

GOBIERNO DE COLOMBIA
INVENTARIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENTE



PROPIEDAD INDUSTRIAL

Delegatura de Propiedad Industrial Organización y Digitalización CSA Ltda
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD DE

PCT

PATENTE DE INVENCION

PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

09-111587

21. EXCEDIENTE No.

54. TITULO: PROCESO PARA PRODUCCION DE COMPUUESTOS PESTICIDAS DE BENZAMIDAS

72. CLASIFICACION INTERNACIONAL: 0070 40104, A01N 43/50

73. SOLICITANTES: SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED

DOMICILIO: 27-4, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8260 - JAPON

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C.

8 OCT. 2009

Can
11-11-2009



No. 09-111587- -00000-0000

Fecha: 2009-10-08 14:38:07

Dep. 2020 NUECREACION

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 207

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTES

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

①

☒ Patente de Invención.

☐ Patente de Modelo de Utilidad.

☒ Capítulo I

☐ Capítulo II

②

SOLICITANTE (71)

Nombre: SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED

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

Domicilio: Tokyo, JAPON

Lugar de Constitución: JAPON

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: MARGARITA CASTELLANOS A.

Dirección: CALLE 94A No. 7A-09

Teléfono: 7560770 Fax: 7550158

E-mail: info@castellanosyco.com

IDENTIFICACIÓN

C.C.



NIT



C.E.



Otro



Cual

Número

39'779.654

TPA

70.819

④

INVENTOR (ES) (72)

YOSHIHIKO NOKURA

2-10-4-448, Sonehigashino-cho
Toyonaka-shi, Osaka 5610802
Japón

MARKUS JACHMANN

5-2-7-2601, Ekiminamidoori
Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo 6520897
JAPON

HIROSHI IKEGAMI

2-2-3-303, Midorigaoka
Ikeda-shi, Osaka 5630026
JAPON

⑤

PCT (86)

Solicitud Internacional No.

PCT/JP2008/057376

Fecha

09/04/2008

Publicación Internacional No.

WO 2008/126933 A3

Fecha

23/10/2008

⑥

Título (54)

PROCESO PARA PRODUCIR COMPUESTOS PESTICIDAS DE BENZAMIDAS

⑦

Clasificación Internacional (51)

C07D 401/04, A01N 43/56

⑧

Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒

NO ☐

JP

11/04/2007

2007-103614

⑨

Comprobantes de pago Nos.

09-75,530 y 09-75,534

Fecha

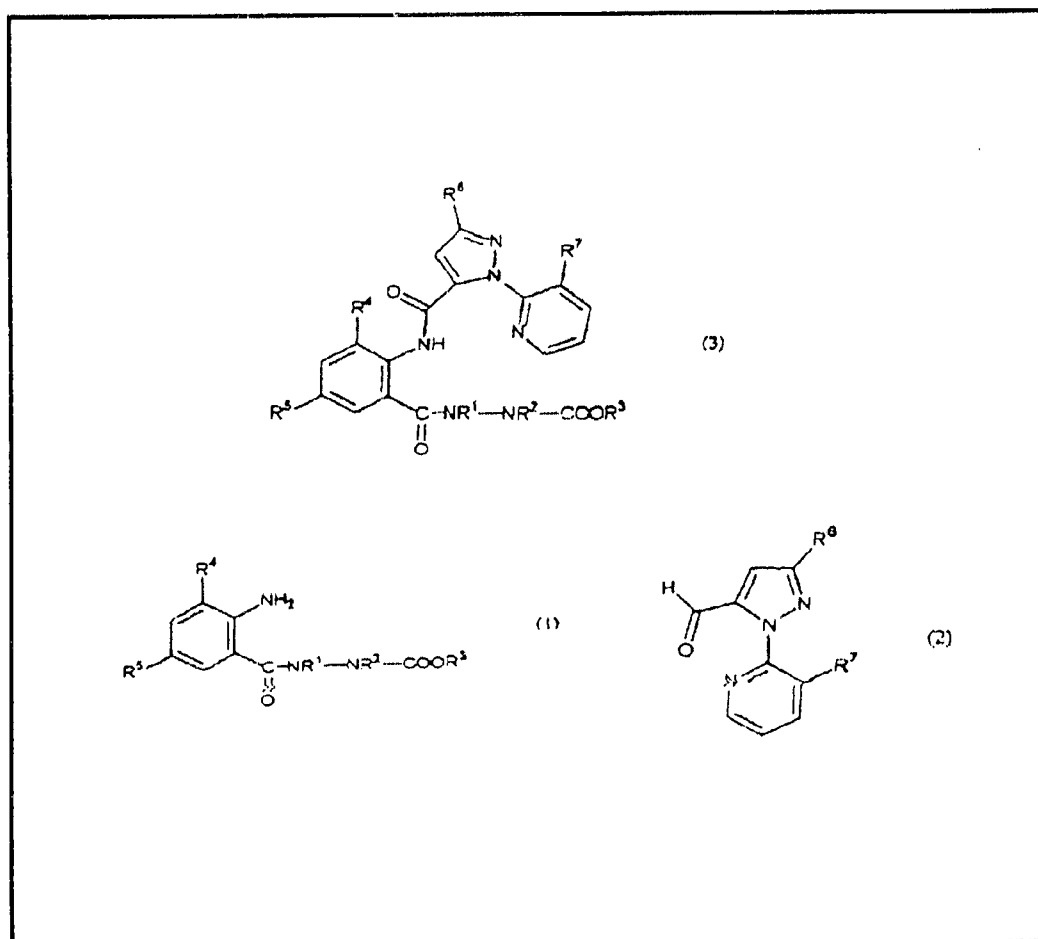
Octubre 7 de 2009

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

10 Anexos

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

11 FIGURA CARACTERISTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO

FIRMA:

Margarita Castellanos

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

- 8 OCT. 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-111587- -00000-0000

Fecha: 2009-10-08 14:38:07 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 207

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 75,530
FECHA : OCTUBRE 7 DE 2009

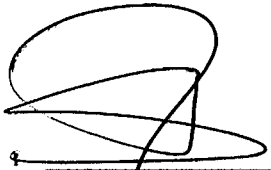
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105831961	07/10/2009	3,834,000.00

***** CONCEPTO *****

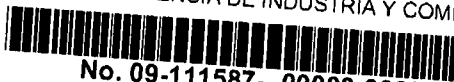
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL :	\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-111587- -00000-0000

Fecha: 2009-10-08 14:38:07 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 207

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 09 - 75,534
FECHA : OCTUBRE 7 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
ALVARO CASTELLANOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	105831961	07/10/2009	3,834,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS
			TOTAL :
			\$ 100,000.00

SON: CIENTO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

5

ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
A B O G A D O S
Calle 94 A No. 7 A-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, Tokio 104-8260 - JAPÓN** debidamente legalizado por Apostilla, bajo el No. **1152** 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: **“PROCESO PARA PRODUCIR COMPUESTOS DE AMIDA”**

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: 7560770


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: 7560770

Bogotá, D.C.
XCA/MCA/P1823





El anterior memorial fué presentado personalmente por

Ximeno Castellanos Abandano
quien se identificó con la C. de C. No. 39.773.330
de Usaquén

Tarjeta Profesional No. 58.238-65 de l. g.

Bogotá, D.C. 6 OCT. 2009

El Notario Veintiseis

Gustavo Samper Rodríguez

[Handwritten signature]

El anterior memorial fué presentado personalmente por

Margarita Castellanos Abandano
quien se identificó con la C. de C. No. 39.779.654
de Usaquén

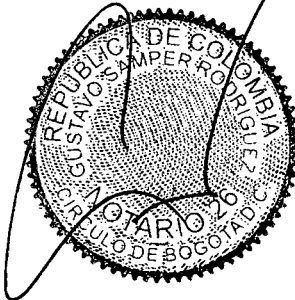
Tarjeta Profesional No. 70.819-65 de l. g.

Bogotá, D.C. 6 OCT. 2009

El Notario Veintiseis

Gustavo Samper Rodríguez

[Handwritten signature]



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:

- a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; registro de marcas de fabrica, de servicio, colectivas o defensivas y de denominaciones de origen, depósito de nombres y enseñas comerciales; su renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos;
- b) Para la obtención de registros sanitarios;
- c) Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad, medidas cautelares y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso - administrativos que promovamos o se nos promuevan.

Pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados sustituir éste mandato, transigir, desistir, recibir, cancelar, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extrajudiciales.

Dado y firmado hoy 9 de Marzo de 2005

en Osaka - JAPON

por

SUMITOMO CHEMICAL
COMPANY, LIMITED

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

(Se requiere legalización consular o mediante apostilla)

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 for MARGARITA CASTELLANOS** a. attorneys residing at Carrera 9 No. 93-09, Bogotá-Colombia, to

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

- a) 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;
- b) For the obtainment of Sanitary registrations;
- c) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, criminal and administrative suits related to those rights; actions and suits instituted by us or against us;

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)

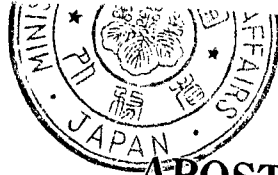
ALVARO CASTELLANOS M. & CIA.
ABOGADOS
Carrera 9 No. 93-09 - P.O. Box 9309
Tels.: (571) 610 74 20 / 60 / 80 - Fax (57) 610 74 21

Esta copia coincide con el original que tuve a la vista

- 5 OCT 2009

ALIRIO VIRVIESCAS CALVETE
NOTARIO CUARENTA Y UNO (EN PROP.)

OSAKA LEGAL AFFAIRS BUREAU
NOTARY
HIRANO-MACHI, 2-CHOME
CHUO-KU, OSAKA JAPAN



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



公証人

公証人

公証人

登簿平成17年第252号



嘱託人 住友化学株式会社

代表取締役 河内 哲 は、代理人

稲本暢子を通じ当公証人の面前で、別紙編綴
の証書にある上記嘱託人の署名は同嘱託人が
したものであることを自認する旨陳述した。

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

よってこれを認証する。_____

平成17年3月25日 _____

公証人石田昌司役場において。_____

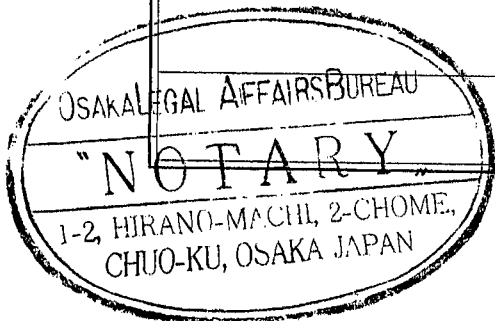
大阪市中心区平野町2丁目1番2号（沢の鶴ビル内）

大阪法務局所属

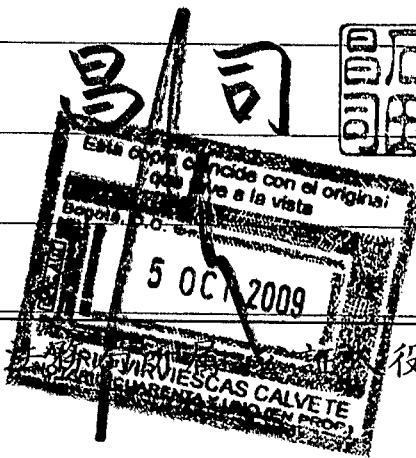
公証人

石田昌司

公証人
石田昌司



大阪法務局所属 役場





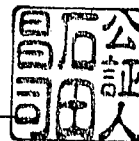
NOTARIAL ATTESTATION

REGISTER NUMBER: 252 / 2005

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

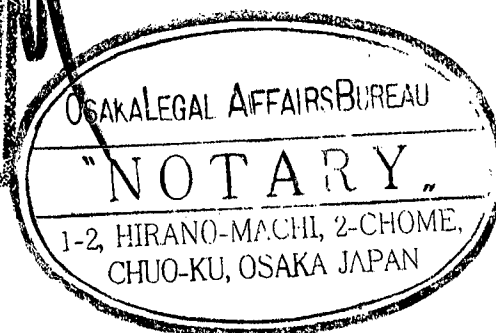
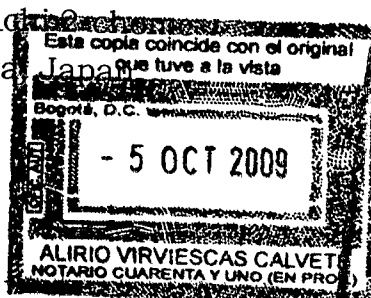
At the Office of Shoji ISHIDA, Osaka, Japan
on the 25th day of March, 2005

Shoji Ishida



Shoji ISHIDA
Notary attached to
The Osaka Legal Affairs Bureau

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



総第 965 号

証 明

大阪法務局所属公証人 石田 昌 司

平成 17年 3 月 25 日付

平成 17年 登簿 第 252 号

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

平成 17年 3月 29日
平成 年 月 日

大阪法務局長 梅 津 和 宏



CERTIFICATE

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

Date 05. 3. 29

Director of the Osaka Legal Affairs Bureau



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

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

(Anexos a un documento de Poder de Sumitomo Chemical Co.Ltd.)

Registro No. 252/2005

La presente es para certificar que Nobuko INAMOTO, agente de Satoshi KAWACHI, ha manifestado en mi presencia que dicho Satoshi KAWACHI reconoció el mismo haber firmado el documento de Poder adjunto en cumplimiento de la autoridad conferida a él como Director representante de SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED, una sociedad constituida y existente bajo las leyes del Japón y con domicilio principal de negocios en 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokio 10 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 BERNAL
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RES. 02755/68 Y 01144/97 - MINJUSTICIA
REP. DE COLOMBIA

1-2, Hirano- machi, 2-Chome,

Chuo-ku, Osaka, Japón

(Sello) Oficina de Asuntos Legales de Osaka

NOTARIO

1-2, Hirano-Machi, 2-chom

Chuo-ku, Osaka, Japón



CERTIFICADO

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

Fecha: 05.3.29

Director de la Oficina de Asuntos Legales de Osaka

APOSTILLA

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

1. País: JAPON

Este documento público

2. ha sido firmado por Shoji ISHIDA

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

4. lleva el sello de Shoji ISHIDA, Notario Público

Certificado

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

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 Duque de Bernal

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



(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
23 October 2008 (23.10.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/126933 A3

(51) International Patent Classification:

C07D 401/04 (2006.01) A01N 43/56 (2006.01)
C07C 243/38 (2006.01)303, Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka, 5630026 (JP). JACH-
MANN, Markus [DE/JP]; 5-2-7-2601, Ekiminamidoori,
Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo, 6520897 (JP).

(21) International Application Number:

PCT/JP2008/057376

(74) Agents: TANAKA, Mitsuo et al.; AOYAMA & PART-
NERS, IMP Building, 3-7, Shiromi 1-chome, Chuo-ku, Os-
aka-shi, Osaka, 5400001 (JP).

(22) International Filing Date: 9 April 2008 (09.04.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

2007-103614 11 April 2007 (11.04.2007) JP

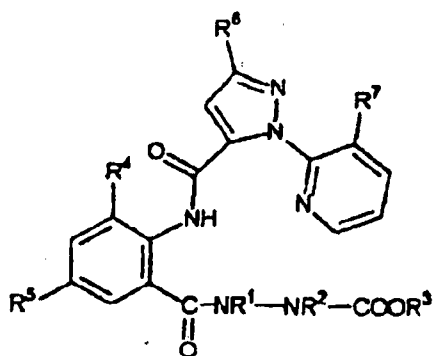
(71) Applicant (for all designated States except US): SUM-
ITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED [JP/JP];
27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, 1048260 (JP).(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(72) Inventors; and

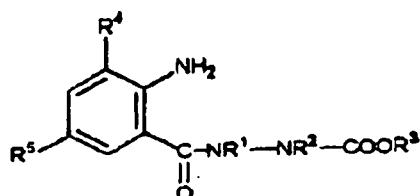
(75) Inventors/Applicants (for US only): NOKURA, Yoshi-
hiko [JP/JP]; 8-7-20-210, Hon-machi, Toyonaka-shi, Os-
aka, 5600021 (JP). IKEGAMI, Hiroshi [JP/JP]; 2-2-3-(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

[Continued on next page]

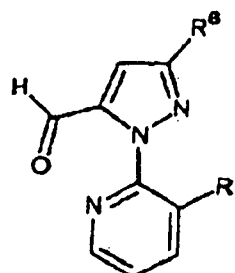
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PESTICIDAL BENZAMIDE COMPOUNDS



(3)



(1)



(2)

(57) Abstract: There is provided a process for producing an amide compound having an excellent harmful arthropod-controlling activity and represented by the formula (3) (via intermediaries (1)+(2): wherein R¹, R² and R³ independently represent a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom etc., R⁴, R⁵, R⁶ and R⁷ independently represent a halogen atom etc.

WO 2008/126933 A3

European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(88) **Date of publication of the international search report:**

31 December 2008

Published:

— *with international search report*

DESCRIPTION

PROCESS FOR PRODUCING AMIDE COMPOUND

5 Technical Field

The present invention relates to a novel process for producing an amide compound, intermediated compounds thereof, and the like.

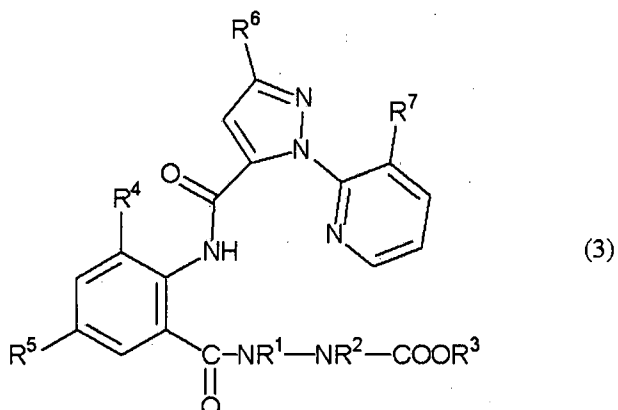
10 Background Art

To date, many compounds for controlling harmful arthropods have been developed and come into practical use. WO 01/70671 and WO 03/015518 disclose certain amide compounds having an arthropod-controlling activity.

15

Disclosure of the Invention

The present inventors studied intensively a process for producing an amide compound having an excellent controlling activity on harmful arthropods represented by
20 the following formula (3):

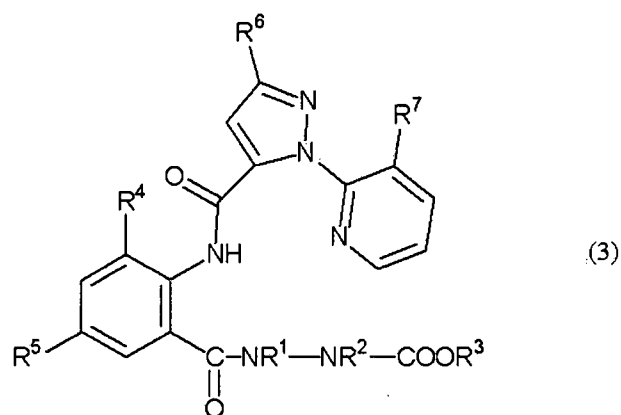


wherein R¹ represents a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R² represents a hydrogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R³ represents a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C3-C6 alkoxyalkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C3-C6 alkenyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a C3-C6 alkynyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R⁴ represents a halogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R⁵ represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R⁶ represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkoxy group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylthio group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6

alkylsulfinyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a C1-C6 alkylsulfonyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R⁷ represents a halogen atom, or a C1-C6 alkyl group

5 optionally substituted with at least one halogen atom and, as a result, completed the present invention. The present invention provides:

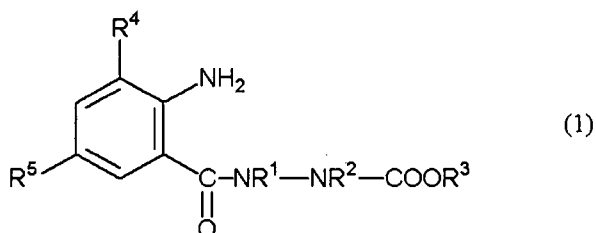
[1] a process for producing an amide compound represented by the formula (3):



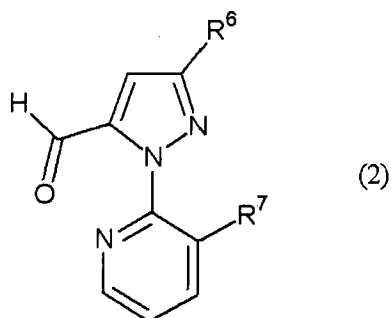
10

wherein R¹ represents a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R² represents a hydrogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R³ represents a
15 C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C3-C6 alkoxyalkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C3-C6 alkenyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a C3-C6 alkynyl group optionally substituted with at
20 least one halogen atom, R⁴ represents a halogen atom, or a

C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R^5 represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R^6 represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkoxy group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylthio group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylsulfinyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a C1-C6 alkylsulfonyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R^7 represents a halogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom (hereinafter referred to as the compound (3)), which comprises reacting an aniline compound represented by the formula (1):



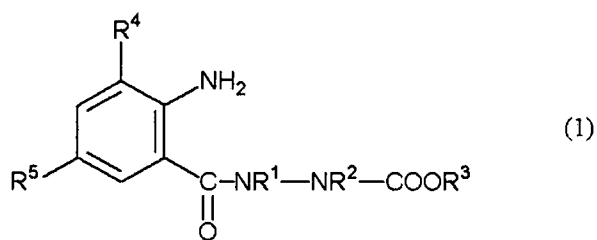
wherein R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 are as defined above (hereinafter referred to as the compound (1)), with an aldehyde compound represented by the formula (2):



wherein R^6 and R^7 are as defined above (hereinafter referred to as the compound (2)), in a solvent in the presence of a quinone compound;

5 [2] the process according to the above [1], wherein the quinone compound is a compound selected from the group consisting of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone, tetrachloro-1,2-benzoquinone, and tetrachloro-1,4-benzoquinone;

10 [3] an aniline compound represented by the formula (1):



wherein R^1 represents a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R^2 represents a hydrogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R^3 represents a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C3-C6 alkoxyalkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C3-C6 alkenyl

15

group optionally substituted with at least one halogen atom,
or a C3-C6 alkynyl group optionally substituted with at
least one halogen atom, R^4 represents a halogen atom, or a
C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one
5 halogen atom, and R^5 represents a hydrogen atom, a halogen
atom, a cyano group, or a C1-C6 alkyl group optionally
substituted with at least one halogen atom;

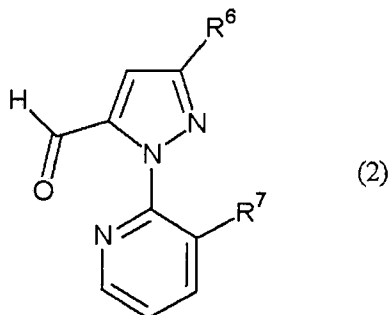
[4] the aniline compound according to the above [3],
wherein R^1 represents a methyl group or an ethyl group, and
10 R^2 represents a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl
group;

[5] the aniline compound according to the above [4],
wherein R^1 and R^2 each represent a methyl group;

[6] the aniline compound according to the above [4],
15 wherein R^1 represents a methyl group and R^2 represents a
hydrogen atom;

[7] the aniline compound according to the above [4],
wherein R^1 represents an ethyl group and R^2 represents a
hydrogen atom;

20 [8] an aldehyde compound represented by the formula (2):



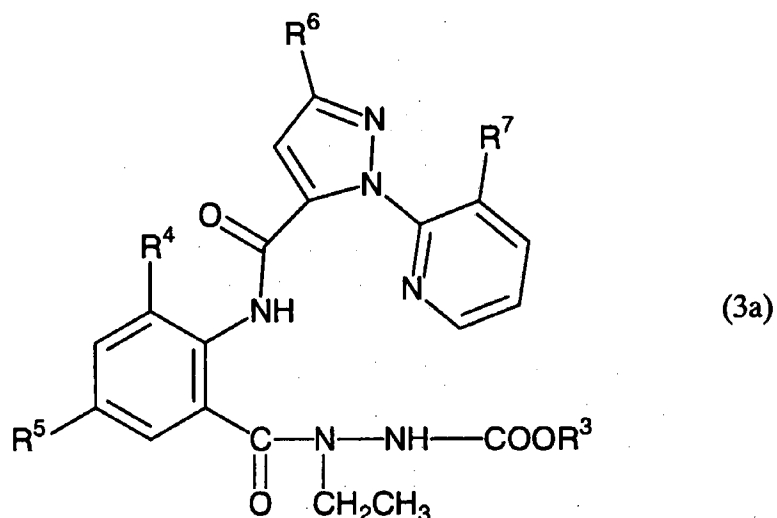
wherein R^6 represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkoxy group optionally substituted with at least one halogen atom, a
5 C1-C6 alkylthio group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylsulfinyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a C1-C6 alkylsulfonyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R^7 represents a halogen atom, or a
10 C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom;

[9] the aldehyde compound according to the above [8], wherein R^6 represents a halogen atom or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom;

15 [10] the aldehyde compound according to the above [9], wherein R^6 represents a halogen atom or a trifluoromethyl group;

[11] the aldehyde compound according to the above [10], wherein R^6 represents a chlorine atom or a trifluoromethyl
20 group, and R^7 represents a chlorine atom;

[12] an amide compound represented by the formula (3a):



wherein R^3 represents a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C3-C6 alkoxyalkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C3-C6 alkenyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a C3-C6 alkynyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R^4 represents a halogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R^5 represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R^6 represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkoxy group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylthio group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylsulfinyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a

C1-C6 alkylsulfonyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R⁷ represents a halogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom;

5 [13] the amide compound according to the above [12], wherein R³ represents a methyl group, R⁴ represents a chlorine atom, a bromine atom or a methyl group, R⁵ represents a chlorine atom, a bromine atom or a cyano group, R⁶ represents a chlorine atom, a bromine atom or a
10 trifluoromethyl group, and R⁷ represents a chlorine atom;

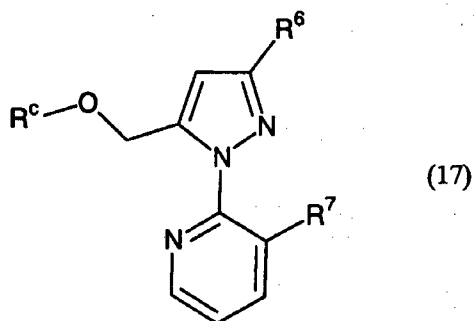
[14] a pesticidal composition comprising the amide compound according to the above [12] or [13] as an active ingredient;

[15] use of the amide compound according to the above [12]
15 or [13] as an active ingredient for a pesticidal composition;

[16] a method of controlling a harmful arthropod which comprises applying the amide compound according to the above [12] or [13] directly to the harmful arthropod, or to
20 a place where the harmful arthropod inhabits;

[17] use of the amide compound according to the above [12] or [13] for manufacturing a pesticidal composition;

[18] a compound represented by the formula (17):



wherein R^6 represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkoxy group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylthio group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylsulfinyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a C1-C6 alkylsulfonyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R^7 represents a halogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R^c represents a C1-C4 alkyl group;

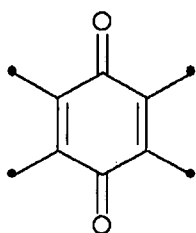
[19] the compound according to the above [18], wherein R^6 represents a halogen atom or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom; and the like.

According to the process of the present invention, the compound (3) having an excellent controlling activity on harmful arthropods can be produced.

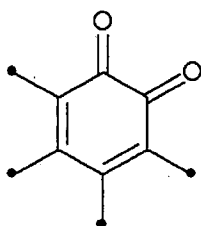
Best Mode for Carrying Out the Invention

In the process of the present invention, usually 0.5 to 2 mol of the compound (2) is used per 1 mol of the compound (1). The used amounts of the compound (1) and the compound (2) may be varied depending on the reaction situation.

The reaction of the compound (1) with the compound (2) is performed in the presence of a quinone compound. The quinone compound as used herein refers to a compound obtained by replacing two of CH atomic groups in an aromatic compound with CO atomic groups, and then moving double bonds so as to form quinoid structure. Quinone compounds are roughly classified into p-quinone compounds and o-quinone compounds on the basis of quinoid structure, and p-quinone compounds and o-quinone compounds have the following basic structure (a) and (b) respectively.



(a)



(b)

Examples of the quinone compound include p-quinone compounds such as 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ), tetrachloro-1,4-benzoquinone (p-chloranil) and the like, and o-quinone compounds such as tetrachloro-1,2-benzoquinone (o-chloranil) and the like. In the process of the present invention, p-chloranil or o-chloranil is

preferably used.

The amount of the quinone compound used in the reaction is preferably 1 to 2 mol per 1 mol of the compound (2), and the used amount may be varied depending on the reaction situation. Alternatively, the reaction can be performed using less than 1 mol, that is, a catalytic amount of the quinone compound and not less than 1 mol of a co-oxidizing agent per 1 mol of the compound (2). In the case of using a catalytic amount of the quinone compound, examples of the co-oxidizing agent which can be used include oxygen, hydrogen peroxide, alkyl hydroperoxide, percarboxylic acid, sodium hypochlorite and the like.

The reaction is performed in a solvent. Examples of the solvent which can be used include ether solvents such as 1,4-dioxane, diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like; halogenated hydrocarbon solvents such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like; hydrocarbon solvents such as hexane, heptane, toluene, benzene, xylene and the like; nitrile solvents such as acetonitrile and the like; amide solvents such as N,N-dimethylformamide and the like; nitrogen-containing cyclic compound solvents such as N-methylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone and the like; aprotic solvents, for example, sulfoxide solvents such as dimethyl sulfoxide;

carboxylic acid solvents such as acetic acid and the like;
ketone solvents such as acetone, isobutyl methyl ketone and
the like; ester solvents such as ethyl acetate and the
like; alcohol solvents such as 2-propanol, tert-butyl
5 alcohol and the like; and water. Two or more of the above-
mentioned solvents may be used as a mixture, and the
reaction may be performed in a single-phase system or a
two-phase system.

10 The temperature of the reaction is usually in a range
of 0 to 150°C, and the reaction time is usually in a range
of instant to 72 hours.

In the reaction, an acid may be present as necessary.
Examples of the acid which can be used include mineral
acids such as hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid,
15 phosphoric acid, perchloric acid and the like; carboxylic
acids such as acetic acid, benzoic acid and the like;
sulfonic acids such as methanesulfonic acid,
benzenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid and the like;
boron compounds such as boron trifluoride and the like;
20 aluminum compounds such as aluminum(III) chloride,
aluminum(III) isopropoxide and the like; titanium compounds
such as titanium(IV) tetrachloride, titanium(IV)
isopropoxide and the like; zinc compounds such as zinc(II)
chloride; iron compounds such as iron(III) chloride and the
25 like.

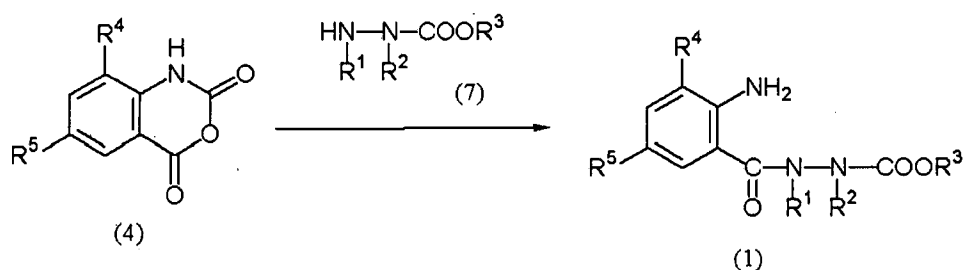
In the case of using an acid in the reaction, the amount of the acid used is usually 0.001 to 1 mol per 1 mol of the compound (2), and the used amount may be varied depending on the reaction situation.

5 After completion of the reaction, the reaction mixture is poured into water and then extracted with an organic solvent, or the reaction mixture is poured into water and formed precipitates are collected by filtration, thereby the compound (3) can be isolated. The isolated compound
10 (3) can be further purified by recrystallization, chromatography or the like.

Then, a process for producing the compound (1) and the compound (2) used in the process of the present invention
15 will be explained.

The compound (1) can be produced according to Scheme (1).

