20% o más.

5

Ejemplo de Prueba 3

Una preparación realizada a partir de cada uno de los compuestos (1), (2), (5), (6), (8), (9), (16), (77) y (78) de la presente invención y del compuesto comparativo (A) de acuerdo con el Ejemplo de Formulación 5, se diluyó con
10 agua de tal manera que la concentración del compuesto de la presente invención llegara a ser de 500 ppm hasta obtener una solución de dispersión de prueba.

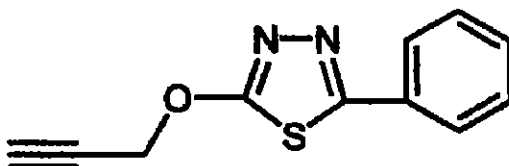
De otra parte, se rellenaron tazas de polietileno con tierra, se plantaron
15 coles en cada una de ellas y crecieron hasta que se desarrollaron sus primeras hojas de follaje y se retiraron las hojas excepto aquellas del primer follaje. Se liberaron sobre estas coles aproximadamente 200 imagoes de mosca blanca de la hoja plateada (*Bemisia argentifolii*) por aproximadamente 24 horas y pusieron huevos sobre la hoja del primer follaje de las coles.

20

Las coles obtenidas de esta manera sobre las cuales se pusieron aproximadamente de 80 a 100 huevos de la mosca blanca de la hoja plateada (*Bemisia argentifolii*), se dejaron en reposo en un invernadero por 8 días y se dispersó la solución de dispersión de prueba anteriormente mencionada en una
25 proporción de 20 ml/taza. Luego de siete días de la dispersión, se examinó el número de insectos sobrevivientes y se calculó la tasa insecticida. Como

resultado, los compuestos (1), (2), (5), (6), (8), (9), (16), (77) y (78) de la presente invención mostraron una tasa insecticida del 90 % o más. El compuesto comparativo (A) mostró una tasa insecticida del 30% o menos.

- 5 El compuesto comparativo (A) utilizado en el Ejemplo de Prueba 2 y Ejemplo de Prueba 3, es un compuesto representado mediante la siguiente fórmula descrita en DE3030661 (Compuesto 9 en la tabla de la página 47)



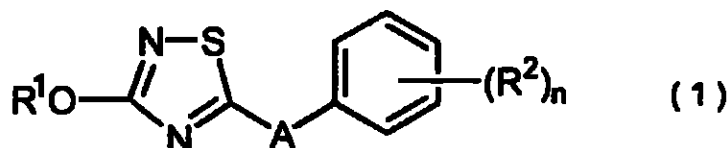
10

Aplicación Industrial

Mediante el uso del compuesto de la presente invención se pueden controlar artrópodos perjudiciales.

REIVINDICACIONES

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



5

en donde R¹ representa un grupo alquililo C3-C7 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno, R² representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C4, un grupo haloalquilo C1-C4, un grupo alcoxilo C1-C4, un grupo haloalcoxilo C1-C4, un grupo alquiltio C1-C4, un grupo ciano o un grupo
 10 nitro, n representa un entero de 0 a 5, con la condición que cuando n representa un entero de 2 ó más, los respectivos R²s pueden ser los mismos o diferentes,

A representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un enlace sencillo, un grupo CR³R⁴ o un grupo NR⁵, R³ y R⁴ representa cada uno de
 15 manera independiente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C4 y R⁵ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C1-C7, un grupo haloalquilo C1-C3, un grupo (alcoxialquilo) C2-C4, un grupo (haloalcoxialquilo) C2-C4, un grupo alquenilo C3-C6, un grupo haloalquenilo C3-C6, un grupo alquinilo C3-C7, un grupo haloalquinilo C3-C7 o un grupo cianometilo.

20

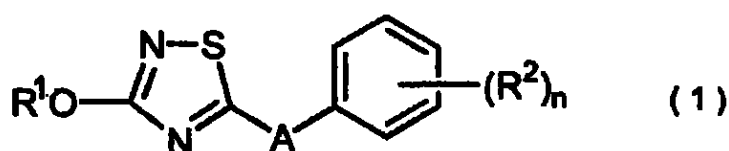
2. El compuesto de 1,2,4-tiadiazol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde A en la fórmula (1) es un enlace sencillo.