Scheme (1)



20 wherein, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 and R^5 are as defined above.

[Compound (4) $\rightarrow$ Compound (1)]

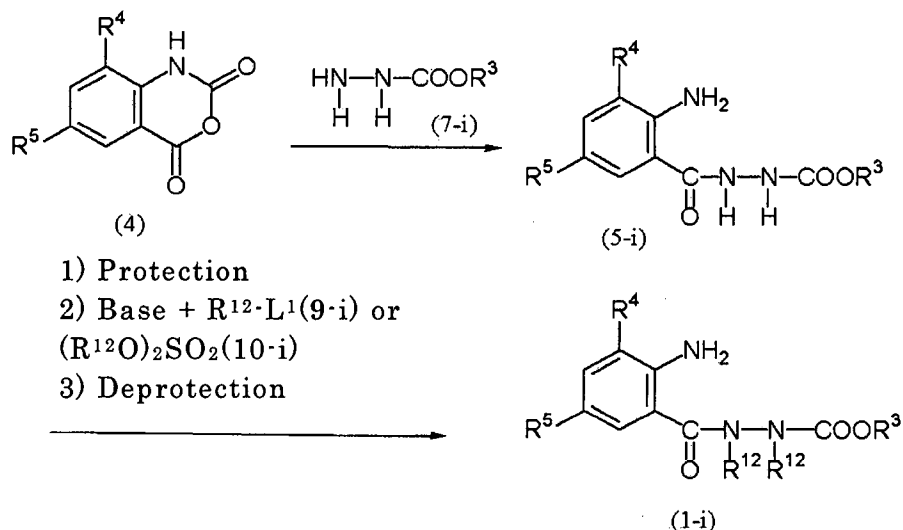
The amount of the compound (7) used is usually 1 mol

per 1 mol of compound (4).

The reaction is usually performed in the presence of a solvent. Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, aprotic polar solvents such as N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, dimethyl sulfoxide and the like, alcohols such as methanol, ethanol, isopropyl alcohol and the like, and a mixture thereof.

Among the compounds (1), a compound represented by the formula (1-i) can be produced according to Scheme (2).

Scheme (2)



wherein, R^{12} represents a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, L^1 represents a leaving group (e.g. a halogen atom, a methanesulfonyloxy group or a p-toluenesulfonyloxy group), and R^3 , R^4 and R^5 are as defined above.

[Compound (4) $\rightarrow$ Compound (5-i)]

The amount of the compound (7-i) used is usually 1 mol per 1 mol of the compound (4).

The reaction is usually performed in a solvent.

10 Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, 15 benzene, xylene and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, aprotic polar solvents such as N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, dimethyl sulfoxide and the like, alcohols such as methanol, ethanol, isopropyl alcohol and the like, 20 and a mixture thereof.

[Compound (5-i) $\rightarrow$ Compound (1-i)]

1) Protection

The amino group ($-NH_2$) on the benzene ring of the compound (5-i) can be protected with a suitable protecting 25 group (e.g. N-benzylidene group, N-(1-methyl)ethylidene

group) described in Greene's Protective Groups in Organic Synthesis (WILEY) etc., if necessary.

2) Base + $R^{12}-L^1$ (9-i) or $(R^{12}O)_2SO_2$ (10-i)

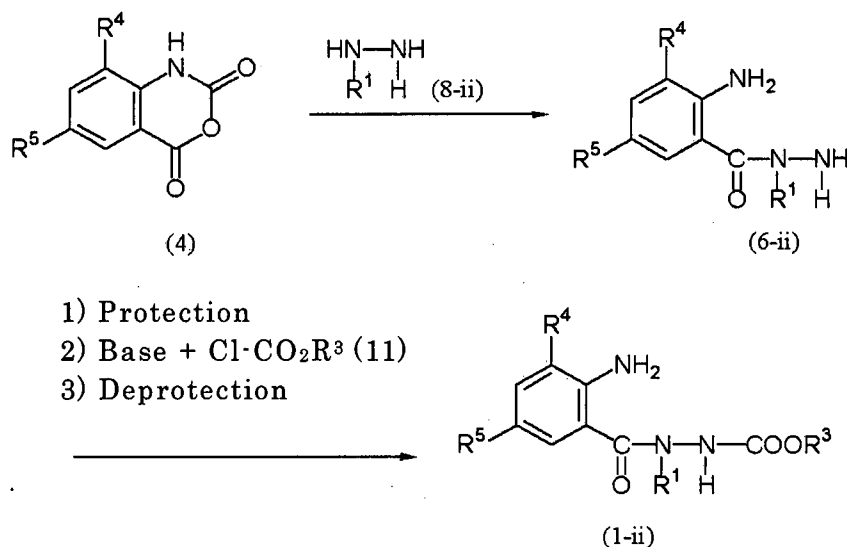
The amount of the compound (9-i) or the compound (10-i) used is usually 2 mol per 1 mol of the compound (5-i) or a derivative thereof in which the amino group is protected. Examples of a base used in the reaction include metal carbonates such as potassium carbonate, sodium carbonate and the like, metal hydroxides such as lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide and the like, and metal hydrides such as sodium hydride and the like.

3) Deprotection

The compound (1-i) in which the amino group is protected can be deprotected under known conditions.

Among the compounds (1), a compound represented by the formula (1-ii) can be produced according to Scheme (3).

Scheme (3)



wherein R^1 , R^3 , R^4 and R^5 are as defined above.

[Compound (4) $\rightarrow$ Compound (6-ii)]

5 The amount of the compound (8-ii) used is usually 1 mol per 1 mol of the compound (4).

The reaction is usually performed in a solvent.

Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, aprotic polar solvents such as N,N-

10 dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, dimethyl sulfoxide and the like, alcohols such as methanol, ethanol, isopropyl alcohol and the like, and a mixture thereof.

15

[Compound (6-ii) → Compound (1-ii)]

1) Protection

The amino group ($-NH_2$) on the benzene ring of the compound (6-ii) can be protected with a suitable protecting group (e.g. N-benzylidene group, N-(1-methyl)ethylidene group) described in Greene's Protective Groups in Organic Synthesis (WILEY) etc., if necessary.

2) Base + $Cl-CO_2R^3$ (11)

The amount of the compound (11) used is usually 1 mol per 1 mol of the compound (6-ii) or a derivative thereof in which the amino group is protected. Examples of a base used in the reaction include metal carbonates such as sodium carbonate, potassium carbonate, cesium carbonate and the like, metal hydroxides such as lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide and the like, and metal hydrides such as sodium hydride and the like.

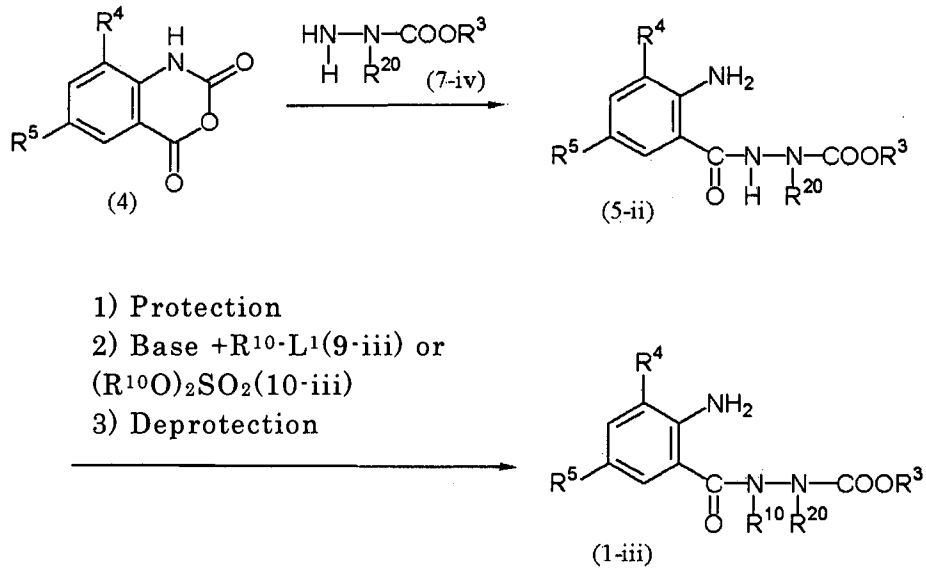
3) Deprotection

The compound (1-ii) in which the amino group is protected can be deprotected under known conditions.

20

Among the compounds (1), a compound represented by the formula (1-iii) can be produced according to Scheme (4).

Scheme (4)



wherein, R^{10} and R^{20} represent a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R^3 , R^4 , R^5 and L^1 are as defined above.

[Compound (4) $\rightarrow$ Compound (5-ii)]

The amount of the compound (7-iv) used is usually 1 mol per 1 mol of the compound (4).

The reaction is usually performed in a solvent.

Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, aprotic polar solvents such as N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-

imidazolidinone, dimethyl sulfoxide and the like, alcohols such as methanol, ethanol, isopropyl alcohol and the like, and a mixture thereof.

[Compound (5-ii) $\rightarrow$ Compound (1-iii)]

5 1) Protection

The amino group ($-\text{NH}_2$) on the benzene ring of the compound (5-ii) can be protected with a suitable protecting group (e.g. N-benzylidene group, N-(1-methyl)ethylidene group) described in Greene's Protective Groups in Organic
10 Synthesis (WILEY) etc., if necessary.

2) Base + $\text{R}^{10}\text{-L}^1$ (9-iii) or $(\text{R}^{10}\text{O})_2\text{SO}_2$ (10-iii)

The amount of the compound (9-iii) or the compound (10-iii) used is usually 1 mol per 1 mol of the compound (5-ii) or a derivative thereof in which the amino group is
15 protected. Examples of a base used in the reaction include metal carbonates such as sodium carbonate, potassium carbonate, cesium carbonate and the like, metal hydroxides such as lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide and the like, and metal hydrides such as sodium
20 hydride and the like.

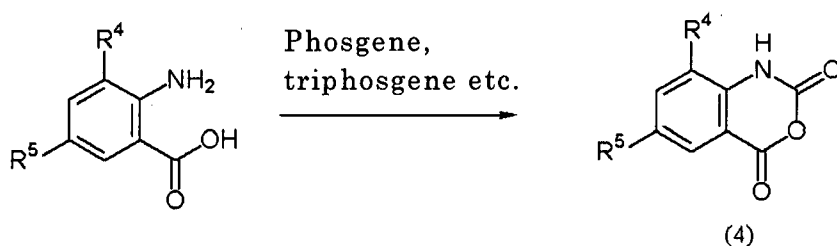
3) Deprotection

The compound (1-iii) in which the amino group is protected can be deprotected under known conditions.

25 The compound (4) is a known compound, or can be

produced according to the following Scheme (5).

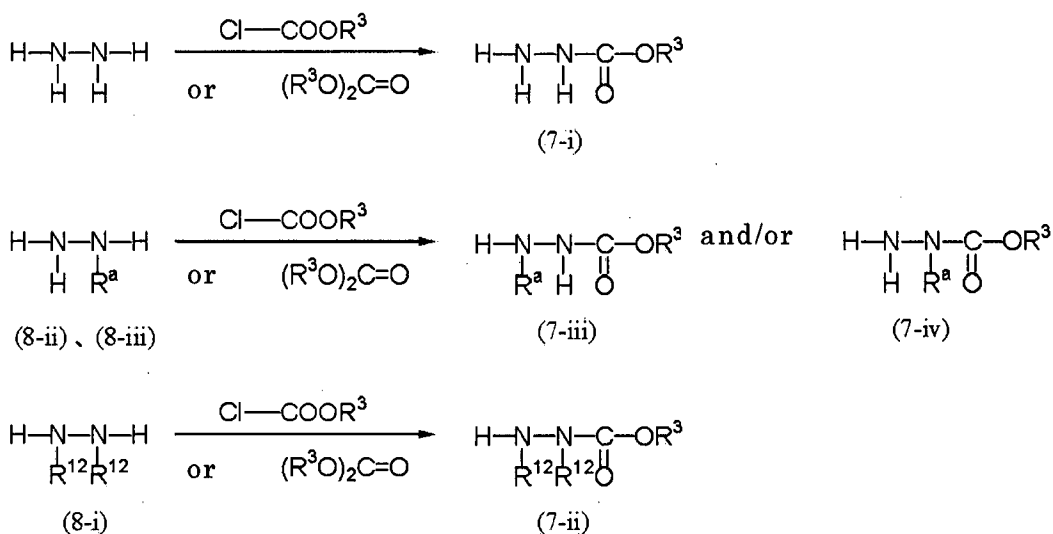
Scheme (5)



wherein R^4 and R^5 are as defined above.

- 5 The compounds (7-i), (7-ii), (7-iii) and (7-iv) are known compounds, or can be produced according to the following Scheme (6).

Scheme (6)



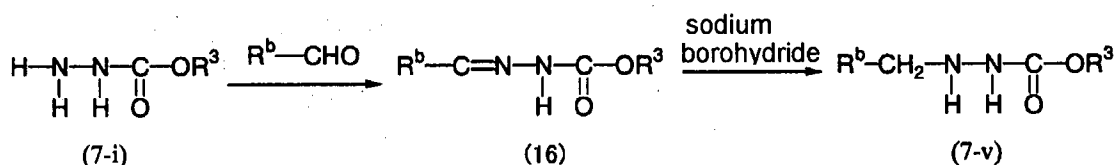
- 10 wherein, R^8 represents a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R^3 and R^{12} are as defined above.

- The compounds (8-i), (8-ii) and (8-iii) are known compounds, or can be produced from known compounds according to known methods (see, for example, Organic
- 15

Functional Group Preparations, 2nd edition, Vol.1, chapter 14, p.434-465, Stanley R.Sandler, Wolf Karo.).

Among the compounds (7), a compound represented by the formula (7-v) can be produced according to Scheme (7).

5 Scheme (7)



wherein R^b represents a C1-C5 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R^3 is as defined above.

10 [Compound (7-i) $\rightarrow$ Compound (16)]

The amount of R^b-CHO used is usually 1 to 2 mol per 1 mol of the compound (7-i).

The reaction is usually performed in a solvent.

Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, aprotic polar solvents such as N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, dimethyl sulfoxide and the like, alcohols such as methanol, ethanol, isopropyl alcohol and the like,

and a mixture thereof.

[Compound (16) $\rightarrow$ Compound (7-v)]

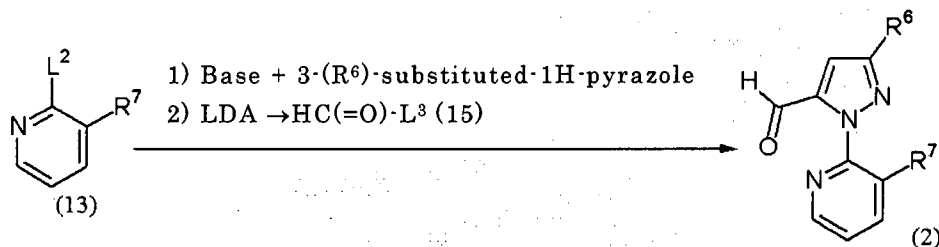
The amount of sodium borohydride used is usually 0.25 to 2 mol per 1 mol of the compound (16).

5 The reaction is usually performed in a solvent.

Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane,
 10 chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, aprotic polar solvents such as N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, dimethyl sulfoxide and the like, alcohols
 15 such as methanol, ethanol, isopropyl alcohol and the like, and a mixture thereof.

The compound (2) can be produced according to a method, for example, shown in the following Scheme (8).

20 Scheme (8)



wherein, L² represents a leaving group (e.g. halogen atom,

methylsulfonyl group etc.), L^3 represents a leaving group (e.g. methoxy group, ethoxy group, N,N-dimethylamino group, 1-imidazolyl group etc.), and R^6 and R^7 are as defined above.

5 [Compound (13) $\rightarrow$ Compound (2)]

1) Base + 3-(R^6)-substituted-1H-pyrazole

The amount of the 3-(R^6)-substituted-1H-pyrazole used is usually 1 mol per 1 mol of the compound (13). Examples of a base used in the reaction include metal carbonates
10 such as sodium carbonate, potassium carbonate, cesium carbonate and the like, metal hydroxides such as lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide and the like, and metal hydrides such as sodium hydride and the like.

15 The reaction is usually performed in a solvent. Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, aprotic polar solvents such as N,N-dimethylformamide, N-
20 methylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, dimethyl sulfoxide and the like, and a mixture thereof.

2) LDA, then $HC(=O)-L^3$ (15)

The amount of LDA (lithium diisopropylamide) used is usually 1 mol and the amount of the compound (15) used is
25 usually 1 mol, per 1 mol of 2-[3-(R^6)-substituted-1H-

pyrazol-1-yl]-3-(R⁷)-substituted pyridine.

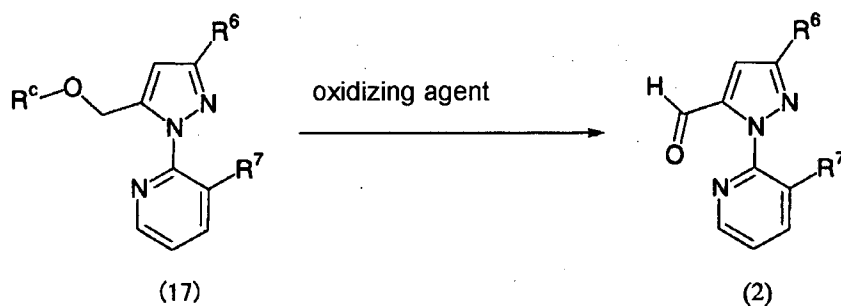
The reaction is usually performed in a solvent.

Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, and a mixture thereof.

The compound (13) is a known compound, or can be produced from a known compound according to a known method.

The compound (2) can also be produced according to a method, for example, shown in the following Scheme (9).

Scheme (9)



wherein R^c represents a C1-C4 alkyl group, and R⁶ and R⁷ are as defined above.

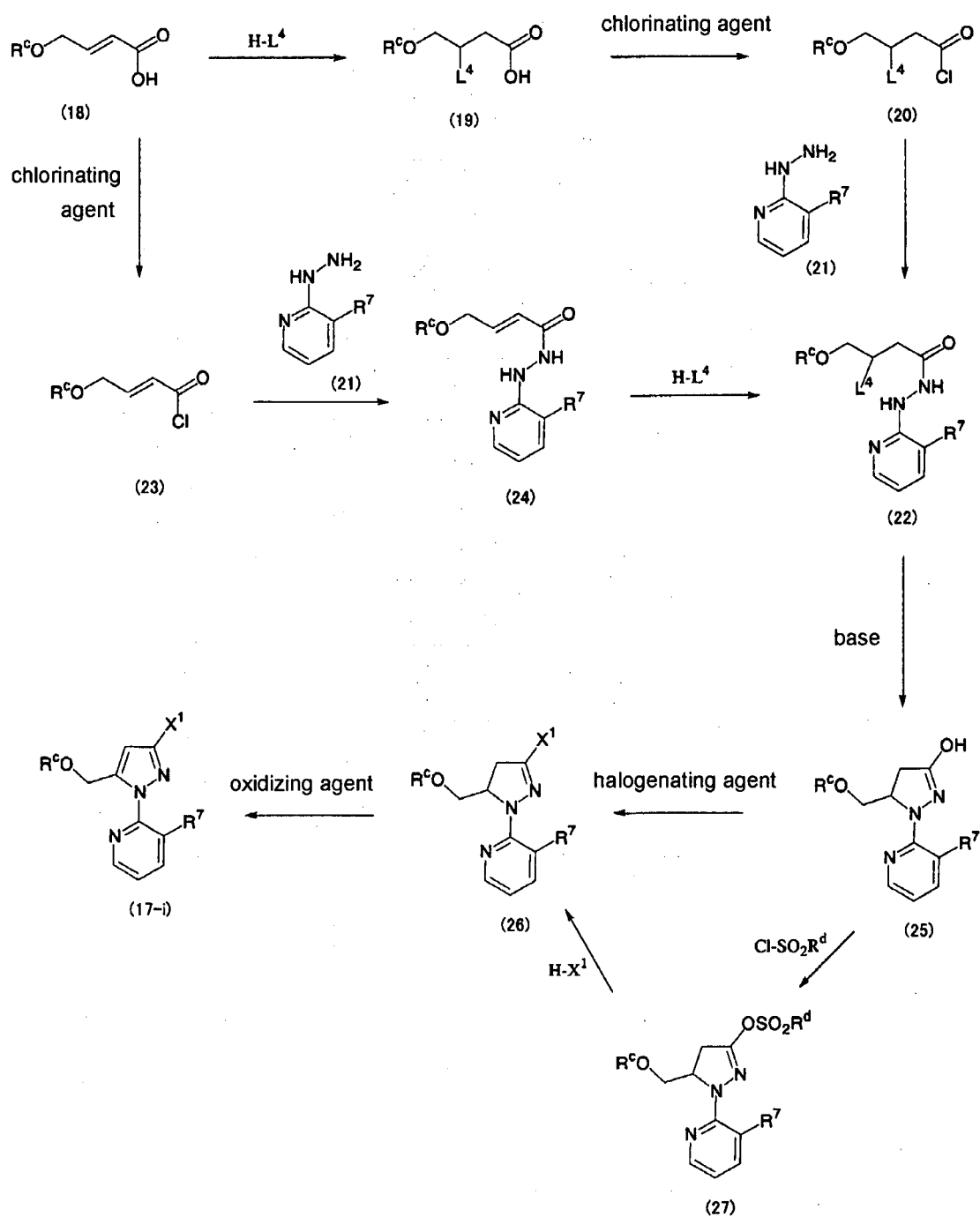
Examples of an oxidizing agent used in the reaction include persulfates such as sodium persulfate, potassium persulfate, ammonium persulfate and the like. The amount of the oxidizing agent used is usually 1 to 2 mol per 1 mol of the compound (17).

The reaction is usually performed in a solvent. Examples of the solvent include nitriles such as

acetonitrile and the like, water and a mixture thereof.

Among the compounds (17), a compound represented by
the formula (17-i) can be produced, for example, according
5 to Scheme (10).

Scheme (10)



wherein R^d represents a methyl group, a phenyl group or a p-tolyl group, L^4 represents a chlorine atom or a bromine atom, X^1 represents a halogen atom, and R^c and R^7 are as defined above.

[Compound (18) $\rightarrow$ Compound (19)]

Examples of H-L⁴ include hydrogen chloride and hydrogen bromide.

The reaction is usually performed in a solvent. Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, and a mixture thereof.

10 [Compound (19) → Compound (20)]

Examples of a chlorinating agent used in the reaction include oxalyl dichloride, thionyl chloride and the like. The amount of the chlorinating agent used is usually 1 to 10 mol per 1 mol of the compound (19).

15 The reaction is performed under a solventless condition or in a solvent. Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, and a mixture thereof.

20 [Compound (20) → Compound (22)]

The reaction is usually performed in a solvent. 25 Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane,

diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, aprotic polar solvents such as N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, dimethyl sulfoxide and the like, and a mixture thereof.

10 The amount of the compound (21) used in the reaction is usually 1 mol per 1 mol of the compound (20).

 The reaction is performed in the presence of a base, as necessary. Example of the base include nitrogen-containing heterocyclic compounds such as pyridine, picoline, 2,6-lutidine 1,8-diazabicyclo[5.4.0]7-undecene (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]5-nonene (DBN) and the like, tertiary amines such as triethylamine, N,N-diisopropylethylamine and the like, and the like. The amount of the base used is usually 1 mol or more per 1 mol of the compound (20).

[Compound (18) → Compound (23)]

 Examples of a chlorinating agent used in the reaction include oxalyl dichloride, thionyl chloride and the like. The amount of the chlorinating agent used is usually 1 to 10 mol per 1 mol of the compound (18).

The reaction is performed under a solventless condition or in a solvent. Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, and a mixture thereof.

[Compound (23) → Compound (24)]

10 The reaction is usually performed in a solvent. Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, 15 chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, aprotic polar solvents such as N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, dimethyl sulfoxide and the like, and a 20 mixture thereof.

The amount of the compound (21) used in the reaction is usually 1 mol per 1 mol of the compound (23).

The reaction is performed in the presence of a base, as necessary. Example of the base include nitrogen- 25 containing heterocyclic compounds such as pyridine,

picoline, 2,6-lutidine 1,8-diazabicyclo[5.4.0]7-undecene (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]5-nonene (DBN) and the like, tertiary amines such as triethylamine, N,N-diisopropylethylamine and the like, and the like. The amount of the base used is usually 1 mol or more per 1 mol of the compound (23).

[Compound (24) → Compound (22)]

Examples of $H-L^4$ include hydrogen chloride and hydrogen bromide.

10 The reaction is usually performed in a solvent. Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, 15 chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, and a mixture thereof.

[Compound (22) → Compound (25)]

The reaction is performed in the presence of a base. Examples of the base used in the reaction include metal 20 carbonates such as sodium carbonate, potassium carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, calcium carbonate, cesium carbonate and the like. The amount of the base used is usually 1 mol or more per 1 mol of the compound (22).

25 The reaction is usually performed in a solvent.

Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, aprotic polar solvents such as N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, dimethyl sulfoxide and the like, and a mixture thereof.

[Compound (25) → Compound (26)]

Examples of a halogenating agent used in the reaction include oxalyl dichloride, thionyl chloride, phosphorus oxychloride, phosphorus pentachloride, thionyl bromide, phosphorus oxybromide, phosphorus pentabromide and the like. The amount of the halogenating agent used is usually 1 to 10 mol per 1 mol of the compound (25).

The reaction is performed under a solventless condition or in a solvent. Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, and a mixture thereof.

[Compound (25) → Compound (27)]

Examples of $\text{Cl-SO}_2\text{R}^d$ include methanesulfonyl chloride, benzenesulfonyl chloride, p-toluenesulfonyl chloride and the like. The amount of $\text{Cl-SO}_2\text{R}^d$ used is usually 1 mol per
5 1 mol of the compound (25).

The reaction is usually performed in a solvent.

Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane,
10 dibromomethane, chloroform, bromoform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, nitriles such as acetonitrile and the like, aprotic polar solvents such as N,N-dimethylformamide, N-methylpyrrolidone,
15 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, dimethyl sulfoxide and the like, and a mixture thereof.

The reaction is performed in the presence of a base, as necessary. Example of the base include nitrogen-containing heterocyclic compounds such as pyridine,
20 picoline, 2,6-lutidine 1,8-diazabicyclo[5.4.0]7-undecene (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]5-nonene (DBN) and the like, tertiary amines such as triethylamine, N,N-diisopropylethylamine and the like, and the like. The amount of the base used is usually 1 mol or more per 1 mol
25 of the compound (25).

[Compound (27) → Compound (26)]

Examples of $H-X^2$ include hydrogen chloride and hydrogen bromide.

The reaction is usually performed in a solvent.

5 Examples of the solvent include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, methyl tert-butyl ether and the like, halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, dibromomethane, chloroform, bromoform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like,
10 hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, carboxylic acids such as acetic acid and the like, and a mixture thereof.

[Compound (26) → Compound (17-i)]

15 Examples of an oxidizing agent used in the reaction include persulfates such as sodium persulfate, potassium persulfate, ammonium persulfate and the like, quinone compounds such as 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ), tetrachloro-1,4-benzoquinone (p-chloranil), tetrabromo-1,4-benzoquinone (p-bromanil), tetrachloro-1,2-
20 benzoquinone (o-chloranil), tetrabromo-1,2-benzoquinone (o-bromanil) and the like, halogens such as chlorine, bromine and the like, air, and the like.

In the case of using a persulfate as the oxidizing agent, the amount of the oxidizing agent is usually 1 to 2
25 mol per 1 mol of the compound (26), and the reaction is

usually performed in a solvent and examples thereof include nitriles such as acetonitrile and the like; water; and a mixture thereof.

In the case of using a quinone compound as the
5 oxidizing agent, the amount of the oxidizing agent is usually 1 to 2 mol per 1 mol of the compound (26). The reaction is usually performed in a solvent and examples of thereof include ethers such as 1,4-dioxane, diethyl ether, tetrahydrofuran, methyl tert-butyl ether and the like;
10 halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, chloroform, bromoform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like; hydrocarbons such as hexane, heptane, toluene, benzene, xylene and the like; nitriles such as acetonitrile and the like; amides
15 such as N,N-dimethylformamide and the like; nitrogen-containing heterocyclic compounds such as N-methylpyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, and the like; aprotic polar solvents, for example, sulfoxide solvents such as dimethyl sulfoxide and the like;
20 carboxylic acids such as acetic acid and the like; ketones such as acetone, isobutyl methyl ketone and the like; esters such as ethyl acetate and the like; alcohols such as 2-propanol, tert-butyl alcohol and the like, and water. Two or more of the above-mentioned solvents may be used as
25 a mixture, and the reaction may be performed in a single-

phase system or a two-phase system.

In the case of using a halogen atom as the oxidizing agent, the reaction is performed in the presence of a solvent and a base as necessary. The amount of the

5 oxidizing agent is usually 1 mol to an excess amount per 1 mol of the compound (26). Examples of the solvent usually used in the reaction include halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, dibromomethane, chloroform, bromoform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and
10 the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, and a mixture thereof. Examples of the base include metal carbonates such as sodium carbonate, potassium carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, calcium carbonate, cesium carbonate and
15 the like. The amount of the base used is usually 1 mol or more per 1 mol of the compound (26).

In the case of using air as the oxidizing agent, the reaction is performed in the presence of a solvent and a catalyst as necessary. Examples of the solvent usually
20 used in the reaction include halogenated hydrocarbons such as dichloromethane, dibromomethane, chloroform, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene and the like, hydrocarbons such as toluene, benzene, xylene and the like, and a mixture thereof. Examples of the catalyst
25 include metal halides such as iron(III) chloride, iron(III)

bromide and the like. The amount of the catalyst used is usually 0.001 to 1 mol per 1 mol of the compound (26).

The compound (1), the compound (2) and their
5 intermediate compounds described above can be isolated and purified by a conventional method such as liquid separation, filtration, recrystallization, column chromatography, high performance column chromatography (HPLC), medium pressure preparative HPLC, desalting resin column chromatography,
10 re-precipitation, distillation or the like.

Then, each substituent represented by R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 and R^7 in the compound (1), the compound (2) and the compound (3) will be explained.

15 Examples of the "halogen atom" include a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom and an iodine atom.

Examples of the "C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom" include a methyl group, a trifluoromethyl group, a trichloromethyl
20 group, a chloromethyl group, a dichloromethyl group, a fluoromethyl group, a difluoromethyl group, an ethyl group, a pentafluoroethyl group, a 2,2,2-trifluoroethyl group, a 2,2,2-trichloroethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a heptafluoroisopropyl group, a butyl group, an
25 isobutyl group, a sec-butyl group, a tert-butyl group, a

pentyl group and a hexyl group.

Examples of the "C3-C6 alkoxyalkyl group optionally substituted with at least one halogen atom" include a 2-methoxyethyl group, a 2-ethoxyethyl group and a 2-

5 isopropoxyethyl group.

Examples of the "C2-C6 alkenyl group optionally substituted with at least one halogen atom" include a 2-propenyl group, a 3-chloro-2-propenyl group, a 2-chloro-2-propenyl group, a 3,3-dichloro-2-propenyl group, a 2-

10 butenyl group, a 3-butenyl group, a 2-methyl-2-propenyl group, a 3-methyl-2-butenyl group, a 2-pentenyl group and a 2-hexenyl group.

Examples of the "C3-C6 alkynyl group optionally substituted with at least one halogen atom" include a 2-propynyl group, a 3-chloro-2-propynyl group, a 3-bromo-2-propynyl group, a 2-butynyl group and a 3-butynyl group.

15

Examples of the "C1-C6 alkoxy group optionally substituted with at least one halogen atom" include a methoxy group, an ethoxy group, a 2,2,2-trifluoroethoxy group, a propoxy group, an isopropoxy group, a butoxy group, an isobutyloxy group, a sec-butoxy group and a tert-butoxy group.

20

Examples of the "C1-C6 alkylthio group optionally substituted with at least one halogen atom" include a methylthio group, a trifluoromethylthio group, an ethylthio

25

group, a propylthio group, an isopropylthio group, a butylthio group, an isobutylthio group, a sec-butylthio group, a tert-butylthio group, a pentylthio group and a hexylthio group.

5 Example of the "C1-C6 alkylsulfinyl group optionally substituted with at least one halogen atom" include a methylsulfinyl group, a trifluoromethylsulfinyl group, an ethylsulfinyl group, a propylsulfinyl group, an isopropylsulfinyl group, a butylsulfinyl group, an
10 isobutylsulfinyl group, a sec-butylsulfinyl group, a tert-butylsulfinyl group, a pentylsulfinyl group and a hexylsulfinyl group.

 Examples of the "C1-C6 alkylsulfonyl group optionally substituted with at least one halogen atom" include a
15 methylsulfonyl group, a trifluoromethylsulfonyl group, an ethylsulfonyl group, a propylsulfonyl group, an isopropylsulfonyl group, a butylsulfonyl group, an isobutylsulfonyl group, a sec-butylsulfonyl group, a tert-butylsulfonyl group, a pentylsulfonyl group and a
20 hexylsulfonyl group.

 Examples of the compound (1) include the following aspects:

 a compound represented by the formula (1) wherein R^2 is a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least
25 one halogen atom;

a compound represented by the formula (1) wherein R^2 is a hydrogen atom;

5 a compound represented by the formula (1) wherein R^1 is a methyl group or an ethyl group and R^2 is a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group;

a compound represented by the formula (1) wherein R^1 and R^2 are methyl groups;

a compound represented by the formula (1) wherein R^1 is a methyl group and R^2 is a hydrogen atom;

10 a compound represented by the formula (1) wherein R^1 is an ethyl group and R^2 is a hydrogen atom;

a compound represented by the formula (1) wherein R^3 is a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom;

15 a compound represented by the formula (1) wherein R^3 is a methyl group or an ethyl group;

a compound represented by the formula (1) wherein R^4 is a halogen atom or a methyl group;

20 a compound represented by the formula (1) wherein R^5 is a halogen atom or a cyano group;

a compound represented by the formula (1) wherein R^4 is a halogen atom or a methyl group and R^5 is a halogen atom or a cyano group;

25 a compound represented by the formula (1) wherein R^1 is a methyl group or an ethyl group, R^2 is a hydrogen atom,

a methyl group or an ethyl group, R^3 is a methyl group or an ethyl group, R^4 is a halogen atom or a methyl group, and R^5 is a halogen atom or a cyano group;

5 a compound represented by the formula (1) wherein R^1 , R^2 and R^3 are methyl groups, R^4 is a chlorine atom, a bromine atom or a methyl group, and R^5 is a chlorine atom, a bromine atom or a cyano group;

10 a compound represented by the formula (1) wherein R^1 is a methyl group, R^2 is a hydrogen atom, R^3 is a methyl group, R^4 is a chlorine atom, a bromine atom or a methyl group, and R^5 is a chlorine atom, a bromine atom or a cyano group; and

15 a compound represented by the formula (1) wherein R^1 is an ethyl group, R^2 is a hydrogen atom, R^3 is a methyl group, R^4 is a chlorine atom, a bromine atom or a methyl group, and R^5 is a chlorine atom, a bromine atom or a cyano group.

Examples of the compound (2) include the following aspects:

20 a compound represented by the formula (2) wherein R^6 is a halogen atom or a C1-C6alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom;

a compound represented by the formula (2) wherein R^6 is a halogen atom or a trifluoromethyl group;

25 a compound represented by the formula (2) wherein R^7

is a halogen atom;

a compound represented by the formula (2) wherein R^6 is a halogen atom or a trifluoromethyl group and R^7 is a halogen atom; and

- 5 a compound represented by the formula (2) wherein R^6 is a chlorine atom, a bromine atom or a trifluoromethyl group and R^7 is a chlorine atom.

Examples of the compound (3) include the following aspects:

- 10 a compound represented by the formula (3) wherein R^2 is a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom;

a compound represented by the formula (3) wherein R^2 is a hydrogen atom;

- 15 a compound represented by the formula (3) wherein R^1 is a methyl group or an ethyl group and R^2 is a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group;

a compound represented by the formula (3) wherein R^1 and R^2 are methyl groups;

- 20 a compound represented by the formula (3) wherein R^1 is a methyl group and R^2 is a hydrogen atom;

a compound represented by the formula (3) wherein R^1 is an ethyl group and R^2 is a hydrogen atom;

- 25 a compound represented by the formula (3) wherein R^3 is a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least

one halogen atom;

a compound represented by the formula (3) wherein R^3 is a methyl group or an ethyl group;

5 a compound represented by the formula (3) wherein R^4 is a halogen atom or a methyl group;

a compound represented by the formula (3) wherein R^5 is a halogen atom or a cyano group;

10 a compound represented by the formula (3) wherein R^4 is a halogen atom or a methyl group and R^5 is a halogen atom or a cyano group;

a compound represented by the formula (3) wherein R^6 is a halogen atom or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom;

15 a compound represented by the formula (3) wherein R^6 is a halogen atom or a trifluoromethyl group;

a compound represented by the formula (3) wherein R^7 is a halogen atom;

20 a compound represented by the formula (3) wherein R^6 is a halogen atom or a trifluoromethyl group and R^7 is a halogen atom;

25 a compound represented by the formula (3) wherein R^1 is a methyl group or an ethyl group, R^2 is a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, R^3 is a methyl group or an ethyl group, R^4 is a halogen atom or a methyl group, R^5 is a halogen atom or a cyano group, R^6 is a halogen atom or

a trifluoromethyl group, and R^7 is a halogen atom;

a compound represented by the formula (3) wherein R^1 , R^2 and R^3 are methyl groups, R^4 is a chlorine atom, a bromine atom or a methyl group, R^5 is a chlorine atom, a bromine atom or a cyano group, R^6 is a chlorine atom, a bromine atom or a trifluoromethyl group, and R^7 is a chlorine atom;

a compound represented by the formula (3) wherein R^1 is a methyl group, R^2 is a hydrogen atom, R^3 is a methyl group, R^4 is a chlorine atom, a bromine atom or a methyl group, R^5 is a chlorine atom, a bromine atom or a cyano group, R^6 is a chlorine atom, a bromine atom or a trifluoromethyl group, and R^7 is a chlorine atom; and

a compound represented by the formula (3) wherein R^1 is an ethyl group, R^2 is a hydrogen atom, R^3 is a methyl group, R^4 is a chlorine atom, a bromine atom or a methyl group, R^5 is a chlorine atom, a bromine atom or a cyano group, R^6 is a chlorine atom, a bromine atom or a trifluoromethyl group, and R^7 is a chlorine atom.

Examples of the compound (17) include the following aspects:

a compound represented by the formula (17) wherein R^6 is a halogen atom or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom;

a compound represented by the formula (17) wherein R^6

is a halogen atom or a trifluoromethyl group;

a compound represented by the formula (17) wherein R⁷ is a halogen atom;

a compound represented by the formula (17) wherein R⁶ is a halogen atom or a trifluoromethyl group, and R⁷ is a halogen atom; and

a compound represented by the formula (17) wherein R⁶ is a chlorine atom, a bromine atom or a trifluoromethyl group, and R⁷ is a chlorine atom.

10

The compound (3) produced by the process of the present invention has an excellent controlling activity on harmful arthropods. Examples of harmful arthropods that can be controlled by the compound (3) include arthropods as mentioned below.

15

Hemiptera:

Planthoppers (Delphacidae) such as small brown planthopper (*Laodelphax striatellus*), brown rice planthopper (*Nilaparvata lugens*), and white-backed rice planthopper (*Sogatella furcifera*); leafhoppers (Deltoccephalidae) such as green rice leafhopper (*Nephotettix cincticeps*), green rice leafhopper (*Nephotettix virescens*), and tea green leafhopper (*Empoasca onukii*); aphids (Aphididae) such as cotton aphid (*Aphis gossypii*), green peach aphid (*Myzus persicae*), cabbage

20

25

aphid (*Brevicoryne brassicae*), spiraea aphid (*Aphis spiraeicola*), potato aphid (*Macrosiphum euphorbiae*),
 foxglove aphid (*Aulacorthum solani*), oat bird-cherry aphid
 (*Rhopalosiphum padi*), tropical citrus aphid (*Toxoptera*
 5 *citricidus*), and mealy plum aphid (*Hyalopterus pruni*);
 stink bugs (Pentatomidae) such as green stink bug (*Nezara antennata*), bean bug (*Riptortus clavetus*), rice bug
 (*Leptocorisa chinensis*), white spotted spined bug
 (*Eysarcoris parvus*), and stink bug (*Halyomorpha mista*);
 10 whiteflies (Aleyrodidae) such as greenhouse whitefly
 (*Trialeurodes vaporariorum*), sweetpotato whitefly (*Bemisia tabaci*), silver leaf whitefly (*Bemisia argentifolii*),
 citrus whitefly (*Dialeurodes citri*), and citrus spiny white
 fly (*Aleurocanthus spiniferus*); scales (Coccidae) such as
 15 California red scale (*Aonidiella aurantii*), San Jose scale
 (*Comstockaspis perniciosa*), citrus north scale (*Unaspis citri*), red wax scale (*Ceroplastes rubens*), cottonycushion
 scale (*Icerya purchasi*), Japanese mealybug (*Planococcus kraunhiae*), Cosmstock mealybug (*Pseudococcus longispinis*),
 20 and white peach scale (*Pseudaulacaspis pentagona*); lace
 bugs (Tingidae); psyllids (Psyllidae); etc.

Lepidoptera:

Pyralid moths (Pyralidae) such as rice stem borer
 (*Chilo suppressalis*), yellow rice borer (*Tryporyza*
 25 *incertulas*), rice leafroller (*Cnaphalocrocis medinalis*),

cotton leafroller (*Notarcha derogata*), Indian meal moth (*Plodia interpunctella*), oriental corn borer (*Ostrinia furnacalis*), cabbage webworm (*Hellula undalis*), and bluegrass webworm (*Pediasia teterrellus*); owlet moths

5 (Noctuidae) such as common cutworm (*Spodoptera litura*), beet armyworm (*Spodoptera exigua*), armyworm (*Pseudaletia separata*), cabbage armyworm (*Mamestra brassicae*), black cutworm (*Agrotis ipsilon*), beet semi-looper (*Plusia nigrisigna*), *Thoricoplusia* spp., *Heliothis* spp., and

10 *Helicoverpa* spp.; whites and sulfer butterflies (Pieridae) such as common white (*Pieris rapae*); tortricid moths (Tortricidae) such as *Adoxophyes* spp., oriental fruit moth (*Grapholita molesta*), soybean pod borer (*Leguminivora glycinivorella*), azuki bean podworm (*Matsumuraeses*

15 *azukivora*), summer fruit tortrix (*Adoxophyes orana fasciata*), smaller tea tortrix (*Adoxophyes* sp.), oriental tea tortrix (*Homona magnanima*), apple tortrix (*Archips fuscocupreanus*), and codling moth (*Cydia pomonella*); leafblotch miners (Gracillariidae) such as tea leafroller

20 (*Caloptilia theivora*), and apple leafminer (*Phyllonorycter ringoneella*); Carposinidae such as peach fruit moth (*Carposina niponensis*); lyonetiid moths (Lyonetiidae) such as *Lyonetia* spp.; tussock moths (Lymantriidae) such as *Lymantria* spp., and *Euproctis* spp.; yponomeutid moths

25 (Yponomeutidae) such as diamondback (*Plutella xylostella*);

gelechiid moths (Gelechiidae) such as pink bollworm (*Pectinophora gossypiella*), and potato tubeworm (*Phthorimaea operculella*); tiger moths and allies (Arctiidae) such as fall webworm (*Hyphantria cunea*); tineid moths (Tineidae) such as casemaking clothes moth (*Tinea translucens*), and webbing clothes moth (*Tineola bisselliella*); etc.

Thysanoptera:

Thrips (Thripidae) such as yellow citrus thrips (*Frankliniella occidentalis*), *Thrips parvi*, yellow tea thrips (*Scirtothrips dorsalis*), onion thrip (*Thrips tabaci*), flower thrips (*Frankliniella intonsa*), etc.

Diptera:

Housefly (*Musca domestica*), common mosquito (*Culex popiens pallens*), horsefly (*Tabanus trigonus*), onion maggot (*Hylemya antiqua*), seedcorn maggot (*Hylemya platura*), *Anopheles sinensis*, rice leafminer (*Agromyza oryzae*), rice leafminer (*Hydrellia griseola*), rice stem maggot (*Chlorops oryzae*), melon fly (*Dacus cucurbitae*), *Ceratitis capitata*, legume leafminer (*Liriomyza trifolii*), tomato leafminer (*Liriomyza sativae*), garden pea leafminer (*Chromatomyia horticola*), etc.

Coleoptera:

Twenty-eight-spotted ladybird (*Epilachna vigintioctopunctata*), cucurbit leaf beetle (*Aulacophora*

femoralis), striped flea beetle (*Phyllotreta striolata*),
 rice leaf beetle (*Oulema oryzae*), rice curculio
 (*Echinocnemus squameus*), rice water weevil (*Lissorhoptrus*
oryzophilus), *Anthonomus grandis*, azuki bean weevil

- 5 (*Callosobruchus chinensis*), *Sphenophorus venatus*, Japanese
 beetle (*Popillia japonica*), cupreous chafer (*Anomala*
cuprea), corn root worms (*Diabrotica* spp.), Colorado beetle
 (*Leptinotarsa decemlineata*), click beetles (*Agriotes* spp.),
 cigarette beetle (*Lasioderma serricorne*), varied carper
 10 beetle (*Anthrenus verbasci*), red flour beetle (*Tribolium*
castaneum), powder post beetle (*Lyctus brunneus*), white-
 spotted longicorn beetle (*Anoplophora malasiaca*), pine
 shoot beetle (*Tomicus piniperda*), etc.

Orthoptera:

- 15 Asiatic locust (*Locusta migratoria*), African mole
 cricket (*Gryllotalpa africana*), rice grasshopper (*Oxya*
yezoensis), rice grasshopper (*Oxya japonica*), etc.

Hymenoptera:

- Cabbage sawfly (*Athalia rosae*), leaf-cutting ant
 20 (*Acromyrmex* spp.), fire ant (*Solenopsis* spp.), etc.

Blattodea:

- German cockroach (*Blattella germanica*), smokybrown
 cockroach (*Periplaneta fuliginosa*), American cockroach
 (*Periplaneta americana*), *Periplaneta brunnea*, oriental
 25 cockroach (*Blatta orientalis*), etc.

Acarina:

Spider mites (Tetranychidae) such as two-spotted spider mite (*Tetranychus urticae*), Kanzawa spider mite (*Tetranychus kanzawai*), citrus red mite (*Panonychus citri*),
5 European red mite (*Panonychus ulmi*), and *Oligonychus* spp.; eriophyid mites (Eriophyidae) such as pink citrus rust mite (*Aculops pelekassi*), pink citrus rust mite (*Phyllocoptruta citri*), tomato rust mite (*Aculops lycopersici*), purple tea mite (*Calacarus carinatus*), pink tea rust mite (*Acaphylla theavagran*), and *Eriophyes chibaensis*; tarsonemid mites (Tarsonemidae) such as broad mite (*Polyphagotarsonemus latus*); false spider mites (Tenuipalpidae) such as *Brevipalpus phoenicis*; Tuckerellidae; ticks (Ixodidae) such as *Haemaphysalis longicornis*, *Haemaphysalis flava*,
10 *Dermacentor taiwanicus*, *Ixodes ovatus*, *Ixodes persulcatus*, *Boophilus microplus*, and *Rhipicephalus sanguineus*; acarid mites (Acaridae) such as mold mite (*Tyrophagus putrescentiae*), and *Tyrophagus similis*; house dust mites (Pyroglyphidae) such as *Dermatophagoides farinae*, and
15 *Dermatophagoides pteronyssinus*; cheyletide mites (Cheyletidae) such as *Cheyletus eruditus*, *Cheyletus malaccensis*, and *Cheyletus moorei*; parasitoid mites (Dermanyssidae); etc.

When the compound (3) is used for controlling harmful
25 arthropods, although the compound (3) may be used as it is,

a pesticidal composition comprising the compound (3) as an active ingredient is usually used. The pesticidal composition is obtained by mixing the compound (3) with an inert carrier such as a solid carrier, a liquid carrier or
5 a gaseous carrier and further with, if necessary, a surfactant and other pharmaceutical additives to be formulated into a preparation such as an emulsion, an oil preparation, a powder, a granule, a wettable powder, a flowable preparation, a microcapsule, an aerosol, a
10 fumigant, a poison bait, a resin preparation or the like. The pesticidal composition thus obtained usually contains 0.01 to 95% by weight of the compound (3).

Examples of the solid carrier used for formulation include finely-divided powder or granules of clay (e.g.,
15 kaolin clay, diatomaceous earth, bentonite, Fubasami clay, acid clay, etc.), synthetic hydrated silicon oxide, talc, ceramics, other inorganic minerals (e.g., sericite, quartz, sulfur, activated carbon, calcium carbonate, hydrated silica, etc.), chemical fertilizers (e.g., ammonium sulfate,
20 ammonium phosphate, ammonium nitrate, ammonium chloride, urea, etc.) and the like.

Examples of the liquid carrier used for formulation include water, alcohols (methanol, ethanol, isopropyl alcohol, butanol, hexanol, benzyl alcohol, ethylene glycol,
25 propylene glycol, phenoxyethanol etc.), ketones (acetone,

methyl ethyl ketone, cyclohexanone etc.), aromatic hydrocarbons (toluene, xylene, ethylbenzene, dodecylbenzene, phenylxylylethane, methylnaphthalene etc.), aliphatic hydrocarbons (hexane, cyclohexane, kerosene, gas oil etc.),
5 esters (ethyl acetate, butyl acetate, isopropyl myristate, ethyl oleate, diisopropyl adipate, diisobutyl adipate, propylene glycol monomethyl ether acetate etc.), nitriles (acetonitrile, isobutyronitrile etc.), ethers (diisopropyl ether, 1,4-dioxane, ethylene glycol dimethyl ether,
10 diethylene glycol dimethyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, 3-methoxy-3-methyl-1-butanol etc.), acid amides (N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide etc.), halogenated hydrocarbons
15 (dichloromethane, trichloroethane, carbon tetrachloride etc.), sulfoxides (dimethyl sulfoxide etc.), propylene carbonate and vegetable oils (soybean oil, cottonseed oil etc.).

Examples of the gaseous carrier used for formulation
20 include fluorocarbon, butane gas, LPG (liquefied petroleum gas), dimethyl ether and carbon dioxide gas.

Examples of the surfactant include nonionic surfactants such as polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl aryl ether, polyethylene glycol fatty
25 acid ester and the like, and anionic surfactants such as

alkyl sulfonate salt, alkylbenzene sulfonate salt, alkyl sulfate salt and the like.

Examples of other pharmaceutical additives include a binder, a dispersant, a coloring agent and a stabilizer, and specific examples thereof include casein, gelatin, saccharides (starch, gum arabic, cellulose derivatives, alginic acid etc.), lignin derivatives, bentonite, synthetic water-soluble polymers (polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, polyacrylic acid etc.), PAP (isopropyl acid phosphate), BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol), and BHA (a mixture of 2-tert-butyl-4-methoxyphenol and 3-tert-butyl-4-methoxyphenol).

For controlling harmful arthropods, the compound (3) can be used as it is or as a pesticidal composition containing the compound (3) as described above. Usually, a pesticidal composition containing the compound (3) as described above is used for controlling harmful arthropods. A method for controlling harmful arthropods comprises applying the compound (3) or a pesticidal composition containing the compound (3) to harmful arthropods or a place where harmful arthropods inhabit by the same method as that of applying a known pesticide.

Examples of the place where harmful arthropods inhabit include paddy fields, cultivated lands, orchards, non-crop lands, houses and the like.

Examples of the application method include spraying treatment, soil treatment, seed treatment, water culture medium treatment and the like.

The spraying treatment is a treatment method which
5 comprises treating the plant surfaces or harmful arthropods themselves with an active ingredient and thereby can produce a controlling effect on harmful arthropods.

Specific examples of the spraying treatment include
spraying treatment to foliage, spraying treatment to tree
10 trunks and the like.

The soil treatment is a treatment method which
comprises treating soil or an irrigation liquid with an
active ingredient for the purpose of allowing the active
ingredient to permeate and transfer into the interior of
15 the plant body of a crop to be protected from damage such
as ingestion by harmful arthropods through the root part or
the like of the plant, and thereby can protect the crop
from damage by harmful arthropods. Specific examples of
the soil treatment include planting hole treatment
20 (spraying into planting holes, soil mixing after planting
hole treatment), plant foot treatment (plant foot spraying,
soil mixing after plant foot treatment, irrigation at plant
foot, plant foot treatment at a later seeding raising
stage), planting furrow treatment (planting furrow spraying,
25 soil mixing after planting furrow treatment), planting row

treatment (planting row spraying, soil mixing after
planting row treatment, planting row spraying at a growing
stage), planting row treatment at the time of sowing
(planting row spraying at the time of sowing, soil mixing
5 after planting row treatment at the time of sowing),
broadcast treatment (overall soil surface spraying, soil
mixing after broadcast treatment), other soil spraying
treatment (spraying of a granular formulation on leaves at
a growing stage, spraying under a canopy or around a tree
10 stem, spraying on the soil surface, mixing with surface
soil, spraying into seed holes, spraying on the ground
surfaces of furrows, spraying between plants), other
irrigation treatment (soil irrigation, irrigation at a
seedling raising stage, drug solution injection treatment,
15 irrigation of a plant part just above the ground, drug
solution drip irrigation, chemigation), seedling raising
box treatment (spraying into a seedling raising box,
irrigation of a seedling raising box), seedling raising
tray treatment (spraying on a seedling raising tray,
20 irrigation of a seedling raising tray), seedbed treatment
(spraying on a seedbed, irrigation of a seedbed, spraying
on a lowland rice nursery, immersion of seedlings), seedbed
soil incorporation treatment (mixing with seedbed soil,
mixing with seedbed soil before sowing), and other
25 treatment (mixing with culture soil, plowing under, mixing

with surface soil, mixing with soil at the place where raindrops fall from a canopy, treatment at a planting position, spraying of a granule formulation on flower clusters, mixing with a paste fertilizer).

5 The seed treatment is a treating method which comprises applying an active ingredient directly to or around a seed, a seed tuber or a bulb of a crop to be protected from damage such as ingestion by harmful arthropods and thereby can produce a controlling effect on

10 harmful arthropods. Specific examples of the seed treatment include spraying treatment, spray coating treatment, immersion treatment, impregnation treatment, coating treatment, film coating treatment, and pellet coating treatment.

15 The water culture medium treatment is a treating method which comprises treating a water culture medium or the like with an active ingredient for the purpose of allowing the active ingredient to permeate and transfer into the interior of the plant body of a crop to be

20 protected from damage such as ingestion by harmful arthropods through the root part or the like of the plant, and thereby can protect the crop from damage by harmful arthropods. Specific examples of the water culture medium treatment include mixing with a water culture medium,

25 incorporation into a water culture medium, and the like.

When a pesticidal composition comprising the compound (3) is used for controlling harmful arthropods in the field of agriculture, the application amount thereof is usually 1 to 10,000 g of the compound (3) per 10,000 m². When a

5 pesticidal composition comprising the compound (3) is in the form of a preparation such as an emulsion, a wettable powder or a flowable preparation, the composition is usually applied after it is diluted with water so that the active ingredient concentration becomes 0.01 to 10,000 ppm.

10 When a pesticidal composition comprising the compound (3) is in the form of a preparation such as a granule or a powder, the composition is usually applied as it is.

Such a pesticidal composition comprising the compound (3) or a water-dilution thereof may be directly sprayed to
15 harmful arthropods or plants such as crops to be protected from harmful arthropods. Alternatively, soil of a cultivated land may be treated with the composition comprising the compound (3) or a water-dilution thereof in order to control harmful arthropods which inhabit the soil.

20 A pesticidal composition comprising the compound (3) may be in the form of a resin preparation which is processed into a sheet or a string. Such a resin preparation can be applied by winding a crop with a sheet or a string of the resin preparation, putting a string of
25 the resin preparation around a crop so that the crop is

surrounded by the string, or laying a sheet of the resin preparation on the soil surface near the root of a crop.

When a pesticidal composition comprising the compound (3) is used for controlling harmful arthropods living in a house (e.g. fly, mosquito, cockroach), the application amount thereof is usually 0.01 to 1,000 mg of the compound (3) per 1 m² in the case of plain surface treatment, and is usually 0.01 to 500 mg of the compound (3) per 1 m³ in the case of space treatment. When a pesticidal composition

comprising the compound (3) is in the form of a preparation such as an emulsion, a wettable powder or a flowable preparation, the composition is usually applied after it is diluted with water so that the active ingredient concentration becomes 0.1 to 1,000 ppm. When a pesticidal composition comprising the compound (3) is in the form of a preparation such as an oil preparation, an aerosol preparation, a fumigant or a poison bait, the composition is usually applied as it is.

The compound (3) can be used as an insecticide for crop lands such as cultivated lands, paddy fields, lawns and orchards, or non-crop lands. The compound produced by the process of the present invention can control pests in crop lands and the like where plants including crops and the like listed below are cultivated without causing drug damage to the crops, in some cases.

Agricultural crops: corn, rice, wheat, barley, rye, oat, sorghum, cotton, soybean, peanut, sarrazin, sugar beet, rapeseed, sunflower, sugar cane, tobacco etc.;

Vegetables: Solanaceae vegetables (eggplant, tomato,
5 green pepper, hot pepper, potato etc.), Cucurbitaceae
vegetables (cucumber, pumpkin, zucchini, watermelon, melon
etc.), Cruciferae vegetables (Japanese radish, turnip,
horseradish, kohlrabi, Chinese cabbage, cabbage, brown
mustard, broccoli, cauliflower etc.), Compositae vegetables
10 (burdock, garland chrysanthemum, artichoke, lettuce etc.),
Liliaceae vegetables (Welsh onion, onion, garlic, asparagus
etc.), Umbelliferae vegetables (carrot, parsley, celery,
parsnip etc.), Chenopodiaceae vegetables (spinach, Swiss
chard etc.), Labiatae vegetables (Japanese basil, mint,
15 basil etc.), strawberry, sweet potato, yam, aroid etc.;

Flowers and ornamental plants;

Foliage plant;

Fruit trees: pomaceous fruits (apple, common pear,
Japanese pear, Chinese quince, quince etc.), stone fleshy
20 fruits (peach, plum, nectarine, Japanese plum, cherry,
apricot, prune etc.), citrus plants (Satsuma mandarin,
orange, lemon, lime, grapefruit etc.), nuts (chestnut,
walnut, hazel nut, almond, pistachio, cashew nut, macadamia
nut etc.), berry fruits (blueberry, cranberry, blackberry,
25 raspberry etc.), vine, persimmon, olive, loquat, banana,

coffee, date, coconut etc.;

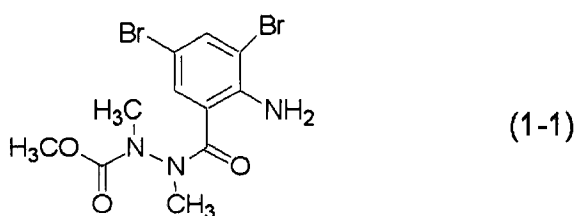
Trees other than fruit trees: tea, mulberry, flowering trees and shrubs, street trees (ash tree, birch, dogwood, eucalyptus, ginkgo, lilac, maple tree, oak, poplar, cercis, Chinese sweet gum, plane tree, zelkova, Japanese arborvitae, fir tree, Japanese hemlock, needle juniper, pine, spruce, yew) etc.

Hereinafter, the present invention will be explained in more detail by reference to Examples, but the present invention is not limited to Examples.

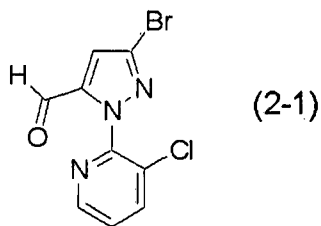
Examples

Example 1

A mixture of 0.33 g of the compound (1-1):



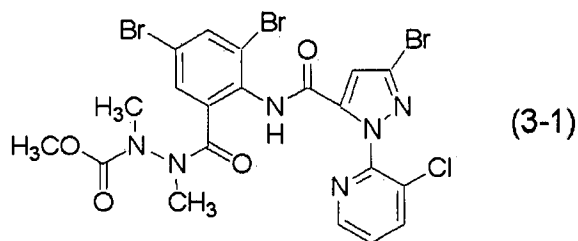
0.24 g of the compound (2-1):



0.25 g of o-chloranil and 2 ml of 1,4-dioxane was stirred

and heated under reflux under a nitrogen atmosphere for 7 hours. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature. After an aqueous solution of sodium hydrogen carbonate was added, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 0.35 g of the compound (3-1).

10 Compound (3-1)



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , TMS) δ (ppm): 2.71 (1.4H, s), 2.83 (1.6H, s), 2.94 (1.5H, s), 3.06 (1.5H, s), 3.35-3.70 (3.0H, m), 7.41 (0.5H, s), 7.45 (0.6H, s), 7.47 (0.6H, s), 7.60-7.64 (1.3H, m), 8.07 (0.5H, d, $J=2\text{Hz}$), 8.13 (0.5H, s), 8.18 (1.0H, d, $J=8\text{Hz}$), 8.50 (1.0H, m), 10.52 (0.5H, s), 10.67 (0.5H, s).

Example 2

A mixture of 0.42 g of the compound (1-1), 0.31 g of the compound (2-1), 0.32 g of p-chloranil, 0.004 g of p-toluenesulfonic acid monohydrate and 3 ml of 1,4-dioxane was stirred and heated under reflux under a nitrogen

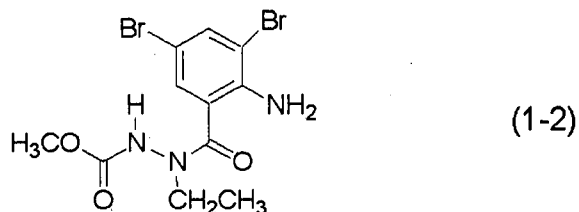
atmosphere for 4 hours. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature. After an aqueous solution of sodium hydrogen carbonate was added, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 0.37 g of the compound (3-1).

Example 3

A mixture of 0.26 g of the compound (1-1), 0.19 g of the compound (2-1), 0.19 g of o-chloranil, 0.017 g of titanium (IV) isopropoxide and 2 ml of 1,4-dioxane was stirred and heated under reflux under a nitrogen atmosphere for 7 hours. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature. After an aqueous solution of sodium hydrogen carbonate was added, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 0.20 g of the compound (3-1).

Example 4

A mixture of 0.65 g of the compound (1-2):



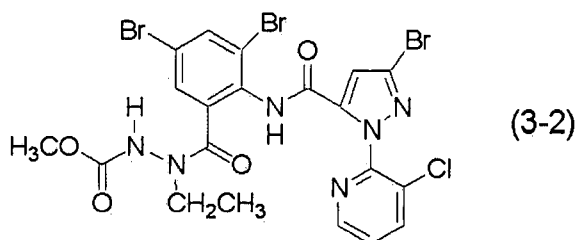
0.47 g of the compound (2-1), 0.48 g of p-chloranil, a catalytic amount of p-toluenesulfonic acid monohydrate and 4 ml of 1,4-dioxane was stirred and heated under reflux

5 under a nitrogen atmosphere for 11 hours. Thereto was added additional 0.20 g of p-chloranil, and the mixture was stirred and heated under reflux for 6 hours. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature. After

10 water was added, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with sequentially a 2N sodium hydroxide aqueous solution, water and a saturated sodium chloride aqueous solution, dried over anhydrous magnesium sulfate, and then concentrated under reduced pressure. The resulting residue was

15 subjected to silica gel column chromatography to obtain 0.55 g of the compound (3-2).

Compound (3-2)

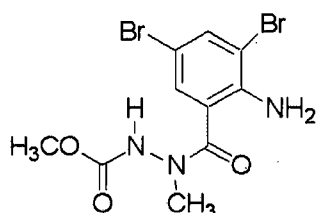


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 0.86 (1.0H, t, $J=7\text{Hz}$), 0.99

(2.0H, t, J=7Hz), 3.10 (1.7H, brs), 3.50 (2.4H, s), 3.64
(0.6H, s), 3.85 (0.3H, brs), 7.36-7.44 (2.0H, m), 7.59-7.65
(1.0H, m), 8.07-8.21 (2.0H, m), 8.49-8.51 (1.0H, m), 9.04
(0.7H, brs), 9.71 (0.3H, brs), 10.30 (0.7H, brs), 10.66
5 (0.3H, brs).