3. El compuesto de 1,2,4-tiadiazol de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde R^1 en la fórmula (1) es un grupo 2-propinilo, un grupo 2-butinilo ó grupo 2-pentinilo.

5 4. El compuesto de 1,2,4-tiadiazol de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde R^1 en la fórmula (1) es un grupo 2-butinilo ó un grupo 2-pentinilo.

5. Una composición para controlar un artrópodo perjudicial, la cual comprende una cantidad efectiva del compuesto de 1,2,4-tiadiazol de acuerdo con la reivindicación 1.

6. Un método para controlar un artrópodo perjudicial, el cual comprende aplicar, a artrópodos perjudiciales o a un lugar donde los artrópodos perjudiciales estorban, un compuesto de 1,2,4-tiadiazol representado por la fórmula (1):



en donde R^1 representa un grupo alquililo C3-C7 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno, R^2 representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C4, un grupo haloalquilo C1-C4, un grupo alcoxilo C1-C4, un grupo halocalcoxilo C1-C4, un grupo alquililo C1-C4, un grupo ciano o un grupo nitro, n representa un entero de 0 a 5, con la condición que cuando n

representa un entero de 2 ó más, los respectivos R²s pueden ser los mismos o diferentes, .

A representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un enlace sencillo, un grupo CR³R⁴ o un grupo NR⁵, R³ y R⁴ representa cada uno de
5 manera independiente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C4 y R⁵ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C1-C7, un grupo haloalquilo C1-C3, un grupo (alcoxialquilo) C2-C4, un grupo (haloalcoxialquilo) C2-C4, un grupo alquenilo C3-C6, un grupo haloalquenilo C3-C6, un grupo alquinilo C3-C7, un grupo haloalquinilo C3-C7 o un grupo cianometilo.

10

7. El método controlador de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el artrópodo perjudicial es una plaga de insecto Hemiptera, una plaga de insecto Lepidoptera, una plaga de insecto Coleoptera o una plaga de insecto Thysanoptera.

15

8. El método controlador de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el artrópodo perjudicial es una plaga de insecto Hemiptera o plaga de insecto Thysanoptera.

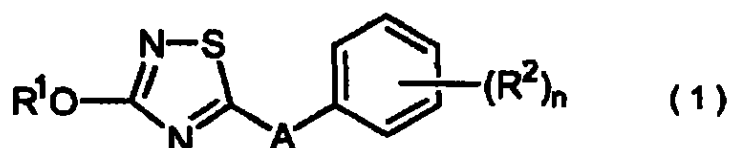
20

9. El uso del compuesto de 1,2,4-tiadiazol de acuerdo con la reivindicación 1, como un ingrediente activo de una composición para controlar un artrópodo perjudicial.

RESUMEN

Los compuestos de 1,2,4-tiadiazol representados por la fórmula (1) tienen excelentes actividades de control contra de artrópodos perjudiciales:

5



- en donde R^1 representa grupo alquínilo C3-C7 opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno; R^2 representa un átomo de halógeno, un grupo alquilo C1-C4, un grupo haloalquilo C1-C4, un grupo alcoxilo C1-C4, un grupo halocalcoxilo C1-C4, un grupo alquiltio C1-C4, un grupo ciano o un grupo nitro, y n representa un entero de 0 a 5, con la condición que, cuando n representa un entero de 2 ó más, los respectivos R^2 s pueden ser los mismos o diferentes;
- 15 A representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un enlace sencillo, un grupo CR^3R^4 ó NR^5 ; R^3 y R^4 representa cada una de manera independiente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C1-C4; y R^5 representa un átomo de hidrógeno y similares.

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION DEL TRAMITE

USUARIO RADICADOR

PATENTE DE INVENCION

MODELO DE UTILIDAD

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 05043408 00000000 Folios 112
 Fecha (MM): 2005-05-05 16:07:40
 Trámite 1 011 PCT-PATENT 379 FASE NOCI 411 PRESENTAC
 Dependencia 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

W4



2020
Bogotá, D.C.,

Doctora:
MARGARITA CASTELLANOS A.
Apoderado
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED

Oficio N°
- - 13991

ASUNTO: Radicación N° 05-43408
 Solicitud internacional PCT/JP2002/011644
 Fecha inicio fase nacional 08/06/2005
 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