Example 5

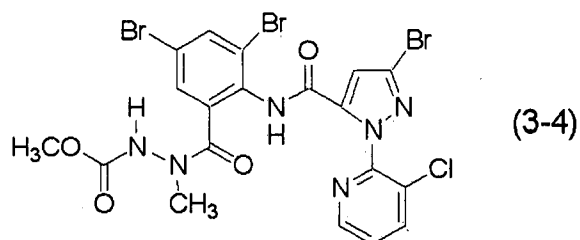
A mixture of 0.096 g of the compound (1-4):



(1-4)

0.072 g of the compound (2-1), 0.075 g of o-chloranil, a
10 catalytic amount of p-toluenesulfonic acid monohydrate, a
catalytic amount of copper iodide and 1 ml of 1,4-dioxane
was stirred and heated under reflux under a nitrogen
atmosphere for 3.5 hours. The reaction mixture was allowed
to cool to room temperature. After a 1N aqueous solution
15 of sodium hydroxide was added, the reaction mixture was
extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed
with water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and
concentrated under reduced pressure. The resulting residue
was subjected to silica gel column chromatography to obtain
20 0.078 g of the compound (3-4).

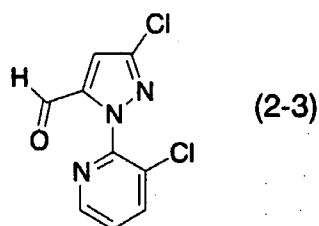
Compound (3-4)



$^1\text{H-NMR}$ (100°C , DMSO-d_6 , TMS) δ (ppm): 2.96 (3H, s), 3.04 (3H, brs), 7.30 (1H, s), 7.38 (1H, s), 7.58 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.96 (1H, s), 8.11 (1H, d, $J=8\text{Hz}$), 8.47 (1H, d, $J=5\text{Hz}$), 8.68 (1H, brs), 10.08 (1H, brs).

Example 6

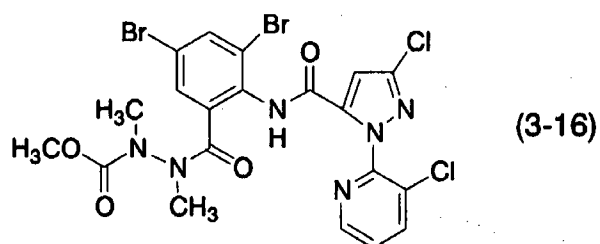
A mixture of 0.20 g of the compound (1-1), 0.12 g of the compound (2-3):



0.15 g of p-chloranil, 0.002 g of p-toluenesulfonic acid monohydrate and 1 ml of 1,4-dioxane was stirred and heated under reflux under a nitrogen atmosphere for 1 hours. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature. After a sodium hydrogen carbonate aqueous solution was added, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and then concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain

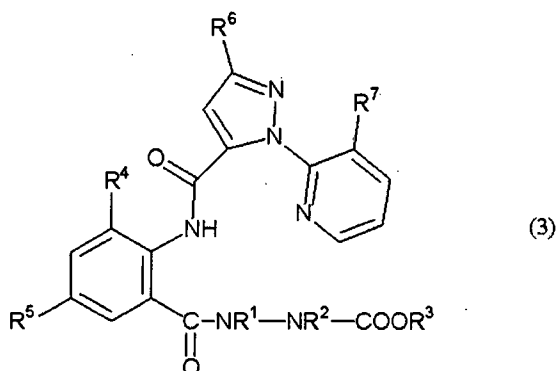
0.21 g of the compound (3-16).

Compound (3-16)



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 2.71 (1.4H, s), 2.83 (1.6H, s), 2.94 (1.3H, brs), 3.06-3.08 (1.7H, m), 3.44-3.68 (3.0H, m), 7.36-7.47 (2.0H, m), 7.60-7.64 (1.0H, m), 8.08-8.20 (2.0H, m), 8.50-8.51 (1.0H, m), 10.56 (0.4H, brs), 10.71 (0.6H, brs).

Specific examples of the compound (3) which can be produced by the process of the present invention are listed below.



[Table 1]

Compound No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
3-1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-2	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-3	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	Br	Cl
3-4	CH ₃	H	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-5	(CH ₃) ₂ CH	H	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-6	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CF ₃	Cl
3-7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Br	Cl
3-8	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CN	Br	Cl
3-9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CN	Br	Cl
3-10	CH ₃	H	CH ₃	Cl	Cl	Br	Cl
3-11	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂	Cl	Cl	Br	Cl
3-12	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Br	Cl
3-13	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Cl	Br	Cl
3-14	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Cl
3-15	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl
3-16	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br	Cl	Cl
3-17	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	Cl	Cl	Br	Cl
3-18	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br	CF ₃	Cl
3-19	CH ₃ (CH ₂) ₂	H	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-20	CH ₃	CH ₃ CH ₂	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-21	CH ₃ CH ₂	CH ₃	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-22	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-23	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl	Br	Cl
3-24	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CN	Br	Cl
3-25	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	Br	Br	Cl	Cl
3-26	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl
3-27	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Cl
3-28	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CN	Cl	Cl
3-29	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	Br	Br	CF ₃	Cl
3-30	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	Cl	Cl	CF ₃	Cl
3-31	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CF ₃	Cl
3-32	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CN	CF ₃	Cl

3-33	CH ₃	H	CH ₃	Br	Br	CF ₃	Cl
3-34	CH ₃	H	CH ₃	Br	Br	Cl	Cl
3-35	CH ₃	H	CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl
3-36	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Cl
3-37	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CN	Cl	Cl
3-38	CH ₃	H	CH ₃	Cl	Cl	CF ₃	Cl
3-39	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CN	CF ₃	Cl
3-40	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CN	Cl	Cl
3-41	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	CF ₃	Cl
3-42	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CF ₃	Cl
3-43	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CN	CF ₃	Cl

Physical properties of some compounds (3) are shown.

Compound (3-1)

¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS) δ (ppm): 2.71 (1.4H, s), 2.83 (1.6H, s), 2.94 (1.5H, s), 3.06 (1.5H, s), 3.35-3.70 (3.0H, m), 7.41 (0.5H, s), 7.45 (0.6H, s), 7.47 (0.6H, s), 7.60-7.64 (1.3H, m), 8.07 (0.5H, d, J=2Hz), 8.13 (0.5H, s), 8.18 (1.0H, d, J=8Hz), 8.50 (1.0H, m), 10.52 (0.5H, s), 10.67 (0.5H, s).

Compound (3-2)

¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS) δ (ppm): 0.86 (1.0H, t, J=7Hz), 0.99 (2.0H, t, J=7Hz), 3.10 (1.7H, brs), 3.50 (2.4H, s), 3.64 (0.6H, s), 3.85 (0.3H, brs), 7.36-7.44 (2.0H, m), 7.59-7.65 (1.0H, m), 8.07-8.21 (2.0H, m), 8.49-8.51 (1.0H, m), 9.04 (0.7H, brs), 9.71 (0.3H, brs), 10.30 (0.7H, brs), 10.66 (0.3H, brs).

Compound (3-3)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 2.04 (3H, s), 3.22 (3H, s),

3.57 (2.6H, s), 3.80 (0.4H, s), 7.01 (1H, s), 7.04 (1H, s),
7.28 (1H, s), 7.40 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.61 (1H, brs),
7.87 (1H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.46 (1H, dd, J=5Hz, 2Hz), 9.80
(1H, brs).

5 Compound (3-4)

$^1\text{H-NMR}$ (100°C, DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 2.96 (3H, s), 3.04
(3H, brs), 7.30 (1H, s), 7.38 (1H, s), 7.58 (1H, dd, J=8Hz,
5Hz), 7.96 (1H, s), 8.11 (1H, d, J=8Hz), 8.47 (1H, d,
J=5Hz), 8.68 (1H, brs), 10.08 (1H, brs).

10 Compound (3-5)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$, TMS) δ (ppm): 0.87-0.95 (3.8H, m), 1.13-1.26
(4.4H, m), 3.55 (2.5H, s), 3.81 (0.5H, s), 4.55-4.67 (1.0H,
m), 7.37-7.42 (3.0H, m), 7.49 (1.0H, d, J=2Hz), 7.57 (1.1H,
d, J=2Hz), 7.86 (1.0H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.45 (1.0H, dd,
J=5Hz, 2Hz), 9.68 (0.3H, brs), 9.93 (0.7H, brs).

15 Compound (3-6)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 2.11 (3H, s), 3.06 (3H, s),
3.33 (3H, s), 7.07 (1H, s), 7.45 (1H, s), 7.68 (1H, s),
7.69 (1H, dd, J=8Hz, 4Hz), 8.24 (1H, d, J=8Hz), 8.55 (1H, d,
J=4Hz), 9.11 (0.6H, brs), 10.20 (1H, brs), 10.54 (0.4H,
brs).

20 Compound (3-7)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 2.10-2.24 (3H, m), 2.61-2.87
(3H, m), 2.90-3.18 (3H, m), 3.45-3.74 (3H, m), 7.12-7.30
(1H, m), 7.33-7.44 (1H, m), 7.44-7.58 (1H, m), 7.58-7.66

25

(1H, m), 8.20 (1H, d, J=8Hz), 8.47-8.54 (1H, m), 10.10-10.50 (1H, m).

Compound (3-8)

¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS) δ (ppm): 2.21 (3H, s), 3.08 (3H, s),
5 3.45-3.70 (3H, m), 7.30-7.43 (1H, m), 7.44-7.61 (1H, m),
7.63 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.82-7.94 (1H, m), 8.21 (1H, d, J=8Hz, 1Hz), 8.51 (1H, dd, J=5Hz, 1Hz), 9.21 (1H, brs),
10.24 (1H, brs).

Compound (3-9)

10 ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS) δ (ppm): 2.14-2.29 (3H, m), 2.64-2.87
(3H, m), 2.87-3.15 (3H, m), 3.42-3.73 (3H, m), 7.30-7.45
(1H, m), 7.54-7.81 (2H, m), 7.83-8.01 (1H, m), 8.15-8.24
(1H, m), 8.50 (1H, brs), 10.20-10.68 (1H, m).

Compound (3-10)

15 ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 3.12-3.18 (3H, brm), 3.60-3.84
(3H, brm), 7.21-7.22 (2H, m), 7.34 (1H, brs), 7.41 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.51 (1H, brs), 7.88 (1H, dd, J=8Hz, 1Hz),
8.48 (1H, dd, J=5Hz, 1Hz), 9.85 (1H, brs).

Compound (3-11)

20 ¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1.11-1.39 (3H, m), 3.12-3.18
(3H, brm), 4.06-4.25 (2H, brm), 7.08-7.22 (2H, m), 7.34 (1H, brs), 7.41 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.43 (1H, brs), 7.88 (1H, dd, J=8Hz, 1Hz), 8.49 (1H, dd, J=5Hz, 1Hz), 9.87 (1H, brs).

Compound (3-12)

25 ¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS) δ (ppm): 2.73 (1.4H, s), 2.83 (1.6H,

s), 2.95 (1.6H, s), 3.07 (1.4H, s), 3.49-3.68 (3.0H, m),
7.32-7.44 (2.0H, m), 7.62 (1.0H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.85
(0.5H, d, J=2Hz), 7.92 (0.5H, s), 8.19 (1.0H, dd, J=8Hz,
1Hz), 8.49-8.52 (1.0H, m), 10.53 (0.5H, s), 10.71 (0.5H, s).

5 Compound (3-13)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 2.72 (1.4H, s), 2.83 (1.6H,
s), 2.94 (1.6H, s), 3.07 (1.4H, s), 3.49-3.68 (3.0H, m),
7.34-7.45 (2.0H, m), 7.60-7.64 (1.0H, m), 7.98 (0.4H, d,
J=2Hz), 8.04 (0.5H, s), 8.19 (1.0H, d, J=8Hz), 8.49-8.52
10 (1.0H, m), 10.54 (0.5H, s), 10.70 (0.5H, s).

Compound (3-14)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 2.13 (1.4H, s), 2.18 (1.6H,
s), 2.73 (1.4H, s), 2.82 (1.6H, s), 2.93-2.96 (1.2H, m),
3.07-3.07 (1.8H, m), 3.43-3.69 (3.0H, m), 7.18-7.32 (2.0H,
15 m), 7.46-7.53 (1.0H, m), 7.60-7.64 (1.0H, m), 8.19 (1.0H, d,
J=8Hz), 8.49-8.51 (1.0H, m), 10.20 (0.4H, brs), 10.45 (0.6H,
brs).

Compound (3-15)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 2.73 (1.3H, s), 2.84 (1.7H,
20 s), 2.95 (1.3H, brs), 3.07-3.08 (1.7H, m), 3.46-3.68 (3.0H,
m), 7.32-7.39 (2.0H, m), 7.62 (1.0H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.85-
7.92 (1.0H, m), 8.19 (1.0H, d, J=8Hz), 8.49-8.51 (1.0H, m),
10.54 (0.4H, brs), 10.74 (0.6H, brs).

Compound (3-16)

25 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 2.71 (1.4H, s), 2.83 (1.6H,

s), 2.94 (1.3H, brs), 3.06-3.08 (1.7H, m), 3.44-3.68 (3.0H, m), 7.36-7.47 (2.0H, m), 7.60-7.64 (1.0H, m), 8.08-8.20 (2.0H, m), 8.50-8.51 (1.0H, m), 10.56 (0.4H, brs), 10.71 (0.6H, brs).

5 Compound (3-17)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.03-1.07 (3.0H, m), 3.31-3.82 (5.0H, m), 7.23 (2.0H, s), 7.31 (1.0H, s), 7.39 (1.0H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.54 (1.0H, s), 7.87 (1.0H, dd, $J=8\text{Hz}$, 1Hz), 8.46 (1.0H, dd, $J=5\text{Hz}$, 1Hz), 9.65 (0.2H, brs), 9.86 (0.8H, brs).

10 Compound (3-18)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , TMS) δ (ppm): 2.71 (1.4H, s), 2.84 (1.6H, s), 2.95 (1.3H, brs), 3.07 (1.7H, s), 3.45-3.70 (3.0H, brm), 7.48 (1.0H, brs), 7.66-7.71 (1.0H, m), 7.77-7.80 (1.0H, m), 15 8.12 (1.0H, d, $J=21\text{Hz}$), 8.24 (1.0H, dd, $J=8\text{Hz}$, 1Hz), 8.53-8.55 (1.0H, m), 10.72 (0.4H, brs), 10.85 (0.6H, brs).

Compound (3-19)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 0.88-0.95 (3H, m), 1.48 (2H, tq, $J=8\text{Hz}$, 8Hz), 3.22-3.83 (5H, brm), 7.37-7.44 (3H, m), 20 7.56 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.61 (1H, s), 7.86 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.46 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz), 9.77 (0.3H, s), 9.98 (0.7H, s).

Compound (3-20)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , TMS) δ (ppm): 0.79-1.00 (3.0H, m), 2.88 25 (2.2H, d, $J=12\text{Hz}$), 3.01-3.08 (1.0H, m), 3.12 (0.8H, s),

3.15-3.22 (1.0H, m), 3.45-3.69 (3.0H, m), 7.41-7.47 (2.0H, m), 7.60-7.64 (1.0H, m), 8.10-8.20 (2.0H, m), 8.49-8.52 (1.0H, m), 10.50 (0.3H, brs), 10.70 (0.7H, brs).

Compound (3-21)

5 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 0.86-0.91 (2.0H, m), 1.11-1.14 (1.0H, m), 2.75 (1.0H, s), 2.85-3.23 (4.0H, brm), 3.64-3.73 (3.0H, m), 7.41-7.46 (2.0H, m), 7.60-7.63 (1.0H, m), 8.07-8.19 (2.0H, m), 8.48-8.50 (1.0H, m), 10.48 (0.3H, brs), 10.67 (0.7H, brs).

10 Compound (3-22)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm): 0.86-1.15 (6.0H, brm), 3.08-3.29 (3.0H, brm), 3.37-3.74 (4.0H, brm), 7.43-7.47 (2.0H, m), 7.61-7.65 (1.0H, m), 8.10-8.20 (2.0H, m), 8.49-8.51 (1.0H, m), 10.47 (0.3H, brs), 10.65-10.76 (0.7H, brm).

15 Compound (3-23)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1.06 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 2.04 (3H, s), 3.56-3.78 (5H, m), 7.02 (1H, s), 7.06 (1H, s), 7.20-7.26 (1H, m), 7.38 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.62 (1H, s), 7.86 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.44 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz), 9.82 (1H, brs).

20

Compound (3-25)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1.04 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.45-3.90 (5H, m), 7.23 (1H, s), 7.40 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.45 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.54 (1H, s), 7.60 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.87 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.46 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz), 9.67 (1H, brs).

25

Compound (3-26)

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.05 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.43-3.69 (5H, m), 7.19-7.22 (3H, m), 7.40 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.53 (1H, s), 7.87 (1H, d, $J=8\text{Hz}$), 8.46 (1H, d, $J=5\text{Hz}$), 9.82 (1H, brs).

Compound (3-27)

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.06 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 2.04 (3H, s), 3.45-3.95 (5H, m), 7.02 (1H, s), 7.06 (1H, s), 7.17 (1H, s), 7.38 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.63 (1H, s), 7.86 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.44 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz), 9.83 (1H, brs).

Compound (3-29)

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.04 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.41-3.83 (5H, m), 7.42-7.45 (2H, m), 7.55-7.58 (2H, m), 7.70 (1H, s), 7.89 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.48 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz), 10.20 (1H, brs).

Compound (3-30)

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.05 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.45-3.95 (5H, m), 7.35 (1H, s), 7.39 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.43 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.55-7.59 (2H, m), 7.86 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.46 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz), 9.86 (1H, brs).

Compound (3-31)

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.05 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 1.99 (3H, s), 3.45-3.95 (5H, m), 6.97 (1H, s), 7.04 (1H, s), 7.42 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.65 (1H, s), 7.67 (1H, s), 7.88 (1H, d, $J=8\text{Hz}$), 8.46 (1H, d, $J=5\text{Hz}$), 10.27 (1H, brs).

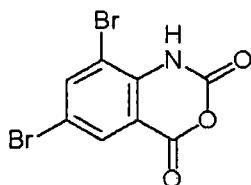
Compound (3-33)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 3.18 (3H, s), 3.60-3.85 (3H, m), 7.42-7.46 (2H, m), 7.55-7.58 (2H, m), 7.72 (1H, s), 7.90 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.49 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz), 10.14 (1H, brs).

Then, examples of production of the compound (1) and the compound (2) will be described as Reference Production Examples.

Reference Production Example 1

(1) To a mixture of 1.85 g of methyl carbazate and 60 ml of tetrahydrofuran was added 6.0 g of 6,8-dibromo-2H-3,1-benzoxazine-2,4-1H-dione



(a compound described in Journal of Organic Chemistry (1947), 12, 743-51) under ice-cooling, and the mixture was stirred for 3 hours under ice-cooling. The reaction mixture was warmed to room temperature, and 0.46 g of methyl carbazate was further added thereto. The mixture was stirred at room temperature for 15 hours, and then concentrated under reduced pressure. To the resulting residue was added water, and the remaining solid was filtered. The solid was washed sequentially with water and ethyl acetate to obtain 4.96 g of N-(2-amino-3,5-

dibromobenzoyl)-N'-methoxycarbonylhydrazine.

N-(2-amino-3,5-dibromobenzoyl)-N'-methoxycarbonylhydrazine

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 3.63 (3H, s), 6.55 (2H, s), 7.71 (1H, s), 7.79 (1H, s), 9.25 (1H, s), 10.32 (1H, s).

5 (2) To a mixture of 3.67 g of N-(2-amino-3,5-dibromobenzoyl)-N'-methoxycarbonylhydrazine, 3.04 g of potassium carbonate and 50 ml of N-methylpyrrolidone was added dropwise a mixture of 3.12 g of methyl iodide and 2 ml of 1-methyl-2-pyrrolidinone under ice-cooling. The
10 mixture was stirred for 4 hours under ice-cooling, and then stirred at room temperature for 3 hours. After water was added, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and concentrated under
15 reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 2.83 g of the compound (1-1).

Compound (1-1)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 3.11-3.18 (6H, m), 3.76 (3H, brs), 4.86 (1.4H, brs), 5.23 (0.6H, brs), 7.17-7.25 (1H, m),
20 7.57 (1H, d, J=2Hz).

Reference Production Example 2

(1) To a mixture of 0.61 g of ethylhydrazine oxalate, 1.0 g of 6,8-dibromo-2H-3,1-benzoxazine-2,4-1H-dione and 10 ml of
25 tetrahydrofuran was added 1.12 g of potassium carbonate

under ice-cooling, and the mixture was stirred at room temperature for 1.5 hours. After water was added, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed sequentially with water and a saturated solution of sodium chloride, dried over anhydrous magnesium sulfate, and concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 0.44 g of N-(2-amino-3,5-dibromobenzoyl)-N-ethylhydrazine and 0.13 g of N-(2-amino-3,5-dibromobenzoyl)-N'-ethylhydrazine.

N-(2-amino-2,3,5-dibromobenzoyl)-N-ethylhydrazine

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.25 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.52 (2H, q, $J=7\text{Hz}$), 4.38 (2H, brs), 4.81 (2H, brs), 7.21 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.59 (1H, d, $J=2\text{Hz}$).

N-(2-amino-2,3,5-dibromobenzoyl)-N'-ethylhydrazine

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.15 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 2.95 (2H, q, $J=7\text{Hz}$), 4.78 (1H, brs), 6.02 (2H, brs), 7.38 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.52 (1H, brs), 7.64 (1H, d, $J=2\text{Hz}$).

(2) To a mixture of 0.42 g of N-(2-amino-3,5-

dibromobenzoyl)-N-ethylhydrazine and 3 ml of pyridine was added 0.15 g of methyl chloroformate under ice-cooling, and the mixture was stirred for 1 hour under ice-cooling.

After water was added, the reaction mixture was concentrated under reduced pressure. Water was added to the resulting residue, followed by extraction with ethyl

acetate. The organic layer was washed sequentially with water and a saturated solution of sodium chloride, dried over anhydrous magnesium sulfate, and concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 0.42 g of the compound (1-2).

Compound (1-2)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.21 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.62 (2H, q, $J=7\text{Hz}$), 3.78 (3H, s), 4.95 (2H, brs), 6.96 (1H, brs), 7.26 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.59 (1H, d, $J=2\text{Hz}$).

Reference Production Example 3

(1) To a mixture of 10.0 g of 6,8-dibromo-2H-3,1-benzoxazine-2,4-1H-dione and 90 ml of tetrahydrofuran was added 1.58 g of methylhydrazine under ice-cooling, and the mixture was stirred at room temperature for 4 hours. After water was added, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with a saturated solution of sodium chloride, dried over anhydrous magnesium sulfate, and concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 4.64 g of N-(2-amino-3,5-dibromobenzoyl)-N-methylhydrazine and 0.75 g of N-(2-amino-3,5-dibromobenzoyl)-N'-methylhydrazine.

N-(2-amino-3,5-dibromobenzoyl)-N-methylhydrazine

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 3.25 (3H, s), 4.55 (2H, brs),

4.89 (2H, brs), 7.23 (1H, s), 7.59 (1H, s).

N-(2-amino-3,5-dibromobenzoyl)-N'-methylhydrazine

¹H-NMR (DMSO-d₆, TMS) δ (ppm): 2.51 (3H, s), 5.11 (1H, brs),
6.54 (2H, s), 7.63 (1H, d, J=2Hz), 7.73 (1H, d, J=2Hz),
5 10.06 (1H, brs).

(2) To a mixture of 3.40 g of N-(2-amino-3,5-dibromobenzoyl)-N-methylhydrazine and 30 ml of tetrahydrofuran were added 2.2 g of triethylamine and 2.0 g of methyl chloroformate under ice-cooling, and the mixture
10 was stirred at room temperature. After water was added, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with a saturated solution of sodium chloride, dried over anhydrous magnesium sulfate, and concentrated under reduced pressure. The resulting
15 residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 1.10 g of the compound (1-4).

Compound (1-4)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 3.28 (3H, s), 3.76 (3H, s),
4.96 (2H, brs), 7.00 (1H, brs), 7.27 (1H, d, J=2Hz), 7.59
20 (1H, d, J=2Hz).

Reference Production Example 4

(1) A mixture of 10.7 g of 3-bromo-1H-pyrazole, 11.8 g of 2,3-dichloropyridine, 57.3 g of cesium carbonate and 80 ml of N,N-dimethylformamide was stirred at 100°C for 8 hours.
25 The reaction mixture was allowed to cool to room

temperature. After water was added, and the reaction mixture was extracted with methyl tert-butyl ether two times. The organic layers were combined, washed with sequentially with water and a saturated solution of sodium chloride, dried over magnesium sulfate, and concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 12.9 g of 2-(3-bromo-1H-pyrazol-1-yl)-3-chloropyridine.

2-(3-Bromo-1H-pyrazol-1-yl)-3-chloropyridine

10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 6.51 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.31 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 4Hz), 7.91 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 1Hz), 8.04 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 8.45 (1H, dd, $J=4\text{Hz}$, 1Hz).

(2) To a mixture of 5.0 g of 2-(3-bromo-1H-pyrazol-1-yl)-3-chloropyridine and 30 ml of tetrahydrofuran was added

15 dropwise 11.7 ml of a 2.0M solution of lithium diisopropylamide in heptane/tetrahydrofuran/ethylbenzene.

To the reaction mixture was added dropwise a mixture of 3 g of ethyl formate and 10 ml of tetrahydrofuran at -78°C , and the mixture was stirred at room temperature for 2 hours.

20 After water was added, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain
25 3.0 g of the compound (2-1).

Compound (2-1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 7.11 (1H, s), 7.47 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.96 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 1Hz), 8.52 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 1Hz), 9.79 (1H, s).

5 Reference Production Example 5

(1) According to the process of Reference Production Example 4(1) except that 3-trifluoromethyl-1H-pyrazole was used in place of 3-bromo-1H-pyrazole, 3-chloro-2-(3-trifluoromethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridine was obtained.

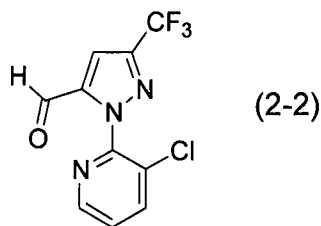
10 3-Chloro-2-(3-trifluoromethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridine

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 6.75 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.37 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 4Hz), 7.95 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 1Hz), 8.14 (1H, d, $J=1\text{Hz}$), 8.49 (1H, dd, $J=4\text{Hz}$, 1Hz).

(2) According to the process of Reference Production

15 Example 4(2) except that 3-chloro-2-(3-trifluoromethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridine is used in place of 2-(3-bromo-1H-pyrazol-1-yl)-3-chloropyridine, the compound (2-2) was obtained.

Compound (2-2)



20

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 7.36 (1H, s), 7.51 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.99 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.54 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$,

2Hz), 9.86 (1H, s).

Reference Production Example 6

(1) According to the process of Reference Production Example 4(1) except that 3-chloro-1H-pyrazole was used in place of 3-bromo-1H-pyrazole, 2-(3-chloro-1H-pyrazol-1-yl)-3-chloropyridine was obtained.

2-(3-Chloro-1H-pyrazol-1-yl)-3-chloropyridine

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 6.43 (1H, d, J=3Hz), 7.30 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.91 (1H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.09 (1H, d, J=2Hz), 8.44 (1H, dd, J=5Hz, 1Hz).

(2) According to the process of Reference Production Example 4(2) except that 2-(3-chloro-1H-pyrazol-1-yl)-3-chloropyridine is used in place of 2-(3-bromo-1H-pyrazol-1-yl)-3-chloropyridine, the compound (2-3) was obtained.

Compound (2-3)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 7.02 (1H, s), 7.47 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.97 (1H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.51 (1H, dd, J=5Hz, 2Hz), 9.79 (1H, s).

Reference Production Example 7

(1) To a mixture of 10 g of methyl carbazate and 60 ml of toluene was added dropwise a mixture of 5.86 g of acetaldehyde and 20 ml of toluene at 50°C, and the mixture was stirred for 1 hour. The reaction mixture was cooled with ice, and a solid precipitated was filtered. The solid was dried to obtain 12.1 g of N'-

ethylidenehydrazinecarboxylic acid methyl ester.

N'-ethylidenehydrazinecarboxylic acid methyl ester

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.99 (3H, d, $J=5\text{Hz}$), 3.82 (3H, s), 7.24 (1H, q, $J=5\text{Hz}$), 8.31 (1H, brs).

5 (2) To a mixture of 5.0 g of N'-ethylidenehydrazinecarboxylic acid methyl ester and 50 ml of tetrahydrofuran were added sequentially 1.95 g of sodium borohydride and 4.2 ml of methanol at 50°C , and the mixture was stirred for 3 hours at 50°C . To the reaction mixture
10 was added 50 ml of methanol at 50°C , and then the mixture was stirred and heated under reflux for 3 hours. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure, and 20 ml of chloroform was added to the residue. The mixture was stirred at 50°C for 10 minutes and then
15 filtered with celite. The resulting filtrate was concentrated under reduced pressure and the residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 3.70 g of N'-ethylhydrazinecarboxylic acid methyl ester.
N'-ethylhydrazinecarboxylic acid methyl ester

20 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-D_6 , TMS) δ (ppm): 0.93 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 2.66-2.73 (2H, m), 3.54 (3H, s), 4.38-4.43 (1H, m), 8.45 (1H, s).

(3) To a mixture of 0.50 g of N'-ethylhydrazinecarboxylic acid methyl ester and 4 ml of tetrahydrofuran was added 1.36 g of 6,8-dibromo-2H-3,1-benzoxadine-2,4-1H-dione at
25 room temperature. The mixture was stirred and heated under

reflux for 4 hours, and then cooled to room temperature. After water was added, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with a saturated sodium chloride aqueous solution, dried over anhydrous magnesium sulfate, and then concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 0.89 g of the compound (1-2).

Reference Production Example 8

(1) A mixture of 1.16 g of 4-methoxycrotonic acid (a compound described in Journal of Organic Chemistry, 1981, 46, 940-948) and 10 ml of diethyl ether was cooled with ice, and thereinto hydrogen chloride gas was introduced. After the mixture was saturated with hydrogen chloride gas, it was allowed to stand at room temperature overnight. A sample obtained from the reaction mixture was subjected to NMR analysis to confirm the production of 3-chloro-4-methoxybutyric acid. All amount of the reaction mixture obtained was used as it is for the following step.

3-Chloro-4-methoxybutyric acid

^1H -NMR (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 2.76 (1H, dd, $J=17.9\text{Hz}$), 3.00 (1H, dd, $J=17\text{Hz}$, 5Hz), 3.42 (3H, s), 3.56 (1H, dd, $J=10\text{Hz}$, 7Hz), 3.65 (1H, dd, $J=10\text{Hz}$, 5Hz), 4.36-4.42 (1H, m).

(2) To the reaction mixture obtained in the above step (1), 2.54 g of oxalyl dichloride was added dropwise under ice-

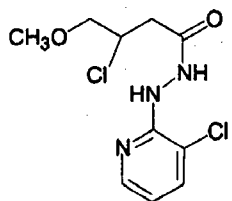
cooling. To the reaction mixture was added a drop of N,N-dimethylformamide, and the mixture was stirred at room temperature for 2 hours. The reaction mixture was concentrated under reduced pressure to obtain 1.45 g of 3-chloro-4-methoxybutyryl chloride.

3-Chloro-4-methoxybutyryl chloride

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 3.26 (1H, dd, $J=18\text{Hz}$, 9Hz), 3.41 (3H, s), 3.49-3.54 (2H, m), 3.66 (1H, dd, $J=10\text{Hz}$, 5Hz), 4.35-4.41 (1H, m).

(3) To a mixture of 1.29 g of 3-chloro-2-hydrazinopyridine, 1.07 g of pyridine and 10 ml of N,N-dimethylformamide was added dropwise a mixture of 1.45 g of 3-chloro-4-methoxybutyryl chloride and 5 ml of toluene under ice-cooling. The mixture was stirred at room temperature for 2 hours. After water was added, the reaction mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with water and a saturated sodium chloride aqueous solution, dried over anhydrous sodium sulfate, and then concentrated under reduced pressure to obtain 1.86 g of the compound (22-1).

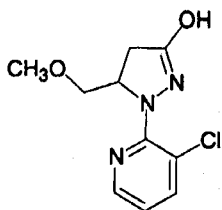
Compound (22-1)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 2.73 (1H, dd, $J=15\text{Hz}$, 8Hz),

2.93 (1H, dd, J=15Hz, 5Hz), 3.43 (3H, s), 3.63 (1H, dd, J=10Hz, 6Hz), 3.71 (1H, dd, J=10Hz, 5Hz), 4.47-4.54 (1H, m), 6.78 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.35 (1H, brs), 7.56 (1H, dd, J=8Hz, 1Hz), 8.07 (1H, dd, J=5.1Hz), 8.66 (1H, brs).

5 (4) A mixture of 4.5 g of sodium hydrogen carbonate and 300 ml of N,N-dimethylformamide was heated to 130°C, and thereto was added dropwise a mixture of 7.48 g of the compound (22-1) and 100 ml of N,N-dimethylformamide over 1
10 hour. The mixture was stirred at 130°C for 1 hour. After the mixture was allowed to cool, water was added thereto and the mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed sequentially with water and a saturated sodium chloride aqueous solution, dried over sodium sulfate, and then concentrated under reduced
15 pressure. A crystal formed was washed with a small amount of ethyl acetate to obtain 2.02 g of the compound (25-1).
Compound (25-1)

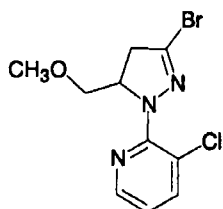


¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 2.46 (1H, dd, J=17.1Hz), 2.77
20 (1H, dd, J=17Hz, 8Hz), 3.41 (3H, s), 3.63 (1H, dd, J=10Hz, 8Hz), 3.82 (1H, dd, J=10Hz, 5Hz), 4.59-4.67 (1H, m), 7.02 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.60 (1H, s), 7.68 (1H, dd, J=8Hz,

2Hz), 8.20 (1H, dd, J=5Hz, 2Hz).

(5) To a mixture of 4.2 g of the compound (25-1), 20 ml of acetonitrile and 1 drop of N,N-dimethylformamide was added 6 g of phosphorus oxybromide at room temperature, and the mixture was heated under reflux for 1 hour. After allowed to cool, the reaction mixture was poured into ice-water and extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and then concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 2.2 g of the compound (26-1).

Compound (26-1)

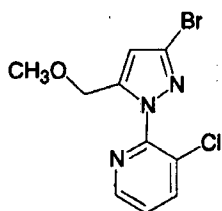


¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 3.23 (2H, dd, J=10Hz, 3Hz), 3.34 (3H, s), 3.48 (1H, dd, J=10Hz, 6Hz), 3.66 (1H, dd, J=10Hz, 4Hz), 5.01-5.13 (1H, m), 6.91 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.66 (1H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.17 (1H, dd, J=5Hz, 2Hz).

(6) A mixture of 0.10 g of the compound (26-1), 3 ml of acetonitrile, a catalytic amount of copper sulfate and a drop of conc. sulfuric acid was heated to 80°C, and thereto was added dropwise a mixture of 0.14 g of potassium persulfate and 4 ml of water over 2 hours. The mixture was

stirred at 80°C for 10 minutes. After the reaction mixture was allowed to cool, water was added thereto and the mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and then concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 0.06 g of the compound (17-1).

Compound (17-1)



¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 3.23 (3H, s), 4.50 (2H, s), 6.47 (1H, s), 7.39 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.93 (1H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.47 (1H, dd, J=5Hz, 2Hz).

(7) A mixture of 0.30 g of the compound (17-1), 0.49 g of potassium persulfate, 1 ml of acetonitrile and 1 ml of water was stirred at 90°C for 12 hours. After the reaction mixture was allowed to cool, water was added thereto and the mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and then concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 0.16 g of the compound (2-1).

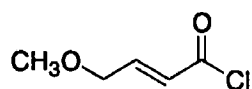
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 7.11 (1H, s), 7.47 (1H, dd,

J=8Hz, 5Hz), 7.96 (1H, dd, J=8Hz, 1Hz), 8.52 (1H, dd, J=5Hz, 1Hz), 9.79 (1H, s).

Reference Production Example 9

(1) To a mixture of 4 g of 4-methoxycrotonic acid and a
5 drop of N,N-dimethylformamide was added dropwise 16.5 g of
oxalyl chloride under ice-cooling. The mixture was stirred
at room temperature for 2 hours. The reaction mixture was
concentrated under reduced pressure to obtain a crude
product. All amount of the crude product obtained was used
10 as it is for the following step.

4-Methoxycrotonoyl chloride

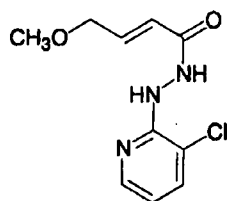


¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 3.43 (3H, s), 4.18 (2H, dd,
J=4Hz, 2Hz), 6.34 (1H, dt, J=15Hz, 2Hz), 7.19 (1H, dt,
15 J=15Hz, 4Hz).

(2) To a mixture of crude product obtained in the above
step (1), 50 ml of N,N-dimethyldormamide and 10 g of
pyridine at room temperature was added 4.5 g of 3-chloro-2-
hydrazinopyridine. The mixture was stirred for 1 hour and
20 then allowed to stand at room temperature overnight. Water
was added to the reaction mixture, and the mixture was
extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed
with a saturated ammonium chloride aqueous solution, dried
over anhydrous magnesium sulfate, and then concentrated

under reduced pressure. A crude crystal formed was washed with a small amount of ethyl acetate to obtain 2.3 g of the compound (24-1).

Compound (24-1)



¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 3.41 (3H, s), 4.10-4.15 (2H, m), 6.21 (1H, dt, J=15Hz, 2Hz), 6.76 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 6.98 (1H, dt, J=15Hz, 4Hz), 7.48-7.60 (2H, m), 8.07 (1H, dd, J=5Hz, 1Hz), 8.45 (1H, brs).

(3) A mixture of 8.0 g of the compound (24-1) and 24.0 g of acetonitrile was cooled with a water bath, and hydrogen chloride gas was introduced thereinto under stirring.

After the mixture was stirred while hydrogen chloride gas was introduced for about 3 hours, the reaction mixture was

concentrated under reduced pressure. To the resulting residue was added a saturated sodium bicarbonate aqueous solution, and the mixture was extracted with ethyl acetate.

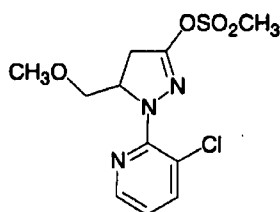
The organic layer was washed with a saturated sodium chloride aqueous solution, dried over sodium sulfate, and then concentrated under reduced pressure to obtain 8.97 g of the compound (22-1).

Reference Production Example 10

(1) To a mixture of 0.48 g of the compound (25-1) and 10 ml of acetonitrile were added sequentially 0.25 g of methanesulfonyl chloride and 0.30 g of triethylamine under ice-cooling. The mixture was stirred at 0°C for 1 hour.

5 Water was added to the reaction mixture, and the mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with water, dried over anhydrous magnesium sulfate, and then concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column
10 chromatography to obtain 0.32 g of the compound (27-1).

Compound (27-1)

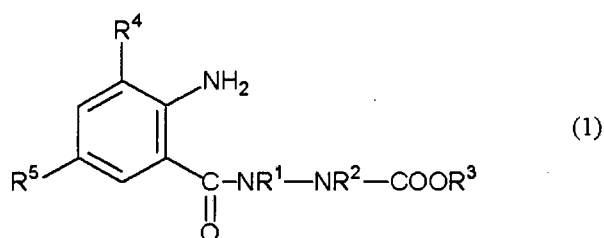


¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 3.14 (2H, d, J=10Hz), 3.36 (3H, s), 3.47 (3H, s), 3.55 (1H, dd, J=10Hz, 6Hz), 3.66-3.74 (1H, m), 5.10-5.21 (1H, m), 6.87 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.64 (1H, dt, J=8Hz, 1Hz), 8.14 (1H, dt, J=5Hz, 1Hz).

(2) A mixture of 0.53 g of the compound (27-1) and 1.2 g of a 33wt% solution of hydrogen bromide in acetic acid was stirred at room temperature for 3 hours. The reaction
20 mixture was poured into ice-water, and the mixture was extracted with ethyl acetate. The organic layer was washed with a saturated sodium hydrogen carbonate aqueous solution,

dried over anhydrous magnesium sulfate, and then concentrated under reduced pressure. The resulting residue was subjected to silica gel column chromatography to obtain 0.30 g of the compound (26-1).

5 Then, specific examples of the compounds (1) are listed.



[Table 2]

Compound No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br
1-2	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	Br	Br
1-3	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl
1-4	CH ₃	H	CH ₃	Br	Br
1-5	(CH ₃) ₂ CH	H	CH ₃	Br	Br
1-6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
1-7	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CN
1-8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CN
1-9	CH ₃	H	CH ₃	Cl	Cl
1-10	CH ₃	H	CH ₃ CH ₂	Cl	Cl
1-11	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl
1-12	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Cl
1-13	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	Cl	Cl
1-14	CH ₃ (CH ₂) ₂	H	CH ₃	Br	Br
1-15	CH ₃	CH ₃ CH ₂	CH ₃	Br	Br
1-16	CH ₃ CH ₂	CH ₃	CH ₃	Br	Br
1-17	CH ₃ CH ₂	CH ₃ CH ₂	CH ₃	Br	Br
1-18	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl
1-19	CH ₃ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CN

Physical properties of some compounds (1) are shown.

Compound (1-1)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 3.11-3.18 (6H, m), 3.76 (3H, brs), 4.86 (1.4H, brs), 5.23 (0.6H, brs), 7.17-7.25 (1H, m),
5 7.57 (1H, d, $J=2\text{Hz}$).

Compound (1-2)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.21 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.62 (2H, q, $J=7\text{Hz}$), 3.78 (3H, s), 4.95 (2H, brs), 6.96 (1H, brs),
7.26 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.59 (1H, d, $J=2\text{Hz}$).

10 Compound (1-4)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 3.28 (3H, s), 3.76 (3H, s),
4.96 (2H, brs), 7.00 (1H, brs), 7.27 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.59
(1H, d, $J=2\text{Hz}$).

Compound (1-15)

15 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 100°C , TMS) δ (ppm): 1.09 (3H, t, $J=7\text{Hz}$),
3.12 (3H, s), 3.40-3.52 (2H, m), 3.70 (3H, s), 5.23 (2H, brs),
7.20 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.62 (1H, d, $J=2\text{Hz}$).

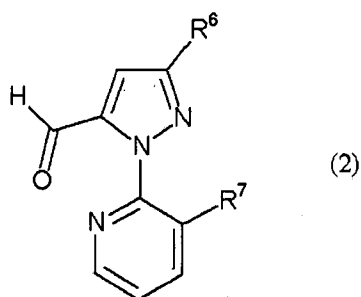
Compound (1-16)

20 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 100°C , TMS) δ (ppm): 1.15 (3H, t, $J=7\text{Hz}$),
3.07 (3H, s), 3.45-3.60 (2H, m), 3.67 (3H, s), 5.19 (2H, brs),
7.20 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.61 (1H, d, $J=2\text{Hz}$).

Compound (1-17)

25 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 100°C , TMS) δ (ppm): 1.09-1.17 (6H, m),
3.40-3.55 (4H, m), 3.69 (3H, s), 5.19 (2H, brs), 7.22 (1H, d, $J=2\text{Hz}$),
7.62 (1H, d, $J=2\text{Hz}$).

Then, specific examples of the compound (2) are listed below.



[Table 3]

CompoundNo.	R ⁶	R ⁷
2-1	Br	Cl
2-2	CF ₃	Cl
2-3	Cl	Cl

5

Physical properties of some compounds (2) are shown.

Compound (2-1)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 7.11 (1H, s), 7.47 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.96 (1H, dd, J=8Hz, 1Hz), 8.52 (1H, dd, J=5Hz, 1Hz), 9.79 (1H, s).

10

Compound (2-2)

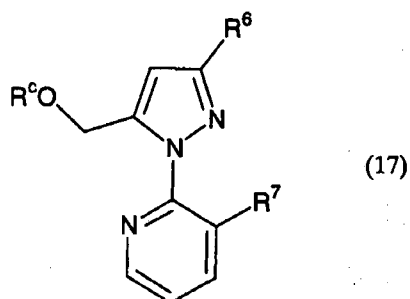
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 7.36 (1H, s), 7.51 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.99 (1H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.54 (1H, dd, J=5Hz, 2Hz), 9.86 (1H, s).

15

Compound (2-3)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 7.02 (1H, s), 7.47 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.97 (1H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.51 (1H, dd, J=5Hz, 2Hz), 9.79 (1H, s).

Then, specific examples of the compound (17) are listed below.



[Table 4]

Compound No.	R ^c	R ⁶	R ⁷
17-1	CH ₃	Br	Cl
17-2	CH ₃	Cl	Cl

Physical properties of some compounds (17) are shown.

Compound (17-1)

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 3.23 (3H, s), 4.50 (2H, s), 6.47 (1H, s), 7.39 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.93 (1H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.47 (1H, dd, J=5Hz, 2Hz).

Then, examples of formulation of the compound (3) as a pesticidal composition will be described as Reference Formulation Example.

Reference Formulation Example 1

A mixture of 10 parts of any one of the compounds (3-1) to (3-23), (3-25) to (3-27), (3-29) to (3-31) and (3-33), 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 10% flowable agent.

The following Reference Test Examples demonstrate that the compound (3) is useful as an active ingredient of a pesticidal composition.

5 Reference test Example 1

Preparations of the compounds (3-1) to (3-23), (3-25) to (3-27), (3-29) to (3-31) and (3-33) obtained in Reference Formulation Example 1 were diluted with water so that the active ingredient concentration became 500 ppm to
10 prepare test spray solutions.

At the same time, a cabbage was planted in a polyethylene cup and grown until the third true leaf or the fourth true leaf was developed. The test spray solution as described above was sprayed in an amount of 20 ml/cup on
15 the cabbage.

After the drug solution sprayed on the cabbage was dried, the cabbage was parasitized with 10 third-instar larvae of diamondback moths (*Plutella xylostella*) were put on the cabbage. After 5 days, the number of diamondback
20 moths was counted, 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,

Cb: the number of worms in a non-treated section
25 before treatment

Cai: the number of worms in a non-treated section on observation

Tb: the number of worms in a treated-section before treatment

5 Tai: the number of worms in a treated-section on observation.

As a result, the test spray solutions of the compounds (3-1) to (3-23), (3-25) to (3-27), (3-29) to (3-31) and (3-33) each exhibited a controlling value of 80% or more.

10 Reference Test Example 2

Preparations of the compounds (3-1) to (3-23), (3-25) to (3-27), (3-29) to (3-31) and (3-33) obtained in Reference Formulation Example 1 was diluted with water so that the active ingredient concentration became 500 ppm to
15 prepare test spray solutions.

At the same time, a cucumber was planted in a polyethylene cup, and was grown until the first true leaf was developed. About 30 cotton aphids (*Aphis gossypii*) were put on the cucumber. One day after, the test spray
20 solution as described above was sprayed in an amount of 20 ml/cup on the cucumber. Six days after spraying, the number of cotton aphids was counted, and a controlling value was calculated by the following equation:

$$\text{Controlling value(\%)} = \{1 - (Cb \times Tai) / (Cai \times Tb)\} \times 100$$

25 wherein,

Cb: the number of insects in a non-treated section
before treatment

Cai: the number of insects in a non-treated section on
observation

5 Tb: the number of insects in a treated-section before
treatment

Tai: the number of insects in a treated-section on
observation.

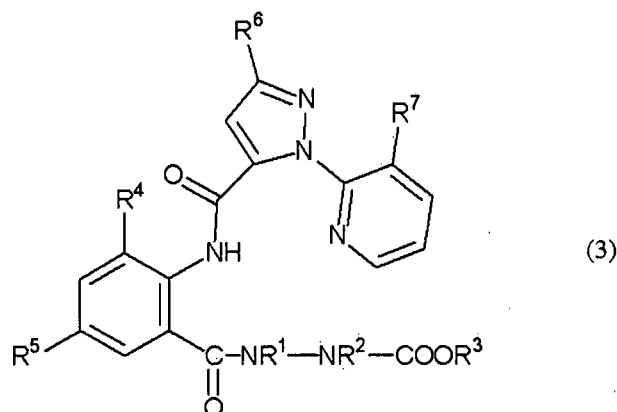
10 As a result, the test spray solutions of the compounds
(3-1) to (3-23), (3-25) to (3-27), (3-29) to (3-31) and (3-
33) each exhibited a controlling value of 90% or more.

Industrial Applicability

15 According to the present invention, the compound (3)
having an excellent controlling activity on harmful
arthropods can be produced.

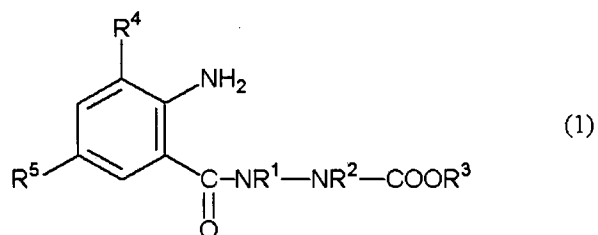
CLAIMS

1. A process for producing an amide compound represented by the formula (3):

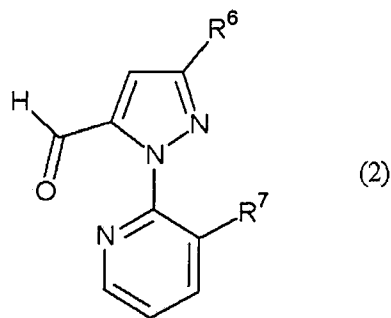


5 wherein R^1 represents a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R^2 represents a hydrogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R^3 represents a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one
10 halogen atom, a C3-C6 alkoxyalkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C3-C6 alkenyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a C3-C6 alkynyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R^4 represents a halogen atom, or a
15 C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R^5 represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R^6 represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, a C1-C6 alkyl
20 group optionally substituted with at least one halogen atom,

a C1-C6 alkoxy group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylthio group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylsulfinyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a C1-C6 alkylsulfonyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R⁷ represents a halogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, which comprises reacting an aniline compound represented by the formula (1):



wherein R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ are as defined above, with an aldehyde compound represented by the formula (2):



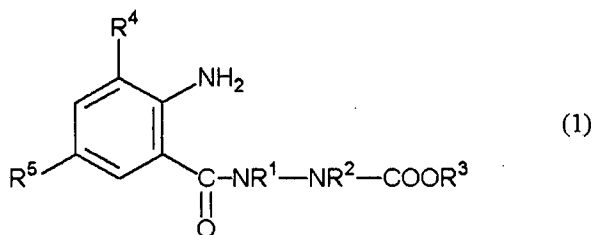
wherein R⁶ and R⁷ are as defined above, in a solvent in the presence of a quinone compound.

2. The process according to claim 1, wherein the quinone compound is a compound selected from the group

consisting of 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone, tetrachloro-1,2-benzoquinone, and tetrachloro-1,4-benzoquinone.

3. An aniline compound represented by the formula

(1):



wherein R^1 represents a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R^2 represents a hydrogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R^3 represents a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C3-C6 alkoxyalkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C3-C6 alkenyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a C3-C6 alkynyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R^4 represents a halogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R^5 represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom.

4. The aniline compound according to claim 3, wherein R^1 represents a methyl group or an ethyl group, and

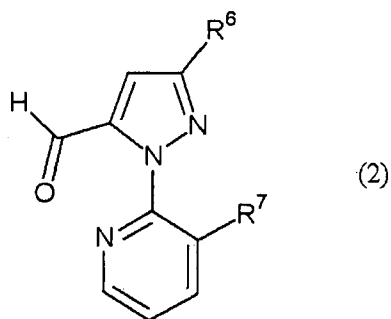
R^2 represents a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group.

5. The aniline compound according to claim 4, wherein R^1 and R^2 each represent a methyl group.

5 6. The aniline compound according to claim 4, wherein R^1 represents a methyl group and R^2 represents a hydrogen atom.

7. The aniline compound according to claim 4, wherein R^1 represents an ethyl group and R^2 represents a hydrogen atom.

8. An aldehyde compound represented by the formula (2):



15 wherein R^6 represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkoxy group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylthio group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylsulfinyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a C1-C6 alkylsulfonyl group optionally substituted with at least

20

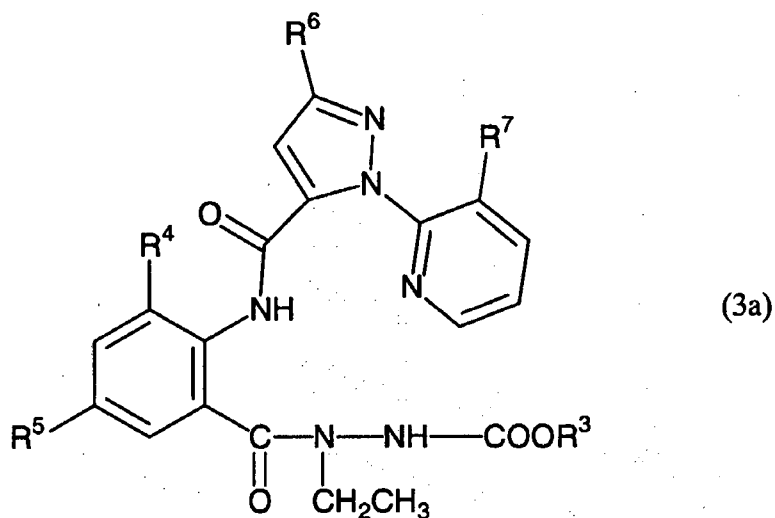
one halogen atom, and R⁷ represents a halogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom.

9. The aldehyde compound according to claim 8,
5 wherein R⁶ represents a halogen atom or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom.

10. The aldehyde compound according to claim 9,
wherein R⁶ represents a halogen atom or a trifluoromethyl group.

10 11. The aldehyde compound according to claim 10,
wherein R⁶ represents a chlorine atom or a trifluoromethyl group, and R⁷ represents a chlorine atom.

12. An amide compound represented by the formula
(3a):



15 wherein R³ represents a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C3-C6 alkoxyalkyl group optionally substituted with at least one

halogen atom, a C3-C6 alkenyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a C3-C6 alkynyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R⁴ represents a halogen atom, or a C1-C6 alkyl group

5 optionally substituted with at least one halogen atom, and R⁵ represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, R⁶ represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkoxy group optionally substituted with at least one halogen atom, 10 a C1-C6 alkylthio group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylsulfinyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a 15 C1-C6 alkylsulfonyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R⁷ represents a halogen atom, or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom.

13. The amide compound according to claim 12, wherein 20 R³ represents a methyl group, R⁴ represents a chlorine atom, a bromine atom or a methyl group, R⁵ represents a chlorine atom, a bromine atom or a cyano group, R⁶ represents a chlorine atom, a bromine atom or a trifluoromethyl group, and R⁷ represents a chlorine atom.

25 14. A pesticidal composition comprising the amide

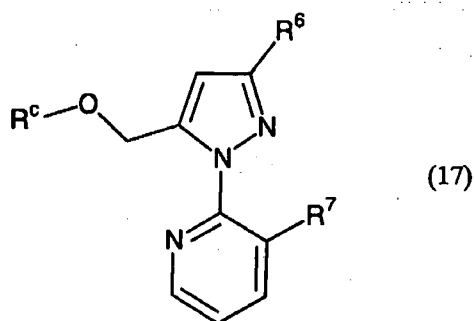
compound according to claim 12 or 13 as an active ingredient.

15. Use of the amide compound according to claim 12 or 13 as an active ingredient for a pesticidal composition.

5 16. A method of controlling a harmful arthropod which comprises applying the amide compound according to claim 12 or 13 directly to the harmful arthropod, or to a place where the harmful arthropod inhabits.

10 17. Use of the amide compound according to claim 12 or 13 for manufacturing a pesticidal composition.

18. A compound represented by the formula (17):



15 wherein R⁶ represents a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkoxy group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylthio group optionally substituted with at least one halogen atom, a C1-C6 alkylsulfinyl group optionally substituted with at least one halogen atom, or a C1-C6
20 alkylsulfonyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R⁷ represents a halogen atom, or a

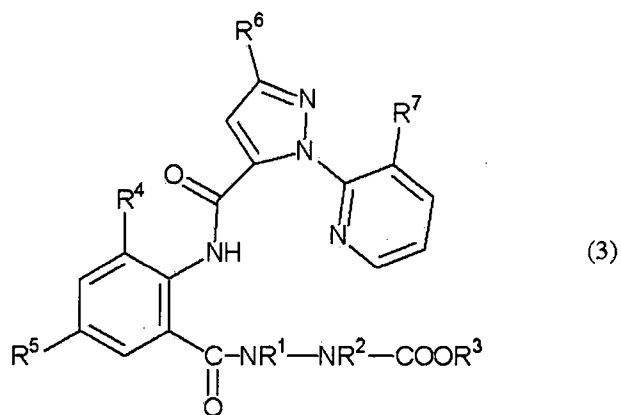
C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom, and R^c represents a C1-C4 alkyl group.

19. The compound according to claim 18, wherein R⁶ represents a halogen atom or a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom.

5

ABSTRACT

There is provided a process for producing an amide compound having an excellent harmful arthropod-controlling activity and represented by the formula (3):



wherein R^1 , R^2 and R^3 independently represent a C1-C6 alkyl group optionally substituted with at least one halogen atom etc., R^4 , R^5 , R^6 and R^7 independently represent a halogen atom etc.

PROCESO PARA PRODUCIR COMPUESTOS PESTICIDAS DE BENZAMIDAS

Campo de la Invención

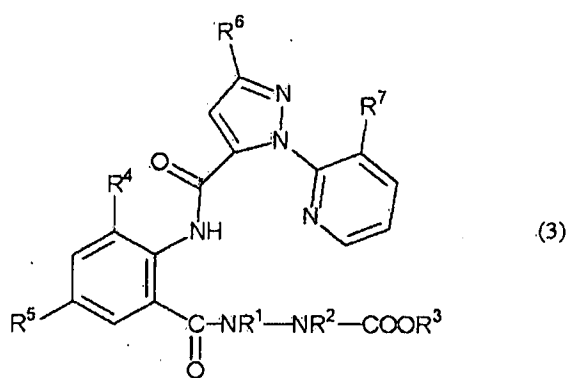
La presente invención se refiere a un nuevo proceso para producir un compuesto de amida, sus compuestos intermediarios, y similares.

Antecedentes de la Invención

A la fecha, se han desarrollado muchos compuestos para controlar artrópodos dañinos y han entrado en la práctica. Las Patentes WO 01/70671 y WO 03/015518 revelan ciertos compuestos de amidas que tienen actividad para el control de los artrópodos.

Breve Descripción de la Invención

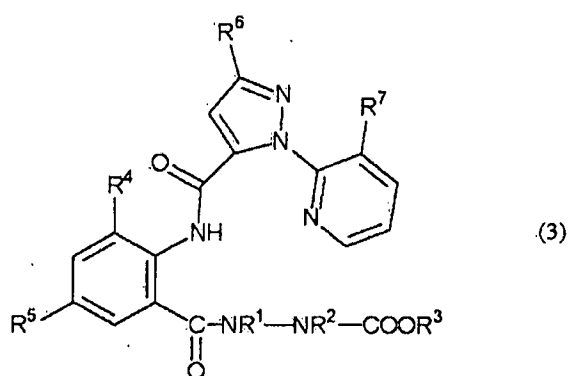
Los actuales inventores han estudiado intensamente un proceso para producir un compuesto de amida que tiene una excelente actividad de control sobre los artrópodos dañinos representados por la siguiente fórmula (3):



en donde R¹ representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R² representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R³ representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxialquilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquenilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquinilo

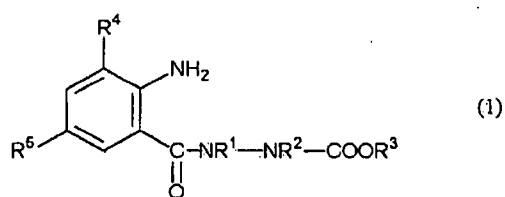
C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R^4 representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R^5 representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano o un grupo alquilo C1-C6
 5 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R^6 representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alquilo C1-6 halógeno opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno,
 10 un grupo alquiltio C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquilsulfinilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilsulfonilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R^7 representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno y, como resultado, se completó la presente invención. La presente invención provee:

[1] un proceso para producir un compuesto de amida representado por la fórmula (3)

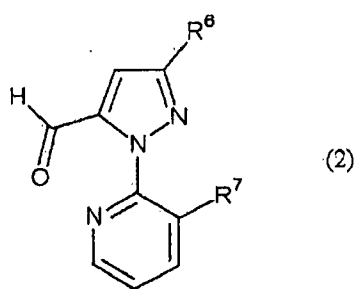


donde R^1 representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R^2 representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R^3 representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un
 25 átomo de halógeno, un grupo alcoxialquilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al

menos un átomo de halógeno, un grupo alquenilo C3-C6 opcionalmente sustituido
 con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquinilo C3-C6 opcionalmente
 sustituido con al menos un átomo de halógeno, R^4 representa al menos un átomo de
 halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo
 de halógeno, y R^5 representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de
 halógeno, un grupo ciano o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido un
 átomo de halógeno, R^6 representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de
 halógeno, un grupo ciano, un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al
 menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C6 opcionalmente sustituido con al
 menos un átomo de halógeno, un grupo alquiltio C1-C6 opcionalmente sustituido con
 al menos un átomo de halógeno, un grupo alquilsulfinilo C1-C6 opcionalmente
 sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilsulfonilo C1-C6
 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R^7 representa al
 menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido
 con un átomo de halógeno (en adelante denominado al compuesto (3)), el cual
 comprende hacer reaccionar un compuesto de anilina representado por la fórmula (1)



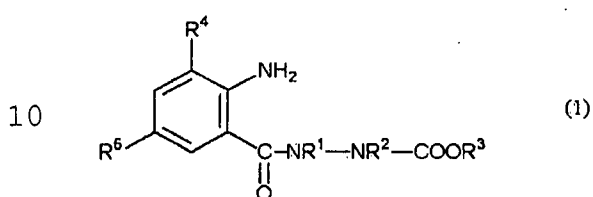
donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son como se definieron anteriormente (en
 adelante denominado el compuesto (1)) con un compuesto aldehído representado
 por la fórmula (2)



donde R^6 y R^7 son como se definieron anteriormente (en adelante denominado el compuesto (2)) y un solvente en presencia de un compuesto quinona;

[2] el proceso de acuerdo con lo anterior [1], donde el compuesto quinona es un compuesto seleccionado del grupo integrado por 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona, tetracloro-1,2-benzoquinona, y tetracloro-1,4-benzoquinona;

[3] un compuesto amina representado por la fórmula (1):



donde R^1 representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R^2 representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente -sustituido con al menos un átomo de halógeno, R^3 representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxialquilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquenilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquinilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R^4 representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R^5 representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno;

[4] el compuesto anilina de acuerdo con el anterior;

[3], donde R^1 representa un grupo metilo o un grupo etilo, y R^2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo;

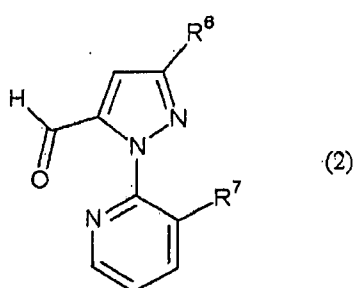
[5] el compuesto anilina de acuerdo con el anterior [4], donde R^1 y R^2 representa cada uno de ellos un grupo metilo;

[6] el compuesto anilina de acuerdo con el anterior [4], donde R^1 representa un grupo metilo y R^2 representa un átomo de hidrógeno;

[7] el compuesto anilina de acuerdo con el anterior [4], donde R^1 representa un grupo etilo y R^2 representa un átomo de hidrógeno;

5

[8] un compuesto aldehído representado por la fórmula (2):



10

donde R^6 representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquiltio C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquilsulfinilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilsulfonilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R^7 representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno;

15

[9] el compuesto aldehído de acuerdo con el anterior [8] donde R^6 representa al menos un átomo de halógeno o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno;

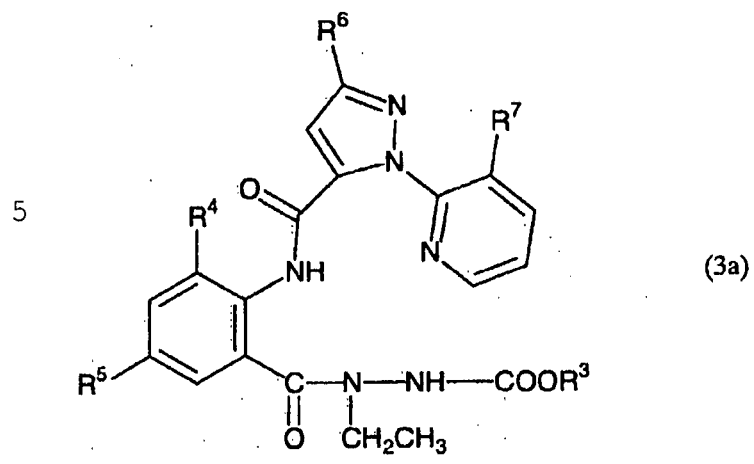
20

[10] el compuesto aldehído de acuerdo con el anterior [9], donde R^6 representa al menos un átomo de halógeno o un grupo trifluorometilo;

[11] el compuesto aldehído de acuerdo con el anterior [10] donde R^6 representa un átomo de cloro o un grupo trifluorometilo, y R^7 representa un átomo de cloro;

25

[12] un compuesto de amida representado por la fórmula (3a):



10 donde R³ representa un grupo alquilo C1-C6 donde representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxialquilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquenilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquinilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R⁵ representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R⁶ representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquiltio C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquilsulfinilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilsulfonilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R⁷ representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno;

25 [13] el compuesto de amida de acuerdo con el anterior [12], donde R³

representa un grupo metilo, R⁴ representa un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo metilo, R⁵ representa un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo ciano, R⁶ representa un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo trifluorometilo, y R⁷ representa un átomo de cloro;

5

[14] una composición plaguicida que compuesto de amida del anterior [12] o [13] en forma de principio activo;

[15] uso del compuesto de amida de acuerdo con los anteriores [12] o [13] en forma de principio activo para una composición plaguicida;

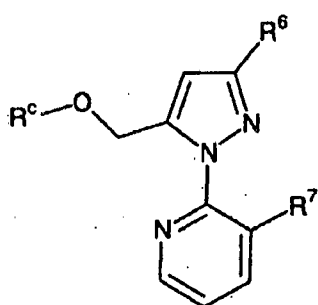
10

[16] un método para controlar un artrópodo dañino el cual comprende aplicar el compuesto de amida de acuerdo con los anteriores [12] o [13] directamente sobre el artrópodo dañino o en un lugar donde habita el artrópodo dañino;

[17] uso del compuesto de amida de acuerdo con los anteriores [12] o [13] para producir una composición plaguicida;

[18] un compuesto representado por la fórmula (17)

15



(17)

20

donde R⁶ representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquiltio C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquilsulfinilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilsulfonilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R⁷ representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido

25

con al menos un átomo de halógeno, y R^c representa un grupo alquilo C1-4;

[19] el compuesto de acuerdo con el anterior [18], donde R⁶ representa al menos un átomo de halógeno o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno; similares.

5

De acuerdo con el proceso de la presente invención, se puede producir el compuesto (3) que tiene una excelente actividad de control en artrópodos dañinos.

Descripción Detallada de la Invención

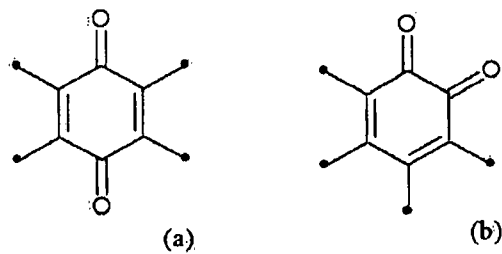
10

En el proceso de la presente invención, usualmente 0.5 a 2 moles del compuesto (2) se utiliza por 1 mol del compuesto (1). Las cantidades utilizadas del compuesto (1) y el compuesto (2) pueden variar dependiendo de la situación de reacción.

15

La reacción del compuesto (1) con el compuesto (2) se lleva a cabo en presencia de un compuesto quinona. El compuesto quinona tal como se utiliza en la presente se refiere a un compuesto obtenido reemplazando dos grupos atómicos CH en un compuesto aromático con grupos atómicos CO, y luego moviendo los enlaces dobles para formar una estructura quinoide. Los compuestos de quinona se clasifican someramente en compuestos p-quinona y compuestos o-quinona sobre una base de la estructura quinoide, y los compuestos p-quinona y los compuestos o-quinona tienen la siguiente estructura básica (a) y (b) respectivamente.

20



25

Ejemplos del compuesto quinona incluyen compuestos p-quinona tales como 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ), tetracloro-1,4-benzoquinona (p-cloranilo) y similares, y compuestos o-quinona tales como tetracloro-1,2-benzoquinona (o-cloranilo) y similares. En el proceso de la presente invención, se

utiliza preferentemente p-cloranilo u o-cloranilo.

La cantidad del compuesto quinona utilizado en la reacción es preferentemente 1 a 2 moles por 1 mol del compuesto (2), y la cantidad utilizada puede variar dependiendo de la situación de la reacción. Alternativamente, la reacción puede llevarse a cabo utilizando menos de 1 mol, esto es, una cantidad catalítica del compuesto quinona y no menos de 1 mol de agente co-oxidante por 1 mol del compuesto (2). En el caso de utilizar una cantidad catalítica del compuesto quinona, ejemplos de agentes co-oxidantes que se pueden utilizar incluyen oxígeno, peróxido de hidrógeno, hidroxiperóxido de alquilo, ácido percarboxílico, hipoclorito de sodio y similares.

La reacción se lleva a cabo en un solvente. Ejemplos de solventes que se pueden utilizar incluyen solventes de éter tales como 1,4-dioxano, éter dietílico, tetrahidrofurano, metil ter-butil éter, y similares; solventes hidrocarbonados halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2dicloroetano, clorobenceno y similares; solventes hidrocarbonados tales como hexano, heptano, tolueno, benceno, xileno y similares; solventes de nitrilo acetonitrilo y similares; solventes de amida tales N,N-dimetilformamida y similares; solventes de compuestos cíclicos que contienen nitrógeno tales como N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y similares; solventes apróticos, por ejemplo, solventes de sulfóxido tales como sulfóxido de dimetilo; solventes de ácido carboxílico tales como ácido acético y similares; solventes de cetona tales como acetona; isobutil metilcetona y similares; solventes estéricos tales como acetato de etilo y similares; solventes de alcohol tales como 2-propanol, ter-butil alcohol y similares; yagua. Dos o más de los solventes mencionados anteriormente se pueden utilizar como mezcla, y la reacción se puede llevar a cabo en un sistema de fase única un sistema bifásico.

La temperatura de la reacción usualmente está en el rango de 0 a 150°C, y el tiempo de reacción está usualmente en un rango de instantáneo a 72

horas.

En la reacción, un ácido puede estar presente según sea necesario. Ejemplos de ácidos que se pueden utilizar incluyen ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido perclórico y similares; ácidos carboxílicos tales como ácido acético, ácido benzoico y similares; ácidos sulfónicos tales como ácido metansulfónico, ácido bencensulfónico, ácido p-toluensulfónico, y similares; compuestos borónicos tales como trifluoruro de boro y similares; compuestos de aluminio tales como cloruro de aluminio (111), isopropóxido de aluminio (II) y similares; compuestos de titanio tales como tetracloruro de titanio (IV), isopropóxido de titanio (IV) y similares; compuestos de zinc tales como cloruro de zinc (II); compuestos de hierro tales como cloruro de hierro (III) y similares.

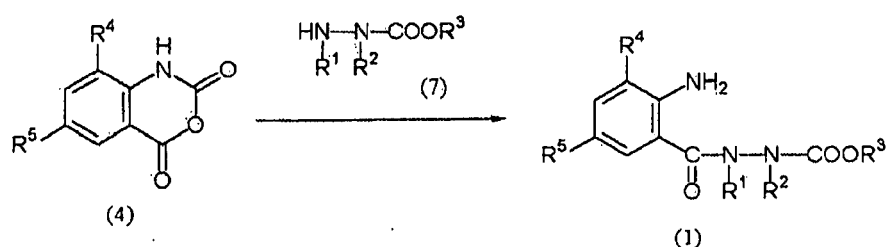
En el caso de utilizar un ácido en la reacción, la cantidad de ácido utilizada es usualmente 0.001 a 1 mol por 1 mol del compuesto (2), y la cantidad utilizada puede variar dependiendo de la situación de la reacción.

Después de la terminación de la reacción, la mezcla de reacción se vierte en agua y luego se extra con un solvente orgánico, o la mezcla de reacción se vierte en agua y los precipitados que se forman se recolectan por filtración, de este modo se puede aislar el compuesto (3). El compuesto aislado (3) se puede purificar posteriormente por re-cristalización, cromatografía o similar.

Luego, se explicará un proceso para producir el compuesto (1) y el compuesto (2) utilizado en el proceso de la presente invención.

El compuesto (1) se puede producir de acuerdo con el Esquema de reacción (1).

Esquema de reacción (1)



donde, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son como se definieron anteriormente.

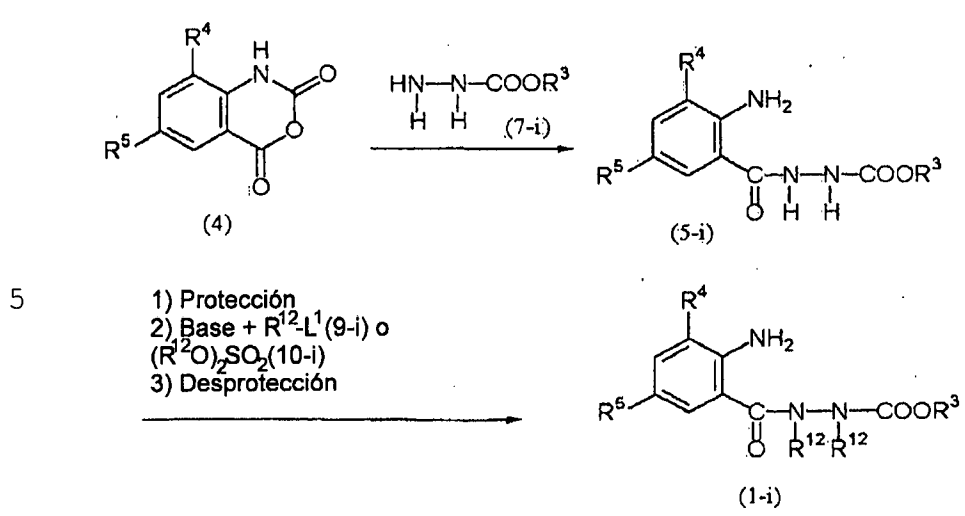
[Compuesto (4) $\rightarrow$ Compuesto (1)]

La cantidad del compuesto (7) utilizada es usualmente 1 mol por 1 mol de compuesto (4).

La reacción usualmente se lleva a cabo en presencia de un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4-dioxano, éter dietílico, tetrahidrofurano, metil-ter-butyl éter y similares, hidrocarburos tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, nitrilos tales como acetonitrilo y similares, solventes polares apróticos tales como N, N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, dimetil sulfóxido y similares, alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico y similares, y una mezcla de los mismos.

Entre los compuestos (1), un compuesto representado por la fórmula (1-i) se puede producir de acuerdo con el Esquema de reacción (2).

Esquema de reacción (2)



10 donde, R¹² representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, L¹ representa un grupo saliente (por ej. al menos un átomo de halógeno, un grupo metanosulfoniloxi o un grupo p-toluensulfoniloxi), y R³, R⁴ y R⁵ son como se definieron anteriormente.

[Compuesto (4) → Compuesto (5-i)]

La cantidad del compuesto (7-i) utilizado es usualmente 1 mol por 1 mol del compuesto (4).

15 La reacción usualmente se lleva a cabo en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4- dioxano, éter dietílico, tetrahidrofurano, metilo ter-butiléter y similares, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, nitrilos tales como acetonitrilo y similares, solventes polares apróticos tales como N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, sulfóxido de dimetilo y similares, 20 alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico y similares, y una mezcla de los mismos.

[Compuesto (5-i) → Compuesto (1-i)]

1) Protección

25 El grupo amino (-NH₂) sobre el anillo benceno del compuesto (5-i) se puede proteger con un grupo protector adecuado (por ej., grupo N-bencilideno, grupo

N-(1-metil) etilideno) descrito en Greene's Protective Groups in Organic Synthesis (WILEY) etc., si fuera necesario.

2) Base + R¹² - L¹ (9-i) o (R¹²O)₂SO₂ (10-i)

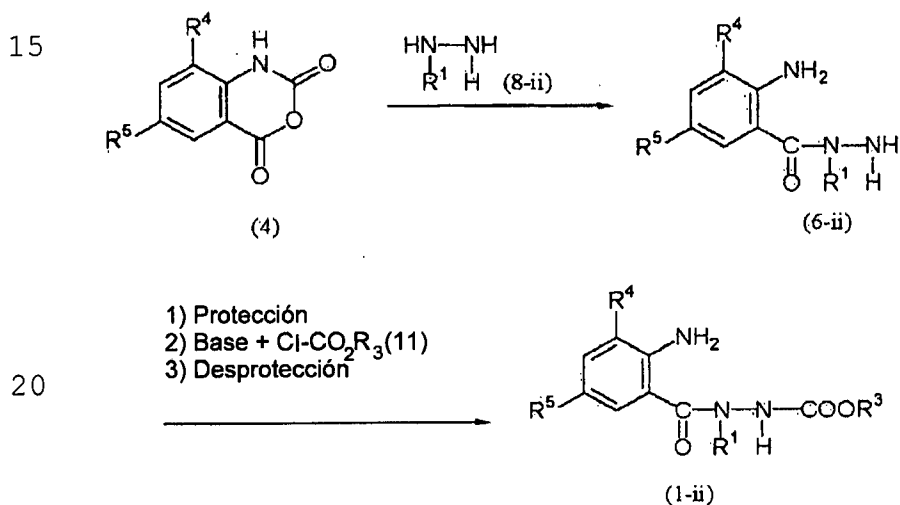
La cantidad del compuesto (9-i) o el compuesto (10-i) utilizada es usualmente 2 mol por 1 mol del compuesto (5-i) o un derivado del mismo en el cual el grupo amino está protegido.

Ejemplos de una base utilizada en la reacción incluyen carbonatos metálicos tales como carbonato de potasio, carbonato de sodio y similares, hidróxidos metálicos tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y similares.

3) Desprotección

El compuesto (1-i) en el cual el grupo amino está protegido se puede desproteger en condiciones conocidas. Entre los compuestos (1), un compuesto representado por la fórmula (I-ii) se puede producir de acuerdo con el Esquema de reacción (3).

Esquema de reacción (3)



en donde R¹, R², R⁴ y R⁵ son como se definieron. [Compuesto (4) →

Compuesto (6-ii)].

La cantidad del compuesto (8-ii) utilizada es usualmente 1 mol por 1

mol del compuesto (4).

La reacción usualmente se realiza en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4-dioxano, éter dietílico, tetrahidrofurano, metil ter-butil éter y similares, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, nitrilos tales como acetonitrilo y similares, solventes polares apróticos tales como N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, sulfóxido de dimetilo y similares, alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico y similares, y una mezcla de los mismos.

[Compuesto (6-ii) → Compuesto (1-ii)]

1) Protección

El grupo amino ($-NH_2$) en el anillo de benceno del compuesto (6-ii) puede ser protegido con un grupo protector adecuado (por ej, grupo N-bencilideno, grupo N-(1-metil) etilideno) descrito en Greene's Protective Groups in Organic Synthesis (WILEY) etc., si fuera necesario.

2) Base $Cl-CO_2R^3$ (11)

La cantidad del compuesto (11) utilizada es usualmente 1 mol por 1 mol del compuesto (6-ii) o un derivado del mismo en el cual el grupo amino está protegido. Ejemplos de bases utilizadas en la reacción incluyen carbonatos metálicos tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de cesio y similares, hidróxidos metálicos tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y similares, y hidruros metálicos tales como hidruro de sodio y similares.

3) Desprotección

El compuesto (1-ii) en el cual el grupo amino está protegido puede ser desprotegido en condiciones conocidas.

1) Protección

El grupo amino ($-NH_2$) en el anillo benceno del compuesto (5-ii) puede ser protegido con un grupo protector adecuado (por ej. grupo N-bencilideno, grupo N-(1-metil) etilideno) descrito en Greene's Protective Groups in Organic Synthesis (WILEY) etc., si fuera necesario.

2) Base + $R^{10} - L_1$ (9-iii) o $(R^{10}O)_2SO_2$ (10-iii)

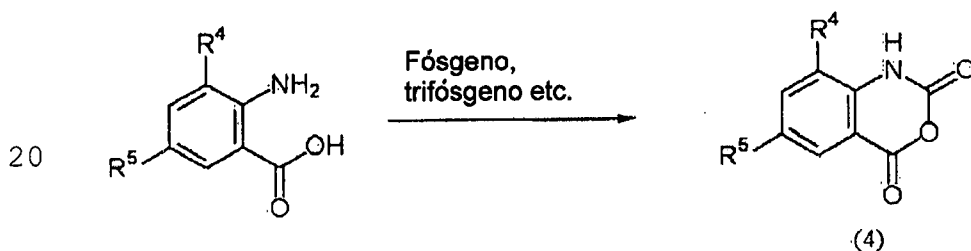
La cantidad del compuesto (9-iii) o el compuesto (10-iii) utilizada es usualmente 1 mol por 1 mol del compuesto (5-ii) o un derivado del mismo en el cual el grupo amino está protegido. Ejemplos de bases utilizadas en la reacción incluyen carbonatos metálicos tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de cesio y similares, hidróxidos metálicos tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y similares, e hidruros metálicos tales como hidruro de sodio y similares.

3) Desprotección

El compuesto (I-iii) en el cual el grupo amino está protegido puede ser desprotegido en condiciones conocidas.

El compuesto (4) es un compuesto conocido, o se puede producir de acuerdo con el siguiente Esquema de reacción (5).

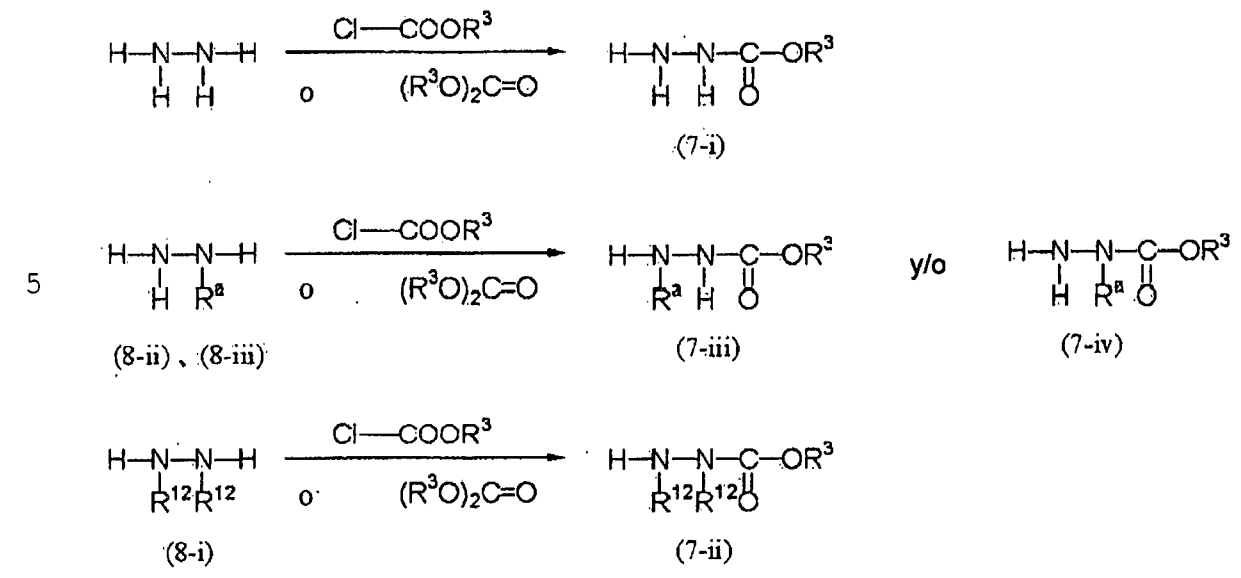
Esquema de reacción (5)



en donde R^4 y R^5 son como se definen anteriormente.

Los compuestos (7-i) (7-ii), (7-iii) y (7-iv) son compuestos conocidos, o se pueden preparar de acuerdo con el siguiente Esquema de reacción (6).

Esquema de reacción (6)



La cantidad de Rb-CHO utilizada es usualmente 1 a 2 mol por 1 mol del compuesto (7-i).

La reacción usualmente se lleva a cabo en un solvente.

5 Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4-dioxano, éter dietílico, tetrahidrofurano, metil ter-butiléter y similares, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, nitrilos tales como acetonitrilo y similares, solventes polares apróticos tales como N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, sulfóxido de dimetilo y similares, alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico y similares, y una mezcla de los mismas.

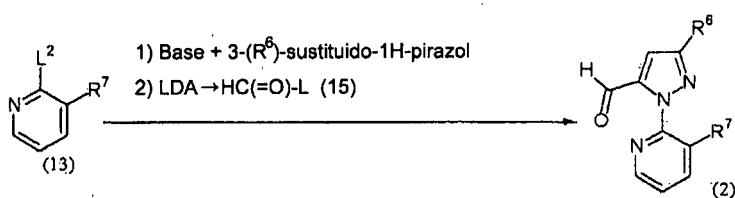
[Compuesto (16) → Compuesto (7-v)]

La cantidad de borohidruro de sodio utilizada es usualmente 0,25 a 2 mol por 1 mol del compuesto 16).

15 La reacción usualmente se lleva a cabo en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4-dioxano, éter dietílico, tetrahidrofurano, metil ter-butil éter y similares, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, nitrilos tales como acetonitrilo y similares, solventes polares apróticos tales como N, N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, sulfóxido de dimetilo y similares, alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol isopropílico y similares, y una mezcla de los mismos.

El compuesto (2) se puede producir de acuerdo con un método, por ejemplo, que se muestra en el siguiente Esquema de reacción (8).

Esquema de reacción (8)



donde, L² representa un grupo saliente (por ej. átomo de halógeno, grupo metilsulfonilo, etc., L³ representa un grupo saliente (por ej. grupo metoxi, grupo etoxi, grupo N,N-dimetilamino, grupo 1-imidazolilo, etc.), y R⁶ y R⁷ son como se definieron anteriormente.

[Compuesto (13) → Compuesto (2)]

1) Base + 3-(R⁶)-sustituido-pirazol

La cantidad de 3-(R⁶)-sustituido-1H-pirazol utilizada es usualmente 1 mol por 1 mol del compuesto (13). Ejemplos de bases utilizadas en la reacción incluyen carbonatos metálicos tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de cesio y similares, hidróxidos metálicos tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y similares, e hidruros metálicos tales como hidruro de sodio y similares.

La reacción usualmente se lleva a cabo en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4-dioxano, éter dietílico, tetrahidrofurano, metil ter-butiléter y similares, nitrilos tales como acetonitrilo y similares, solventes polares apróticos tales como N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, sulfóxido de dimetilo y similares, y una mezcla de los mismos.

2) LDA, luego HC(=O)-L³ (15)

La cantidad de LDA (diisopropilamida de litio) utilizada es usualmente 1 mol y la cantidad del compuesto (15) utilizada es usualmente 1 mol, por 1 mol de 2-(3-(R⁶)-sustituido-1H-pirazol-1-il)-3-(R⁷)-piridina sustituida.

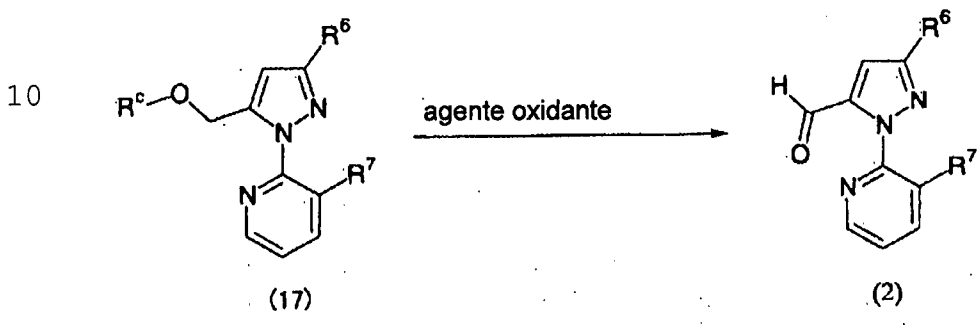
La reacción usualmente se lleva a cabo en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4-dioxano, éter dietílico, tetrahidrofurano,

metil ter-butiléter y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, y una mezcla de los mismos.

El compuesto (13) es un compuesto conocido, o se puede producir a partir de un compuesto conocido de acuerdo con un método conocido.

5 El compuesto (2) además se puede producir de acuerdo con un método, por ejemplo, que se muestra en el siguiente Esquema de reacción (9).

Esquema de reacción (9)



donde R^c representa un grupo alquilo C1-C4, y R⁶ y R⁷ son como se definieron anteriormente.

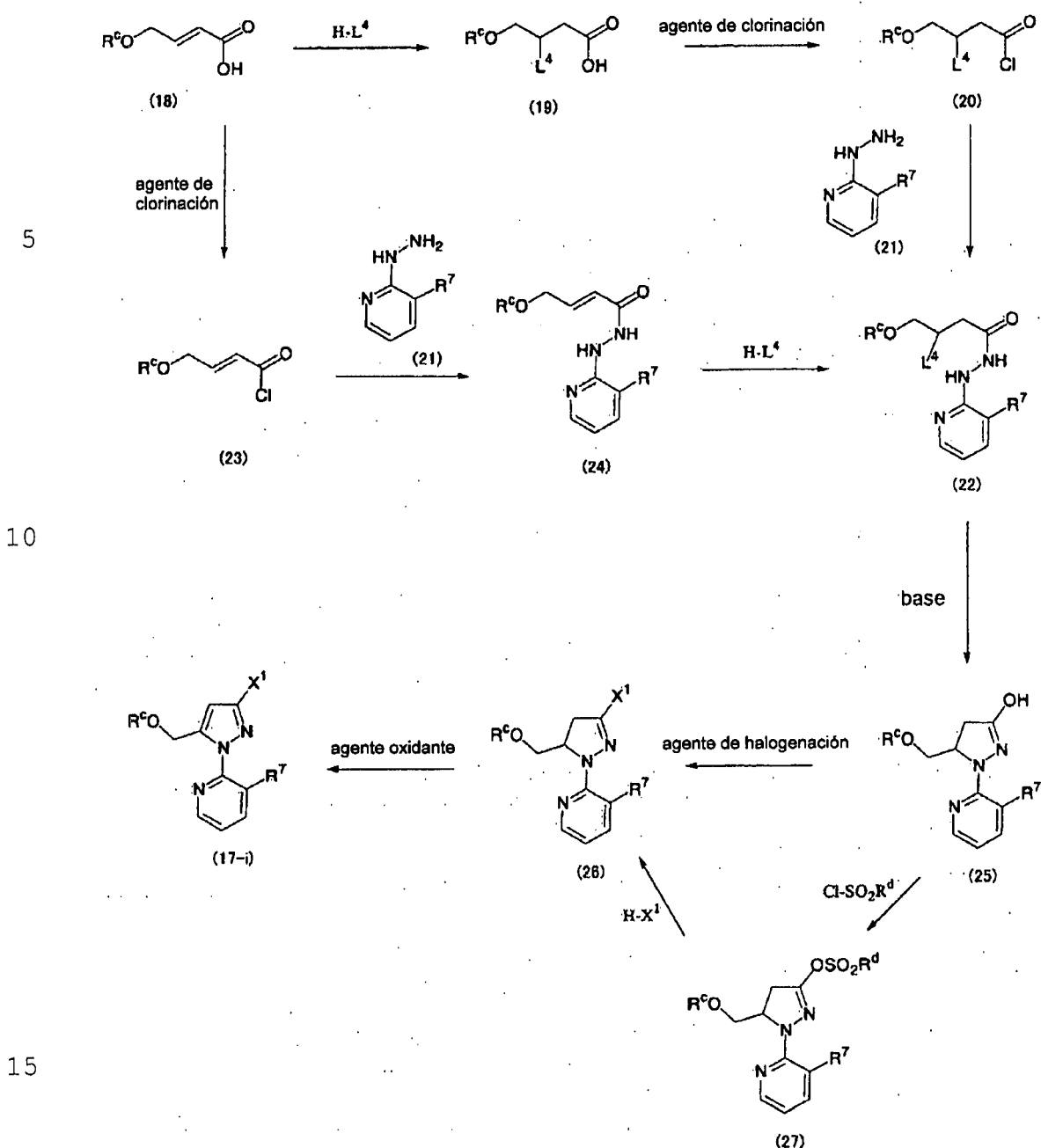
Ejemplos de agentes oxidantes utilizados en la reacción incluyen persulfatos tales como persulfato de sodio, persulfato de potasio, persulfato de amonio y similares. La cantidad de agente oxidante utilizada es usualmente 1 a 2 mol por 1 mol del compuesto (17).

La reacción usualmente se lleva a cabo en un solvente.

Ejemplos de solventes incluyen nitrilos tales como acetonitrilo y similares, agua y una mezcla de los mismos.

20 Entre los compuestos (17), se puede producir un compuesto representado por la fórmula (17-1), por ejemplo, de acuerdo con el Esquema de reacción (10).

Esquema de reacción (10)



donde R^d representa un grupo metilo, un grupo fenilo o un grupo p-tolilo, L^4 representa un átomo de cloro, o un átomo de bromo, X^1 representa un átomo de halógeno, y R^c y R^7 son como se definieron anteriormente.

[Compuesto (18) → Compuesto(19)]

Ejemplos de $H-L^4$ incluyen cloruro de hidrógeno y bromuro de hidrógeno.

La reacción usualmente se lleva a cabo en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4-dioxano, éter dietílico, metil ter-butil éter

y similares, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1, 2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, y una mezcla de los mismos.

[Compuesto (19) → Compuesto (20)]

5

Ejemplos de agentes de clorinación utilizados en la reacción incluyen bicloruro de oxalilo, cloruro de tionilo y similares. La cantidad de agente de clorinación utilizada es usualmente 1 a 10 mol por 1 mol del compuesto (19).

La reacción se realiza en condiciones sin solvente o en un solvente.

10

Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1, 4-dioxano, éter dietílico, metil ter-butil éter y similares, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, nitrilos tales como acetonitrilo y similares, y una mezcla de los mismos.

[Compuesto (20) → Compuesto (22)]

15

La reacción se realiza usualmente en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4- dioxano, éter dietílico, tetrahidrofurano, metil ter-butil éter y similares, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, nitrilos tales como acetonitrilo y similares, solventes polares apróticos tales como N, N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, 1,3dimetil-2-imidazolidinona, sulfóxido de dimetilo y similares, y una mezcla de los mismos.

20

La cantidad del compuesto (21) utilizada reacción es usualmente 1 mol por 1 mol del compuesto (20).

25

La reacción se lleva a cabo en presencia de una base, según sea necesario. Ejemplos de bases incluyen compuestos heterociclicos que contienen nitrógeno, tales como piridina, picolina, 2,6-lutidina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno

(OBU), 1,5-diazabicyclo [4.3.0] 5-noneno (DEN) y similares, aminas terciarias tales como trietilamina, N,N-diisopropiletilamina y similares, y similares. La cantidad de base utilizada es usualmente 1 mol o más por 1 mol del compuesto (20).

[Compuesto (18) → Compuesto (23)].

5

Ejemplos de agentes de clorinación utilizados en la reacción incluyen bicloruro de oxalilo, cloruro de tionilo, y similares. La cantidad de agente de clorinación utilizada es usualmente 1 a 10 mol por 1 mol del compuesto (13).

10 La reacción se lleva a cabo en condiciones sin solvente o en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4-dioxano, éter dietílico, metil terbutil éter y similares, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, nitrilos tales como acetonitrilo y similares, y una mezcla de los mismos.

[Compuesto (23) → Compuesto (24)].

15 La reacción usualmente se lleva a cabo en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4-dioxano, éter dietílico, tetrahidrofurano, metil ter-butil éter y similares, hidrocarburos haloCjenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, nitrilos tales como acetonitrilo y similares, solventes polares apróticos tales como N, N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, sulfóxido de
20 dimetilo y similares, y una mezcla de los mismos.

La cantidad del compuesto del título (21) utilizada en la reacción es usualmente 1 mol por 1 mol del compuesto del título (23).

25 La reacción del título se realiza en presencia de una base, según sea necesario. Ejemplos de bases incluyen compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno tales como piridina, picolina, 2,6-lutidina 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]7-

undeceno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0] 5-noneno (DBN) y similares, aminas terciarias tales como trietilamina, N,N-diisopropiletilamina y similares, y similares. La cantidad de base utilizada es usualmente 1 mol o más por 1 mol del compuesto (23).

[Compuesto (24) Compuesto (22)]

5

Ejemplos de H-L⁴ incluyen cloruro de hidrógeno y bromuro de hidrógeno.

10

La reacción usualmente se lleva a cabo en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4-dioxano, éter dietílico, metil ter-butil éter y similares, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1, 2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, y una mezcla de los mismos.

[Compuesto (22) → Compuesto (25)]

15

La reacción se lleva a cabo en presencia de una base. Ejemplos de bases utilizadas en la reacción incluyen carbonatos metálicos tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de hidrógeno sódico, carbonato de hidrógeno potásico, carbonato de calcio, carbonato de cesio y similares. La cantidad de base utilizada es usualmente 1 mol o más por 1 mol del compuesto (22)

20

La reacción usualmente se lleva a cabo en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4-dioxano, éter dietílico, tetrahidrofurano, metil ter-butil éter y similares, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, nitrilos tales como acetonitrilo y similares, solventes polares apróticos tales como N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, 1,3dimetil-2-imidazolidinona, sulfóxido de dimetilo y similares, y una mezcla de los mismos.

25

[Compuesto (25) → Compuesto (26)]

Ejemplos de agentes de halogenación utilizado en la reacción incluyen

bicloruro de oxalilo, cloruro de tionilo, oxicloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo, bromuro de tionilo, oxibromuro de fósforo, pentabromuro de fósforo y similares. La cantidad del agente de halogenación utilizada es usualmente 1 a 10 moles por 1 mol del compuesto (25).

5

La reacción se lleva a cabo en condiciones sin solvente o en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1, 4-dioxano, éter dietílico, metil terbutil éter y similares, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, nitrilos tales como acetonitrilo y similares, y una mezcla de los mismos.

10

[Compuesto (25) Compuesto (27)]

Los ejemplos de $C1-SO_2R^d$ incluyen cloro de metansulfonilo, cloruro de bencenosulfonilo, cloruro de ptoluensulfonilo y similares. La cantidad de $C1-SO_2R^d$ utilizada es usualmente 1 mol por 1 mol del compuesto (25).

La reacción se realiza usualmente en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4dioxano,

15

éter dietílico, tetrahidrofurano, metil ter-butil éter y similares, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, tetracloruro de dibromometano, cloroformo, bromoformo, carbono, 1, 2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, nitrilos tales como acetonitrilo y similares, solventes polares apróticos tales como N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, sulfóxido de dimetilo y similares, y una mezcla de los mismos.

20

La reacción se lleva a cabo en presencia de una base, según sea necesario. Ejemplos de bases incluyen compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno tales como piridina, picolina, 2,6-lutidina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]7-undeceno (DED), 1,5-diazabicyclo [4.3. 0] 5-noneno (DBN) y similares, aminas terciarias tales

25

como trietilamina, N,N-diisopropiletilamina y similares, y similares. La cantidad de base utilizada es usualmente 1 mol o more por 1 mol del compuesto (25).

[Compuesto (27) → Compuesto (26)]

5 Ejemplos de $H-X^2$ incluyen cloruro de hidrógeno y bromuro de hidrógeno.

La reacción se lleva a cabo usualmente en un solvente. Ejemplos de solventes incluyen éteres tales como 1,4-dioxano, éter dietílico metil ter-butil éter y similares, hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, dibromometano, 10 cloroformo, bromoformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, ácidos carboxílicos tales como ácido acético y similares, y una mezcla de los mismos.

[Compuesto (26) Compuesto (17i)]

Ejemplos de agentes oxidantes utilizados en la reacción incluyen persulfatos tales como persulfato sódico, persulfato potásico, persulfato de amonio y similares, compuestos de quinona tales como 2, 3-dicloro- 5,6 -diciano-1,4- benzoquinona (DDQ) tetracloro-l, 4-benzoquinona (p-cloranilo) tetrabromo-l,4- 15 benzoquinona (p-bromanilo), tetracloro-1,2-benzoquinona (o-cloranilo), tetrabromo-1,2-benzoquinona (o-bromanilo) y similares, halógenos tales como cloro, bromo y similares, y similares.

En el caso de utilizar un persulfato como agente oxidante, la cantidad de agente oxidante es usualmente 1 a 2 moles por 1 mol del compuesto (26), y la 20 reacción normalmente se lleva a cabo en un solvente y ejemplos de los mismos incluyen nitrilos tales como acetonitrilo y similares; agua y una mezcla de los mismos.

En el caso de utilizar un compuesto de quinona como agente oxidante, la cantidad de agente oxidante es usualmente 1 a 2 moles por 1 mol del compuesto (26). La reacción se lleva a cabo en un solvente y ejemplos de los mismos incluyen 25 éteres tales como 1, 4-dioxano, éter dietílico, tetrahidrofurano, metil ter-butil éter y

similares; hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, cloroformo, bromoformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y similares; hidrocarburos tales como hexano, heptano, tolueno, benceno, xileno y similares; amidas tales como N,N-dimetilformamida y similares; compuestos heterocíclicos que
5 contienen nitrógeno tales como N-metilpirrolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, y similares; solventes polares apróticos, por ejemplo, solventes sulfoxídicos tales como sulfóxido de dimetilo y similares, ácidos carboxílicos tales como ácido acético y similares; cetonas tales como acetona, isobutil metil cetona y similares; ésteres tales
10 como acetato de etilo y similares, alcoholes tales como 2-propanol, alcohol terbutílico y similares, yagua. Dos o más de los solventes antes mencionados se pueden utilizar como mezcla, y la reacción se puede llevar a cabo en un sistema de fase única o un sistema bifásico.

En el caso de utilizar un átomo de halógeno como agente oxidante, la reacción se lleva a cabo en presencia de un solvente y una base según sea necesario. La cantidad de agente oxidante usualmente es 1 mol hasta una cantidad de exceso por 1 mol del compuesto (26). Ejemplos de solventes usualmente
15 utilizados en la reacción incluyen hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, dibromometano, cloroformo, bromoformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno, benceno, xileno y similares, y una mezcla de los mismos. Ejemplos de bases incluyen carbonatos metálicos tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio,
20 carbonato de hidrógeno sódico, carbonato de hidrógeno potásico, carbonato de calcio, carbonato de cesio y similares. La cantidad de base utilizada es usualmente 1 mol o más por 1 mol del compuesto (26).

En el caso de utilizar aire como agente oxidante, la reacción se lleva a cabo en presencia de un solvente y un catalizador según sea necesario. Ejemplos de
25 solventes usualmente utilizados en la reacción incluyen hidrocarburos

halogenados tales como diclorometano, dibromometano, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2 -dicloroetano, clorobenceno y similares, hidrocarburos tales como tolueno,

benceno, xileno y similares, y una mezcla de los mismos. Ejemplos de catalizador incluyen haluros metálicos tales como cloruro de hierro(III), bromuro de hierro(III) y similares. La cantidad de catalizador utilizada es usualmente 0,001 a 1 mol por 1 mol del compuesto (26).

El compuesto (1), el compuesto (2) y sus compuestos intermediarios descritos anteriormente se pueden aislar y purificar por un método convencional tal como separación líquida, filtración, recristalización, cromatografía de columna, cromatografía de columna de alta resolución (HPLC), HPLC preparativa de presión media, cromatografía de columna con resina para desalación, re-precipitación, destilación, o similares.

Luego, se dará una explicación respecto de cada sustituyente representado por R1, R2, R3, R4, RS, R6 y R7 en el compuesto (1), el compuesto (2) y el compuesto (3).

Ejemplos de "átomos de halógeno" incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

Ejemplos de "grupos alquilo C1-C6 opcionalmente sustituidos con al menos un átomo de halógeno" incluyen un

grupo metilo, un grupo trifluorometilo, un grupo triclorometilo, un grupo clorometilo, un grupo diclorometilo, un grupo fluorometilo, un grupo difluorometilo, un grupo etilo, un grupo pentafluorometilo, un grupo 2,2,2-trifluoroetilo, un grupo 2,2,2-tricloroetilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo heptafluoroisopropilo, un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo ter-butilo, un grupo pentilo y un grupo hexilo.

Ejemplos del "grupo alcoxialquilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno" incluyen un grupo 2-metoxietilo, un grupo 2-etoxietilo y un grupo 2-isopropiloxietilo.

5 Ejemplos del "grupo alquenilo C2-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno" incluyen un grupo 2-propenilo, un grupo 3-cloro-2-propenilo, un grupo 2-cloro-3-propenilo, un grupo 3,3-dicloro-2-propenilo, un grupo butenilo, un grupo 3 -butenilo, un grupo 2-metil- 2-propenilo, un grupo 3-metil-2 -butenilo, un grupo 2-pentenilo y un grupo 2-hexenilo.

10 Ejemplos del "grupo alquinilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno" incluyen un grupo 2-propinilo, un grupo 3-cloro-2-propinilo, un grupo 3-bromo-2-propinilo, un grupo 2-butenilo y un grupo 3-butenilo.

Ejemplos del "grupo alcoxi C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno" incluyen un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo 2,2,2-trifluoroetoxi, un grupo propoxi, un grupo sec-butoxi y un grupo ter-butoxi.

15 Ejemplos del "grupo alquiltio C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno" incluyen un grupo metilitio, un grupo trifluorometiltio, un grupo etiltio, un grupo propiltio, un grupo isopropiltio, un grupo butiltio, un grupo isobutiltio, un grupo sec-butiltio, un grupo ter-butiltio, un grupo pentiltio y un grupo hexiltio.

20 Ejemplo del "grupo alquilsulfinilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno" incluyen un grupo metilsulfinilo, un grupo un grupo trifluorometilsulfinilo, un grupo etilsulfinilo, un grupo propilsulfinilo, un grupo isopropilsulfinilo, un grupo butilsulfinilo, un grupo isobutilsulfinilo, un grupo secbutilsulfinilo, un grupo ter-butilsulfinilo, un grupo pentilsulfinilo y un grupo hexilsulfinilo.

25 Ejemplos del "grupo alquilsulfonilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno" incluyen un grupo metilsulfonilo, un grupo

trifluorometilsulfonilo, un grupo etilsulfonilo, un grupo propilsulfonilo, un grupo isopropilsulfonilo, un grupo butilsulfonilo, un grupo isobutilsulfonilo, un grupo sec-butilsulfonilo, un grupo ter-butilsulfonilo, un grupo pentilsulfonilo y un grupo hexilsulfonilo.

5

Los ejemplos del compuesto (1) incluyen los siguientes aspectos:

un compuesto representado por la fórmula (1) donde R^2 es un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno;

10

un compuesto representado por la fórmula (1) en donde R^2 es un átomo de hidrógeno;

un compuesto representado por la fórmula (1) en donde R^1 es un grupo metilo o un grupo etilo y R^2 es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo;

un compuesto representado por la fórmula (1) en donde R^1 y R^2 son grupos metilo;

un compuesto representado por la fórmula (1) en donde R^1 es un grupo metilo y R^2 es un átomo de hidrógeno;

15

un compuesto representado por la fórmula (1) en donde R^1 es un grupo etilo y R^2 es un átomo de hidrógeno;

un compuesto representado por la fórmula (1) en donde R^1 es un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno;

20

un compuesto representado por la fórmula (1) donde R^3 es un grupo metilo o un grupo etilo;

un compuesto representado por la fórmula (1) donde R^4 es al menos un átomo de halógeno o un grupo metilo;

un compuesto representado por la fórmula (1) donde R^5 es al menos un átomo de halógeno o un grupo ciano;

25

un compuesto representado por la fórmula (1) donde R^4 es al menos un

átomo de halógeno o un grupo metilo y R^5 es al menos un átomo de halógeno o un grupo ciano;

5 un compuesto representado por la fórmula (1) donde R^1 es un grupo metilo o un grupo etilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, R^3 es un grupo metilo o un grupo etilo, R^4 es al menos un átomo de halógeno o un grupo metilo, y RS es al menos un átomo de halógeno o un grupo ciano;

10 un compuesto representado por la fórmula (1) donde R^1 , R^2 y R^3 son grupos metilo, R^4 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo metilo, y RS es un átomo de cloro, un átomo de bromo, o un grupo ciano;

un compuesto representado por la fórmula (1) donde R^1 es un grupo metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es un grupo metilo, R^4 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo metilo, y R^5 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo ciano; y

15 un compuesto representado por la fórmula (1) donde R^1 es un grupo etilo, R^2 es un grupo hidrógeno, R^3 es un grupo metilo, R^4 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo metilo, y R^5 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo ciano.

Los ejemplos del compuesto (2) incluyen los siguientes aspectos:

20 un compuesto representado por la fórmula (2) donde R^6 es al menos un átomo de halógeno o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno; un compuesto representado por la fórmula (2) donde R^6 es al menos un átomo de halógeno o un grupo trifluorometilo;

un compuesto representado por la fórmula (2) donde R^7 es al menos un átomo de halógeno;

25 un compuesto representado por la fórmula (2) donde R^6 es al menos un átomo de halógeno o un grupo trifluorometilo y R^7 es al menos un átomo de halógeno; y

un compuesto representado por la fórmula (2) donde R^6 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo trifluorometilo y R^7 es un átomo de cloro.

Los ejemplos del compuesto (3) incluyen los siguientes aspectos:

5 un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^2 es un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno;

un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^2 es un átomo de hidrógeno;

10 un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^1 es un grupo metilo o un grupo etilo y R^2 es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo;

un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^1 y R^2 son grupos metilo;

un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^1 es un grupo metilo y R^2 es un átomo de hidrógeno;

un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^1 es un grupo etilo y R^2 es un átomo de hidrógeno;

15 un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^3 es un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno.

un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^3 es un grupo metilo o un grupo etilo;

20 un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^4 es al menos un átomo de halógeno o un grupo metilo;

un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^5 es al menos un átomo de halógeno o un grupo ciano;

25 un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^4 es al menos un átomo de halógeno o un grupo metilo y R^5 es al menos un átomo de halógeno o un grupo ciano;

un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^6 es al menos un átomo de halógeno o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno;

5 un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^6 es al menos un átomo de halógeno o un grupo trifluorometilo;

un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^7 es al menos un átomo de halógeno;

10 un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^6 es al menos un átomo de halógeno o un grupo trifluorometilo y R^7 es al menos un átomo de halógeno;

un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^1 es un grupo metilo o un grupo etilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, R^3 es un grupo metilo o un grupo etilo, R^4 es al menos un átomo de halógeno o un grupo metilo, R^5 es al menos un átomo de halógeno o un grupo ciano, R^6 es al menos un átomo de halógeno o un grupo trifluorometilo, y R^7 es al menos un átomo de halógeno;

15 un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^1 , R^2 y R^3 son grupos metilo, R^4 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo metilo, R^5 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo ciano, R^6 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo trifluorometilo, y R^7 es un átomo de cloro;

20 un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^1 es un grupo metilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es un grupo metilo, R^4 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo metilo, R^5 es un átomo de cloro, un átomo de bromo un o un grupo ciano, R^6 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo trifluorometilo, R^7 es un átomo de cloro;

25 un compuesto representado por la fórmula (3) donde R^1 es un grupo etilo, R^2 es un átomo de hidrógeno, R^3 es un grupo metilo, R^4 es un átomo de cloro,

un átomo de bromo o un grupo metilo, R^5 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo ciano, R^6 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo trifluorometilo, y R^7 es un átomo de cloro.

Ejemplos del compuesto (17) incluyen los siguientes aspectos:

5

un compuesto representado por la fórmula (17) donde R^6 es al menos un átomo de halógeno o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno;

10

un compuesto representado por la fórmula (17) donde R^6 es al menos un átomo de halógeno o un grupo trifluorometilo;

un compuesto representado por la fórmula (17) donde R^7 es un átomo de halógeno;

un compuesto representado por la fórmula (17) donde R^6 es al menos un átomo de halógeno o un grupo trifluorometilo, y R^7 es al menos un átomo de halógeno y un compuesto representado por la fórmula (17) donde R^6 es un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo trifluorometilo, R^7 es un átomo de cloro.

15

El compuesto (3) producido por el proceso de la presente invención tiene una excelente actividad de control sobre los artrópodos dañinos. Ejemplos de artrópodos que pueden ser controlados por el compuesto (3) incluyen artrópodos como los que se mencionan a continuación.

20

Hemípteros: saltahojas (Delphacidae) tales como pequeño salta hoja marrón (*Laodelphax striatellus*) salta hoja marrón del arroz (*Nilaparvata lugens*) y salta hoja del arroz de lomo blanco (*Sogatella furcifera*) salta hojas (Deltocephalidae) tales como saltahoja del arroz verde (*Nephotettix cincticeps*), saltahoja del arroz verde (*Nephotettix virescens*), y saltahoja verde del té (*Empoasca onukii*) pulgones (Aphididae) tales como pulgón del algodón (*Aphis gossypii*), pulgón del durazno verde (*Myzus persicae*), pulgón del repollo (*Brevicoryne brassicae*), pulgón espiroa (*Aphis spiraeola*), pulgón de la papa (*Macrosiphum euphorbiae*) pulgón de la patata

25

(*Aulacorthum soiani*), pulgón verde la avena (*Rhopalosiphum padi*) pulgón de cítricos tropicales (*Toxoptera citricidus*), y pulgón verde harinoso del ciruelo (*Hyalopterus pruni*) chinches verdes (*Pentatomidae*) tales como chinche verde (*Nezara antennata*) chinche de algodón hedionda (*Riptortus clavetus*), chinche del arroz (*Leptocorisa chinensis*), chinches de manchas blancas (*Eysarcoris parvus*) / y chinches verdes (*Halyomorpha mista*) moscas blancas (*Aleyrodidae*) tales como mosca blanca de invernadero (*Trialeurodes vaporariorum*), mosca blanca de la patata (*Hemisia tabaci*) mosca blanca de la hoja plateada (*Bemisia argentifolii*) mosca blanca del cítrico (*Dialeurodes citri*), y mosca blanca del cítrico (*Aleurocanthus spiniferus*) incrustaciones (*Coccidae*) tales como costra roja de California (*Acnitella aurantii*), costra de San Jose (*Comstockaspis perniciosa*) / costra del cítrico (*Unaspis citri*), costra de cera roja (*Cezoplastes zubens*), costra del algodón (*Icerya purchasi*), cochinilla algodonera japonesa (*Planococcus kraunhiae*) chinche del banano (*Pseudococcus icxigispinis*) y costra del durazno blanco (*Pseudaulacaspis pentagona*) insectos de encaje (*Tingidae*) pulguillas (*Psyllidae*) etc.

Lepidópteros:

Polillas del piral (*Pyrauidae*) tales como barrenadores del arroz (*Chilodes suppressalis*), barrenadores del arroz amarillo (*Tryporyza incertulas*), barrenadores del arroz (*Cnaphalocrocis medinalis*) barrenadores del algodón (*Notarcha dercgate*) polilla de la fruta seca (*Plodia interpunctella*), barrenador del maíz (*Ostrinia furnacalis*) gusano del repollo (*Heliothis virescens*), y gusano del césped (*Pediasia teterzellus*); mochuelos (*Noctuidae*) tales como gusano gris (*Spodoptera litura*) gusano soldado (*Spodoptera exigua*), gusano soldado (*Pseudaletia separata*), gusano soldado del repollo (*Mamestra brassicae*), gusano negro (*Agrotis ipsilon*) , oruga de la remolacha (*Plusia nigrisigna*), *Thanaos plusia* spp., *Heliothis* spp., y *Helicoverpa* spp.; mariposas blancas y otras (*Pieridae*) tales como mariposas comunes (*Pieris rapae*); polillas del tortrix (*Tortricidae*) tales como *Adoxophyes* spp., polilla de la

fruta (*Grapholita molesta*), barrenador de la soja (*Leguminivora glycinevorella*), oruga del frijol (*Matsumuraesia azukivara*), oruga de la fruta del verano (*Adaxaphyes arana fasciata*), oruga más pequeña del té (*Adoxophyes* sp.), oruga del té (*Homona magnanima*) oruga de la manzana (*Archips fuscocupreanus*), y gusano de la manzana (*Cydia pomonella*) minadoras de las hojas de los frutales (*Gracillariidae*) tales como minadora de la hoja del té (*Caloptilia theivora*), y minadora de las hojas de los frutales (*Phyllonorycter ringoneella*); *Carposinidae* tales como gusano de la fruta del durazno (*Carposina niponensis*); polillas (*Lyoniidae*) tales como *Lyonieta* spp.; gusanos de penacho (*Lymantriidae*) tales como *Lymantria* spp., y *Euproctis* spp.; polillas (*Yponomeutidae*) tales como palomilla de dorso diamante (*Plutella xylostella*) polillas (*Gelechiidae*) tales como oruga que ataca las vainas de los árboles (*Pectinophora gossypiella*), y polilla de la papa (*Phthorimaea operculella*); orugas peludas y aliados (*Aroliidae*) tales como gusanos de bolsa (*Hyphantria cunea*); polillas (*Tineidae*) tales como polilla de la ropa (*Tinca translucens*), y polillas de la ropa (*Tineola bisselliella*); etc.

Tisanópteros:

Trips (*Thripidae*) tales como trips de los cítricos (*Frankliniella occidentalis*), Trips parisi, trips del té amarillo (*Scirtothrips dorsalis*) trips de la cebolla (*Thrips tabaci*), trips de las flores (*Frankliniella intonsa*), etc.

Dípteros:

Mosca doméstica (*Musca domestica*) mosquito común (*Culex pipiens pallens*) / tábanos (*Tabanus trigonus*), mosca de la cebolla (*Hyalellyna antiqua*), mosca de la semilla (*Hyalellyna platura*) *Anopheles sinensis*, minador del arroz (*Ormyza oryzae*) minador de la hoja de arroz (*Hydrellia griseola*) / mosca del arroz (*Ormyza oryzae*), mosca del melón (*Dacus cucurbitae*), *Ceratitis capitata*, minador de lechumbres (*Liriomyza trifolii*), minador del tomate (*Liriomyza sativae*), minador de jardines (*Chromatomyia horticola*), etc.

Coleópteros:

Mariquitas de veintiocho manchas (*Epilachna vigintioctopunctata*)
escarabajo del pepino (*Aulacophora femoralis*) escarabajo de la hoja rayada
(*Phylotreta striolata*) escarabajo de la hoja de arroz (*Ouletha oryzae*), picudo del
5 arroz (*Echinocnemus squameus*), gorgojo del agua de arroz (*Lissorhoptrus*
orvophilus) *Anthonornus grandis*, gorgojo del frijol (*Callosobruchus chinensis*),
Sphenophorus venatus, coleóptero (*Popillia japonica*), abejorro (*Anomala cuprea*) ,
gusanos de la raíz del maíz(*Diabrotica* spp.), escarabajo de Colorado (*Leptinotarsa*
10 *docemlineata*, escarabajos (*Agriotes* spp.) escarabajo del cigarrillo (*Lastoderwa*
serricorne, escarabajo variado (*Anthranus verbasci*) , escarabajo de la harina rojo
(*Tribolium castaneum*), escarabajo del polvo (*Lyctus brunneus*), escarabajo del maíz
de manchas blancas (*Anoplophora maiasiaca*), jardinero del monte (*Tornicus*
piniperda), etc.

Ortópteros:

Langosta asiática (*Locusta migratoria*), grillo topo africano (*Gryllotalpa*
africana), saltamontes del arroz (*Gryllus yezoensis*), saltamontes del arroz (*Gryllus*
15 *japonica*), etc.

Himenópteros:

Mosca de sierra del repollo (*Athalia rosar*), hormiga cortadora
(*Acromyrmex* spp.) hormiga brava (*Solenopsis eep.*), etc.

Blátodos:

20 Cucaracha alemana (*Blattella germanica*), cucaracha marrón
(*Periplaneta fuliginosa*), cucaracha americana (*Periplaneta americana*), *Periplaneta*
brunnea, cucaracha oriental (*Elatta orientalis*), etc.

Ácaros:

25 Arañas (*Tetranychidae*) tales como arañas de dos manchas
(*Tetranychus urticae*) , arañuela Kanzawa (*Tetranychus kanzawa*) , arañuela roja del

cítrico (*Panonychus citri*), arañuela roja Europea (*Panonychus ulmi*, y (*Oligonychus* spp.) ácaros de agalla (*Eriophyidae*) tales como ácaro de los cítricos (*Aculops pelekassi*) ácaros de los cítricos rosas (*Phyllocoptruta citri*), ácaro del tomate (*Aculops lycopersici*), ácaro del te (*Calacarus carinatus*), ácaro del te rosa (*Acaphylla theava gran*), y *Eriophyes chibaensis*; ácaros (*Tarsonemidae*) tales como ácaro blanco (*Potiphagotarsonerous latus*) ácaros falsos (*Tenuipalpidae*) tales como *Brevipalpus phaeoiois*; *Tuckerellidae*; garrapatas (*Ixodidae*) tales como *Haemaphysalis longicornis*, *Haemaphysalis flava*, *Dermacentor taiwanicus*, *Ixodes ovatus*, *Ixodes persulcatus*, *Beophilus microplus*, y *Rhipicephalus sanguineus*; acaridos (*Acaridae*) tales como ácaros del moho (*Tyrophagus putrescentiae*), y *Tyrophagus similis*; ácaros hogareños (*Pyroglyphidae*) tales como *Dermatophagoides farinae*, y *Dermatophagoides pteromyssus*; ácaros (*Cheyletidae*) tales como *Cheyletus eruditus*, *Cheyletus malaccensis*, y *Cheyletus moorei*; ácaros parasitoides (*Dermnanyssidae*); etc.

Cuando el compuesto (3) se utiliza para controlar artrópodos dañinos, si bien el compuesto (3) se puede utilizar tal cual está, usualmente se utiliza una composición plaguicida que contiene el compuesto (3) como principio activo. La composición plaguicida se obtiene mezclando el compuesto (3) con un vehículo inerte tal como un vehículo sólido, o un vehículo líquido o un vehículo gaseoso y además, si fuera necesario con un tensioactivo y otros aditivos farmacéuticos a ser formulados en una preparación tal como una emulsión, una preparación en aceite, polvo, gránulos, polvo humectante, una preparación fluida, una microcápsula, aerosol, fumigante, pienso envenenado, una preparación de resina o similar. La composición plaguicida obtenida de este modo usualmente contiene 0.01 a 95% en peso del compuesto (3).

Ejemplos de vehículos sólidos utilizados para formulación incluyen polvo finamente dividido o gránulos de arcilla (por ej. , arcilla caolín, tierra diatomea,

bentonita, arcilla Fubasami, arcilla ácida, etc.), óxido de silicio hidratado sintético, talco, cerámica, otros minerales inorgánicos (por ej., cerecita, cuarzo, azufre, carbono activado, carbonato de calcio, sílice hidratada, etc.), fertilizantes químicos (por ej., sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, cloruro de amonio, urea, etc.) y similares.

Ejemplos de vehículos líquidos utilizados para formulación incluyen agua, alcoholes (metanol, etanol, alcohol isopropílico, butanol, hexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, propilenglicol, fenoxietanol etc.), cetonas (acetona, metiletil cetona, ciclohexanona etc.), hidrocarburos aromáticos (tolueno, xileno, etilbenceno, dodecilbenceno, fenilexililetano, metilnaftaleno, etc.), hidrocarburos alifáticos (hexano, ciclohexano, kerosén, gas aceite, etc.) ésteres (acetato de etilo, acetato de butilo, isopropil miristato, etil oleato, diisopropil adipato, diisobutil adipato, propilenglicol, monometil éter acetato etc.), nitrilos (acetonitrilo, isobutironitrilo etc.), éteres (diisopropil éter, 1, 4-dioxano, etilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol monometil éter, propilenglicol monometil éter, dipropilenglicol monometil éter, 3-metoxi-3-metil-1-butanol etc.), amidas ácidas (N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, etc.), hidrocarburos halogenados (diclorometano, tricloroetano, tetracloruro de carbono, etc.), sulfóxidos (sulfóxido de dimetilo etc.), carbonato de propileno y aceites vegetales (aceite de soja, aceite de semilla de algodón etc.).

Ejemplos de vehículos gaseosos utilizados para formulación incluyen fluorocarbono, gas butano, LPG (gas de petróleo licuado), dimetil éter y gas de dióxido de carbono.

Ejemplos de tensioactivos incluyen tensioactivos no iónicos tales como polioxietilen alquil éter, polioxietilen alquil aril éter, éster de ácido graso de polietilenglicol y similares, y tensioactivos aniónicos tales como sal sulfonato de alquilo, sal sulfonato de alquilbenceno, sal sulfato de alquilo y similares.

Ejemplos de otros aditivos farmacéuticos incluyen un aglutinante, un

dispersante, un agente de coloración y un estabilizante, y ejemplos específicos incluyen caseína, gelatina, sacáridos (almidón, goma arábica , derivados de celulosa, ácido algínico, etc.), derivados de lignina, bentonita, polímeros soluble en agua sintéticos (alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, ácido poliacrílico, etc.), PAP (fosfato de ácido isopropílico), EHT (2,6-diter-butil-4-metilfenol), y ERA (una mezcla de 2-ter-butil4-metoxifenol y 3-ter-butil-4-metoxifenol) .

Para controlar artrópodos dañinos, el compuesto (3) se puede utilizar tal cual está o en la forma de una composición plaguicida que contiene el compuesto (3) como se describió anteriormente. Usualmente, una composición plaguicida que contiene el compuesto (3) como se describió anteriormente se utiliza para controlar artrópodos dañinos. Un método para controlar artrópodos dañinos comprende aplicar el compuesto (3) o una composición plaguicida que contiene el compuesto (3) a artrópodos dañinos o un lugar donde habitan artrópodos dañinos mediante el mismo método que el de aplicar un plaguicida conocido.

Ejemplos de lugares donde habitan artrópodos dañinos incluyen campos de arrozales de humedal, tierras cultivadas, manzanares, tierras sin cultivo, casas y similares.

Ejemplos de métodos de aplicación incluyen tratamiento por aspersión, tratamiento del suelo, tratamiento de la semilla, tratamiento del medio de cultivo con agua y similares.

El tratamiento por aspersión es un método de tratamiento que comprende tratar las superficies de la planta o artrópodos dañinos en sí mismos con un ingrediente activo y de este modo puede producir un efecto controlador sobre artrópodos dañinos. Ejemplos específicos del tratamiento por aspersión incluyen tratamiento por aspersión al follaje, tratamiento por aspersión a troncos de árboles y similares.

El tratamiento del suelo es un método de tratamiento el cual comprende

tratar el suelo o un líquido de irrigación con un principio activo a los fines de permitir que el principio activo se extienda y transfiera hacia el interior del cuerpo de la planta de un cultivo a ser protegido del daño como ser la ingestión de artrópodos dañinos a través de la raíz o similar de la planta, y de este modo puede proteger el cultivo del

5 daño producido por artrópodos dañinos. Ejemplos específicos de tratamiento de suelo incluyen el tratamiento del hoyo (pulverización de los hoyos de plantación, mezcla del suelo después del tratamiento del hoyo), tratamiento del tallo de la planta (pulverización del tallo de la planta, mezcla del suelo después del tratamiento del

10 tallo de la planta, irrigación en el tallo de la planta, tratamiento del tallo de la planta en un estadio del cultivo de la siembra posterior) tratamiento del surco de plantación (pulverización del surco de plantación, mezcla del suelo después del tratamiento del surco), tratamiento de la hilera de plantación (pulverización de la hilera de plantación, mezcla del suelo después del tratamiento de la hilera de plantación, pulverización de la hilera de plantación en el estadio de crecimiento), tratamiento de la hilera de plantación en el momento de la siembra (pulverización de la hilera de plantación en el momento de la siembra, mezcla del suelo después del tratamiento de la hilera de

15 plantación en el momento de la siembra) tratamiento mediante distribución al voleo (pulverización de la superficie del suelo en general, mezcla del suelo después del tratamiento por voleo) , otros tratamientos de pulverización del suelo (pulverización de una formulación granular sobre las hojas en un estadio del crecimiento, pulverización debajo del follaje o alrededor del tallo de un árbol, pulverización sobre

20 la superficie del suelo, mezclar con la superficie del suelo, pulverizar en los hoyos de siembra, pulverización en las superficies de los surcos , pulverización entre plantas, otro tratamiento de irrigación (irrigación del suelo, irrigación en un estadio del cultivo de la siembra, tratamiento por inyección de solución de fármacos, irrigación de una parte de la planta justo sobre la tierra, irrigación por escurrido de la solución de

25 fármaco / quimigación), tratamiento de la caja de cultivo de la siembra (pulverización

dentro de una caja de cultivo de la siembra, Irrigación de una caja de cultivo de la siembra), tratamiento de la bandeja de cultivo de la siembra (pulverización sobre una bandeja de cultivo de la siembra, Irrigación de una bandeja de cultivo de la siembra), tratamiento del lecho de simiente (pulverización sobre un lecho de simiente, Irrigación de un lecho de simiente, pulverización sobre el campo experimental de arroz de riego constante, inmersión de plántulas), tratamiento de incorporación del suelo del lecho de simiente (mezclar con el suelo del lecho de simiente, mezclar con el suelo del lecho de simiente antes de sembrar), y otro tratamiento (mezclar con el suelo del cultivo, arar, mezclar con el suelo de la superficie, mezclar con el suelo en el lugar donde caen gotas de lluvia de un dosel, tratamiento en una posición de plantación, pulverización de una formulación granular sobre los agrupamientos de flores, mezclar con un fertilizante en pasta).

El tratamiento de la semilla es un método de tratamiento el cual comprende aplicar un principio activo directamente a una semilla o alrededor de ella, un tubérculo de semilla, o un bulbo de un cultivo para ser protegido del daño tal como ingestión por artrópodos dañinos y de este modo puede producir un efecto controlador sobre los artrópodos dañinos. Ejemplos específicos del tratamiento de semilla incluyen tratamiento por pulverización, tratamiento por recubrimiento mediante pulverización, tratamiento de inmersión, tratamiento por impregnación, tratamiento de recubrimiento, tratamiento por recubrimiento de película, y tratamiento por recubrimiento de pellet.

El tratamiento del medio de cultivo acuático es un método de tratamiento el cual comprende tratar un medio de cultivo acuático o similar con un principio activo a los fines de permitir que el principio activo se extienda y se traslade al interior del cuerpo de la planta de un cultivo para ser protegido del daño tal como la ingestión por artrópodos dañinos a través de la raíz o similar de la planta, y de este modo proteger el cultivo del daño producido por artrópodos dañinos. Ejemplos

específicos del tratamiento del medio de cultivo acuático incluyen mezclado con un medio de cultivo acuático, incorporación en un medio de cultivo acuático, y similares.

Cuando una composición plaguicida que contiene el compuesto se utiliza para controlar artrópodos dañinos en el campo de la agricultura, la proporción de aplicación de la misma es usualmente de 1 a 10.000 g del compuesto (3) por 10.000 m². Cuando una composición plaguicida que contiene el compuesto (3) está en la forma de una preparación tal como una emulsión, un polvo humectable o una preparación fluida, la composición se aplica usualmente después de diluirse con agua de modo que la concentración del principio activo se convierta de 0,01 a 10.000 pm. Cuando una composición plaguicida que contiene el compuesto (3) está en la forma de una preparación tal como gránulos o polvo, la composición usualmente se aplica tal cual está.

Tal composición plaguicida que contiene el compuesto (3) o una dilución en agua de la misma puede pulverizarse directamente sobre los artrópodos dañinos o plantas tales como cultivos para ser protegidos de los artrópodos dañinos. En forma alternativa, el suelo de una tierra cultivada puede tratarse con la composición que contiene el compuesto (3) o una dilución en agua de la misma a fin de controlar los artrópodos dañinos que habitan el suelo.

Una composición plaguicida que contiene el compuesto (3) puede estar en la forma de una preparación de resina la cual se procesa sobre una lámina o un aro. Tal preparación de resina se puede aplicar enrollando un cultivo con una lámina o un aro de la preparación de resina, poniendo un aro de la preparación de resina alrededor de un cultivo de modo que el cultivo queda rodeado por el aro, o colocando una lámina de la preparación de resina sobre las superficies del suelo cerca de la raíz de un cultivo.

Cuando una composición plaguicida que contiene el compuesto (3) se utiliza para controlar artrópodos dañinos que viven en una casa (por ej . , moscas,

mosquitos, cucarachas), la proporción de aplicación de la misma es usualmente 0.01 a 1.000 mg del compuesto (3) por 1 m² en el caso del tratamiento de la superficie sencilla, y es usualmente 0.01 a 500 mg del compuesto (3) por 1 m³ en el caso del tratamiento del espacio. Cuando una composición plaguicida que contiene el compuesto (3) está en la forma de una preparación tal como una emulsión, un polvo humectable o una preparación fluida, la composición usualmente se aplica después de diluirla en agua de modo que la concentración del principio activo se convierte en 0.1 a 1.000 ppm. Cuando una composición plaguicida que contiene el compuesto (3) está en la forma de una preparación tal como una preparación en aceite, una preparación en aerosol, un fumigante o un pienso envenenado, la composición usualmente se aplica tal como está.

El compuesto (3) puede ser utilizado como insecticida para tierras de cultivo tales como tierras cultivadas, campos de arrozales de humedal, céspedes y manzanares, o tierras sin cultivos. El compuesto producido mediante el procedimiento de la presente invención, puede controlar las plagas en las tierras cultivadas y similares donde las plantas que incluyen cultivos y similares mencionadas a continuación se cultivan sin originar daño farmacológico a los cultivos, en algunos casos.

Cultivos agrícolas: maíz, arroz, trigo, cebada, centeno, avena, sorgo, algodón, soja, maní, sarracón, remolacha, colza, girasol, caña de azúcar, tabaco, etc.;

Vegetales: vegetales solánaceas (berenjenas, tomates, pimiento verde, pimiento rojo, papa, etc.), vegetales curcubitáceos (pepino, zapallo, zapallito, sandía, melón, etc.).

Vegetales crucíferos (rábano japonés, nabos, rábano picante, col rábano, repollo chino, repollo, mostaza hindú, brócoli, coliflor, etc.), vegetales compositos (cacharrera, crisantemo guirnalda, alcachofas tuberosas, lechuga, etc.),

vegetales liliáceos (cebolleta, cebolla, ajo, espárrago, etc.), vegetales umbelíferos (zanahoria, perejil, apio, chirriviá, etc.) , vegetales quenopodiáceos (espinaca, acelga, etc.), vegetales labiáceos (albaca japonés, menta, albaca, etc.), frutilla, remolacha, ñame, alocacia, etc.;

5 Flores y plantas ornamentales;

Plantas de follaje;

Árboles frutales: frutas de pepitas (manzana, pera común, pera japonesa, membrillo chino, membrillo, etc.), fruta carnosa de carozo (durazno, ciruela, pelón, ciruela japonesa, cereza, ananá, ciruelo, etc.), plantas de cítricos (mandarina Satsuma, naranja, limón, lima, uva, etc.), frutas con cáscara, (castaños, nueces, avellanas, almendra, pistacchio, nueces de cajú, nuez de macadamia, etc.), frutas de grano (arándano, arándano agrio, zarzamora, frambuesa, etc.) vid, caqui, oliva, níspero, banana, café, dátiles, coco, etc.;

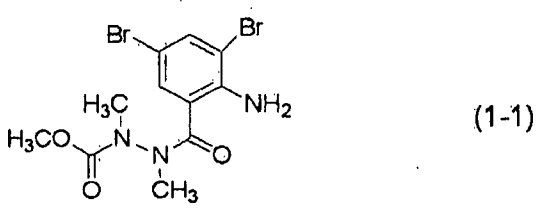
Árboles que no sean árboles frutales: te, mora, antesis, árboles, y arbustos, árboles de la calle (fresno, abedules, cornáceas, eucaliptos, ginkgo, lila, arce, roble, álamo, cercis, estoraque chino, plátano, zelkova, tuya gigante, abeto, cicutu, juniperus rigida, pino, abeto, tejo negro), etc.

En adelante, la presente invención se explicará en detalle con referencia a los Ejemplos, pero la presente invención no está limitada a los mismos.

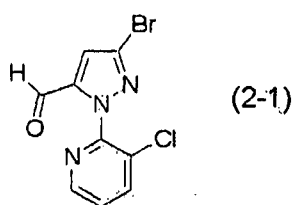
Ejemplos

Ejemplo 1

20 Una mezcla de 0,33 g del compuesto (1-1):

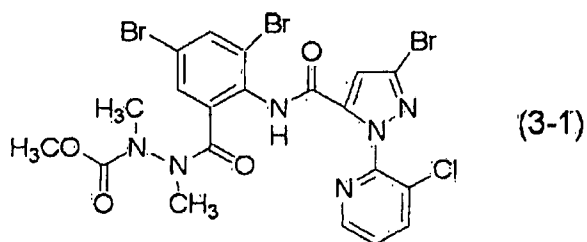


25 0.24 g del compuesto (2-1):



0.25 g de o-cloranilo y 2 ml de 1,4-dioxano se agitó y se calentó bajo reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno durante 7 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Después se agregó una solución acuosa de carbonato de hidrógeno de sodio, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 0,35 g del compuesto (3-1).

Compuesto (3-1)



RMN ^1H (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm) 2,71 (1.4H, s), 2.83 (1.6H, s), 2.94 (1.5H, s), 3.06 (1.5H, s), 3.35-3.70 (3.0H, m), 7.41 (0.5H, s), 7.45 (0.6H, s), 7.47 (0.6H, s), 7.60-7.64 (1.3H, m), 8.07 (0.5H, d, $J=2\text{Hz}$), 8.13 (0.5H, s), 8.18 (1.0H, d, $J=8\text{Hz}$), 8.50 (1.0H, m), 10.52 (0.5H, s) 10.67 (0.5H, s).

Ejemplo 2

Una mezcla de 0.42 g del compuesto (1-1), 0.31 g del monohidrato de ácido p-toluensulfónico y compuesto (2-1), 0.32 g de p-cloranilo, 0.004 g de 3 ml de 1,4-dioxano se agitó y se calentó bajo reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno durante 4 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Después de que se agregó una solución acuosa de carbonato de hidrógeno de sodio, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con

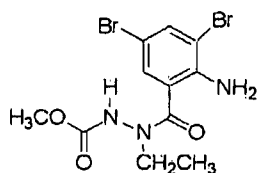
agua, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 0,37 g del compuesto (3-1).

Ejemplo 3

Una mezcla de 0.26 g del compuesto (1-1), 0.19 g del compuesto (2-1), 0,19 g de o-cloranilo, 0.017 g de isopropóxido de titanio (TV) y 2 ml de 1,4-dioxano se agitó y se calentó bajo reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno durante 7 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Después que se agregó una solución acuosa de carbonato de hidrógeno de sodio, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 0,20 g del compuesto (3-1).

Ejemplo 4

Una mezcla de 0.65 g del compuesto (1-2):

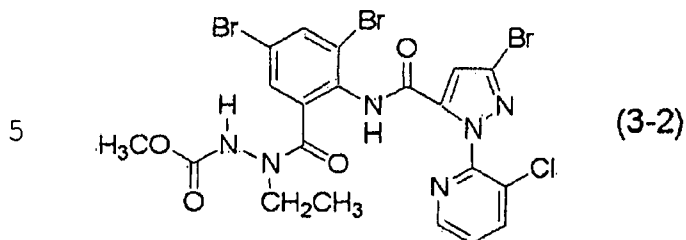


(1-2)

0.47 g del compuesto (2-1), 0.48 g de p-cloranilo, una cantidad catalítica de monohidrato ácido p-toluensulfónico y 4 ml de 1,4-dioxano se agitó y se calentó bajo reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno durante 11 horas. A esto se agregó 0,20 g de p-cloranilo adicional, y la mezcla se agitó y se calentó bajo reflujo durante 6 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Después que se agregó agua, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó en forma consecutiva con una solución acuosa de hidróxido de sodio 2N, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y luego se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de columna de gel

de sílice para obtener 0.55 g del compuesto (3-2).

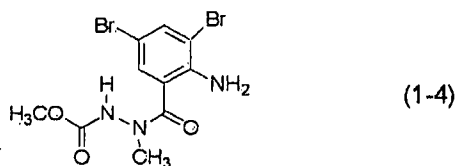
Compuesto (3-2)



10 RMN ¹H DMSO-d₆, TMS δ (ppm) 0.86 (1.0H, t, J=7 Hz), 0.99 (2.0H, t, J=7 Hz), 3.10 (1.7H, brs), 3.50 (2.4H, s), 3.64 (0.6H, s), 3.85 (0.3H, brs), 7.36-7.44 (2.0H, m), 7.59-7.65 (1.0H, m), 8.07-8.21 (2.0H, m), 8.49-8.51 (1.0H, m), 9.04 (0.7H, brs), 9.71 (0.3H, brs), 10.30 (0.7H, brs), 10.66 (0.12H, brs)

Ejemplo 5

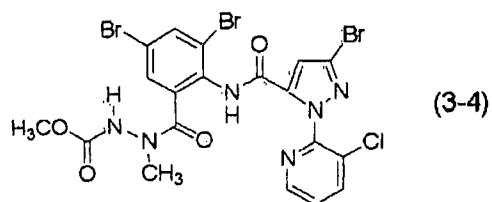
Una mezcla de 0.096 g del compuesto (1-4)



15 0.072 g del compuesto (2-1), 0.075 g de o-cloranilo, una cantidad catalítica de monohidrato de ácido p-toluensulfónico, una cantidad catalítica de yoduro de cobre y 1 ml de 1,4-dioxano se agitó y se calentó bajo reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno durante 3,5 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Después que se agregó una solución acuosa 1N de hidróxido de sodio, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con

20 agua, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 0,078 g del compuesto (3-4).

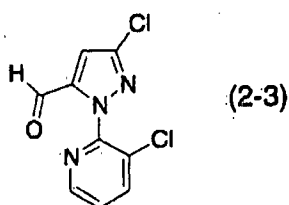
Compuesto (3-4)



5 RMN ^1H (100°C, DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm) 2.96 (3H, s), 3.04 (3H, brs), 7.30 (1H, s), 7.38 (1H, s), 7.58 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.96 (1H, s), 8.11 (H, d, $J=8\text{Hz}$), 8.47 (1H, d, $J=5\text{Hz}$), 8.68 (1H, brs), 10.08 (1H, brs).

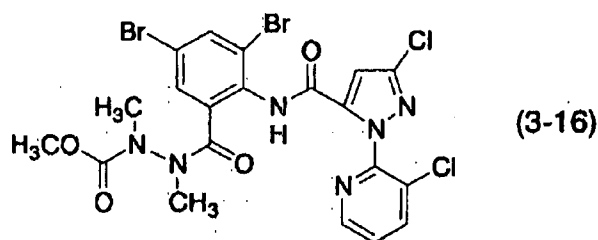
Ejemplo 6

Una mezcla de 0.20 g del compuesto (1-1), 0.12 g del compuesto (2-3)



0.15 g de p-cloranilo, 0.002 g de monohidrato de ácido p-toluensulfónico y 1 ml de 1,4-dioxano se agitó y se calentó bajo reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno durante 1 hora. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Después que se agregó una solución acuosa de carbonato de hidrógeno y sodio, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y luego se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 0,21 g del compuesto (3-16).

Compuesto (3-16)



25 RMN ^1H (DMSO- d_6 TMS) δ (ppm) 2.71 (1.4H, s), 2.83 (1.6H, s), 2.94 (1.3H, brs), 3.06-3.08 (1.7H, m), 3.44-3.68 (3.0H, m), 7.36-7.47 (2.0H, m), 7.60-7.64

(1.0H, m), 8.08-8.20 (2.0H, m) 8.50-8.51 (1.0H, m) 10.56 (0.4H, brs) 10.71 (0.6H, brs).

Ejemplos específicos del compuesto (3) el cual se puede producir mediante el procedimiento de la presente invención se mencionan a continuación

5

10

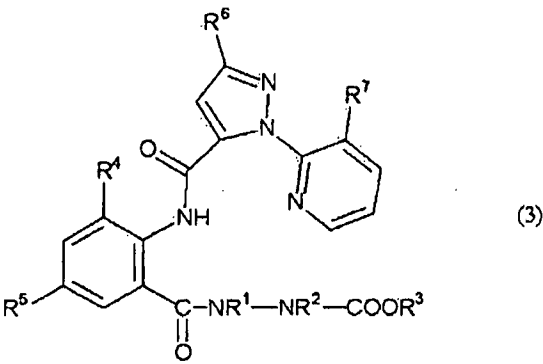


Tabla 1

15

20

25

Comp. No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
3-1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-2	CH ₂ CN ₂	H	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-3	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	Br	Cl
3-4	CH ₃	H	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-5	(CH ₃) ₂ CH	H	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-6	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl
3-7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Br	Cl
3-8	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CN	Br	Cl
3-9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CN	Br	Cl
3-10	CH ₃	H	CH ₃	Cl	Cl	Br	Cl
3-11	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂	Cl	Cl	Br	Cl
3-12	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Br	Cl
3-13	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Cl	Br	Cl

5

10

15

20

25

Comp. No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
3-14	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Cl
3-15	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl
3-16	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br	Cl	Cl
3-17	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	Cl	Cl	Br	Cl
3-18	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br	CF ₃	Cl
3-19	CH ₃ (CH ₂) ₂	H	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-20	CH ₃	CH ₂ CH ₂	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-21	CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-22	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	Br	Br	Br	Cl
3-23	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl
3-24	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CN	CH ₃	Cl
3-25	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	Br	CH ₃	Cl	Cl
3-26	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl
3-27	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Cl
3-28	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CN	Cl	Cl
3-29	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	Br	CH ₃	CF ₃	Cl
3-30	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	Cl	Cl	CF ₃	Cl
3-31	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl	CF ₃	Cl
3-32	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CN	CF ₃	Cl
3-33	CH ₃	H	CH ₃	Br	Br	CF ₃	Cl
3-34	CH ₃	H	CH ₃	Br	Br	Cl	Cl
3-35	CH ₃	H	CH ₃	Cl	Cl	Cl	Cl
3-36	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	Cl
3-37	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CN	Cl	Cl

5

Comp. No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷
3-38	CH ₃	H	CH ₃	Cl	Cl	CH ₃	Cl
3-39	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CN	CH ₃	Cl
3-40	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CN	Cl	Cl
3-41	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	CH ₃	Cl
3-42	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	Cl
3-43	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CN	CH ₃	Cl

10

Se muestran propiedades físicas de algunos compuestos (3).

Compuesto (3-1)

RMN ¹H (DMSO-d₆, TMS) δ (ppm) 2.71 (1.4H, s) 2.83 (1.6H, s), 2.94 (1.5H, s), 3.06 (1.5H, s), 3.35-3.70 (3.0H, m,) 7.41 (0.5H, s), 7.45 (0.6H, s), 7.47 (0.6H, s), 7.60-7.64 (1.3H, m) 8.07 (0.5H, d, J=2Hz), 8.13 (0.5H, s), 8.18 (1.0H, d, J=8Hz), 8.50 (1.0H, m), 10.52 (0.5H, s), 10.67 (0.5H, s).

Compuesto (3-2)

RMN ¹H (DMSO-d₆, TMS) δ (ppm) 0.86 (1.0H, m, J=7Hz, 0.99 (2.0H, t, J=7 Hz), 3.10 (1.7H, brs), 3.50 (2.4H, s) 3.64 (0.6H, s), 3.85 (0.3H, brs), 7.36-7.44 (2.0H, m), 7.59-7.65 (1.0H, m), 8.07-8.21 (2.0H, m), 8.49-8.51 (1.0H, m), 9.04 (0.7H, brs), 9.71 (0.3H, brs), 10.30 (0.7H, brs), 10.66 (0.3H, brs)

Compuesto (3-3)

RMN ¹H (CDCl₃, TMS) δ (ppm) 2.04 (3H, s), 3.22 (3H, s) 3.37 (2.6H, s) 3.80 (0.4H, s), 7.01 (1H, s) 7.04 (1H, s) 7.28 (1H, s), 7.40 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.61 (1.H, brs), 7.37 (1H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.46 (1H, dd, J=5Hz, 2Hz), 9.80 (1H, brs)

Compuesto (3-4)

RMN ¹H (100°C, DMSO-d₆, TMS) δ (ppm) 2.96 (3H, s), 3.04 (3H, brs),

25

7.30 (1H, s), 7.38 (1H, s), 7.59 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.96 (1H, s), 8.11 (1H, d, J=8Hz), 8.47 (1H, d, J=5Hz), 8.68 (1H, brs), 10.08 (1H, brs)

Compuesto (3-5)

5 RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 0.87-0.95 (3.8H, m), 1.13-1.26 (4.4H, m), 3.55 (2.5H, s), 3.81 (0.5H, s), 4.55-4.67 (1.0H, m), 7.37-7.42 (3.0H, m), 7.49 (1.0H, d, J=2Hz), 7.57 (1.1H, d, J=2Hz), 7.86 (1.0H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.45 (1.0H, dd, J=5Hz, 2Hz), 9.68 (0.3H, brs), 9.93 (0.7H, brs)

Compuesto (3-6)

10 RMN ^1H (DMSO-d_6 , TMS) δ (ppm) 2.11 (3H, s), 3.06 (3H, s), 3.33 (3H, s), 7.07 (1H, s), 7.45 (1H, s), 7.68 (1H, s), 7.69 (1H, dd, J=8Hz, 4Hz), 8.24 (1H, d, J=8Hz), 8.55 (1H, d, J=4Hz), 9.11 (0.6H, brs), 10.20 (1H, brs), 10.54 (0.4H, brs)

Compuesto (3-7)

RMN ^1H (DMSO-d_6 , TMS) δ (ppm) 2.10-2.24 (3H, m), 2.61-2.87 (3H, m), 2.90-3.18 (3H, m), 3.45-3.74 (3H, m), 7.12-7.30 (1H, m), 7.33-7.44 (1H, m), 7.44-7.58 (1H, m), 7.58-7.66 (1H, m), 8.20 (1H, d, J=8Hz), 8.47-8.54 (H, m), 10.10-10.50 (1H, m)

15 Compuesto (3-8)

RMN ^1H (DMSO-d_6 , TMS) δ (ppm): 2.21 (3H, s), 3.08 (3H, s), 3.45-3.70 (3H, m), 7.30-7.43 (1H, m), 7.44-7.61 (1H, m), 7.63 (H, d, J=8Hz, 5Hz), 7.82-7.94 (1H, m), 8.21 (1H, d, J=8Hz, 1Hz), 8.51 (1H, dd, J=5Hz, 1Hz), 9.21 (1H, brs), 10.24 (1H, brs)

20

Compuesto (3-9)

RMN ^1H (DMSO-d_6 , TMS) δ (ppm) 2.14-2.29 (3H, m), 2.64-2.87 (3H, m), 2.87-3.15 (3H, m), 3.42-3.73 (3H, m), 7.30-7.45 (1H, m), 7.54-7.81 (2H, m), 7.83-8.01 (1H, m), 8.158-8.24 (1H, m), 8.50 (1H, brs), 10.20-10.68 (1H, m) Compuesto (3-10)

25

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 3.12-3.18 (3H, brm), 3.60-3.84 (3H,

brm), 7.21-7.22 (2H, m), 7.34 (1H, brs), 7.41 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.51 (1H, brs),
7.88 (1H, dd, 3-8Hz, 1Hz), 8.48 (1H, dd, J=5Hz, 1Hz), 9.85 (1H, brs)

Compuesto (3-11)

5 RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 1.11-1.39 (3H, m), 3.12-3.18 (3H, brm),
4.06-4.25 (2H, brm), 7.8-7.22 (2H, m), 7.34 (1H, brs), 7.41 (H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.43
(H, brs), 7.88 (H, dd, J=8Hz, 1Hz), 8.49 (1H, dd, J=5Hz, 1Hz), 9.87 (H, brs)

Compuesto (3-12)

10 RMN ^1H (DMSO-d_6 , TMS) δ (ppm) 2.73 (1.4H, s), 2.83 (1.6H, s), 2.95
(1.6H, s), 3.07 (1.4H, s), 3.49-3.68 (3.0H, m), 7.32-7.44 (2.0H, m), 7.62 (1.0H, dd,
J=8Hz, 5Hz), 7.85 (0.5H, d, J=2Hz), 7.92 (0.5H, s), 8.19 (1.0H, dd, J=8Hz, 1Hz), 8.49-
8.52 (1.0H, m), 10.53 (0.5H, s), 10.71 (0.5H, s)

Compuesto (3-13)

RMN ^1H (DMSO-d_6 , TMS) δ (ppm) 2.72 (1.4H, s), 2.83 (1.6H, s), 2.94
(1.6H, s) 3.07 (1.4H, s) 3.49-3.68 (3.0H, m) 7.34-7.45 (2.0H, m), 7.60-7.64 (1.0H, m)
7.98 (0.4H, d, J=2Hz), 8.04 (0.5H, s), 8.19 (1.0H, d, J=8Hz), 8.49-8.52 (1.0H, m),
10.54 (0.5H, s), 10.70 (0.5H, s)

15 Compuesto (3-14)

RMN ^1H (DMSO-d_6 , TMS) δ (ppm) 2.13 (1.4H, s), 2.18 (1.6H, s), 2.73
(1.4H, s), 2.82 (1.6H, s), 2.93-2.96 (1.2H, m), 3.07-3.07 (1.8H, m), 3.43-3.69 (3.0H,
m), 7.18-7.32 (2.0H, m) 7.46-7.53 (1.0H, m), 7.60-7.64 (1.0H, m), 8.19 (1.0H, d,
J=8Hz), 8.49-8.51 (1.0H, m), 10.20 (0.4H, brs), 10.45 (0.6H, brs)

20 Compuesto (3-15)

RMN ^1H (DMSO-d_6 , TMS) δ (ppm) 2.73 (1.3H, s), 2.84 (1.7H, s), 2.95
(1.3H, brs), 3.07-3.08 (1.7H, m), 3.46-3.68 (3.0H, m), 7.32-7.39 (2.0H, m), 7.62 (1.0H,
dd, J=8Hz, 5Hz), 7.85-7.92 (1.0H, m), 8.19 (1.0H, d, J=8Hz), 8.49-8.51 (1.0H, m)
10.54 (0.4H, brs), 10.74 (0.6H, brs)

25

Compuesto (3-16)

RMN ^1H (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm) 2.71 (1.4H, s), 2.83 (1.6H, s), 2.94 (1.3H, brs), 3.06-3.08 (1.7H, m), 3.44-3.68 (3.0H, m), 7.36-7.47 (2.0H, m), 7.60-7.64 (1.0H, m) 8.08-8.20 (2.0H, m), 8.50-8.51 (1.0H, m), 10.56 (0.4H, brs), 10.71 (0.6H, brs)

5

Compuesto (3-17)

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 1.03-1.07 (3.0H, m), 3.31-3.82 (5.0H, m), 7.23 (2.0H, s), 7.31 (1.0H, s), 7.39 (1.0H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.54 (1.0H, s), 7.87 (1.0H, dd, $J=8\text{Hz}$, 1Hz), 8.46 (1.0H, dd, $J=5\text{Hz}$, 1Hz), 9.65 (0.2H, brs), 9.86 (0.8H, brs)

10

Compuesto (3-18)

RMN ^1H (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm) 2.71 (1.4H, s), 2.84-2.95 (1.3H, brs), 3.07 (1.7H, s), 3.45-3.70 (3.0H, brm) 7.48 (1.0H, brs), 7.66-7.71 (1.0H, m), 7.77-7.80 (1.0H, m), 8.12 (1.0H, d $J=21\text{Hz}$), 8.24 (1.0H, dd $J=8\text{Hz}$, 1Hz), 8.53-8.55 (1.0H, m), 10.72 (0.4 H, brs), 10.85 (0.6H, brs)

Compuesto (3-19)

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 0.88-0.95 (3H, m), 1.48 (2H, tq, $J=8\text{Hz}$, 8Hz), 3.22-3.83 (5H, brm), 7.37-7.44 (3H, m), 7.56 (H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.61 (1H, s), 7.86 (1H dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.46 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz), 9.77 (0.3H, s), 9.98 (0.7H, s)

15

Compuesto (3-20)

RMN ^1H (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm) 0.79-1.00 (3.0H, m), 2.88 (2.2H, d, $J=12\text{Hz}$), 3.01-3.08 (1.0H, m), 3.12 (0.8H, s), 3.15-3.22 (1.0H, m), 3.45-3.69 (3.0H, m), 7.41-7.47 (2.0H, m), 7.60-7.64 (1.0H, m), 8.10-8.20 (2.0H, m), 8.49-8.52 (1.0H, m), 10.50 (0.3H, brs), 10.70 (0.7H, brs)

20

Compuesto (3-21)

RMN ^1H (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm) 0.86-0.91 (2.0H, m) 1.11-1.14 (1.0H, m), 2.75 (1.0H, s), 2.85-3.23 (4.0H, brm), 3.64-3.73 (3.0H, m), 7.41-7.46 (2.0H, m),

25

7.60-7.63 (1.0H, m) 8.07-8.19 (2.0H, m), 8.48-8.50 (1.0H, m), 10.48 (0.3H, brs), 10.67 (0.7H, brs)

Compuesto (3-22)

5 RMN ^1H (DMSO- d_6 , TMS) δ (ppm) 0.86-1.15 (6.0H, brm) 3.08-3.29 (3.0H, brm), 3.37-3.74 (4.0H, brm), 7.43-7.47 (2.0H, m) 7.61-7.65 (1.0H, m), 8.10-8.20 (2.0H, m) 8.49-8.51 (1.0H, m), 10.47 (0.3H, brs), 10.65-10.76 (0.7H, brm)

Compuesto (3-23)

10 RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) (ppm) 1.06 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 2.04 (3H, s), 3.56-3.78 (5H, m) 7.02 (1H, s), 7.06 (1H, s), 7.20-7.26 (1H, m), 7.38 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.62 (1H, s), 7.86 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.44 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz), 9.82 (1H, brs)

Compuesto (3-25)

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 1.04 (3H, t, $J=7\text{Hz}$) , 3.45-3.90 (5H, m), 7.23 (1H, s), 7.40 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.45 (H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.54 (1H, s) 7.60 (H, d , $J=2\text{Hz}$), 7.87 (1H, d, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.46 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz), 9.67 (1H, brs)

Compuesto (3-26)

15 RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 1.05 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.43-3.69 (5H, m), 7.19-7.22 (3H, m), 7.40 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.53 (1H, s), 7.87 (1H, d, $J=8\text{Hz}$), 8.46 (1H, d, $J=5\text{Hz}$), 9.82 (1H, brs)

Compuesto (3-27)

20 RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 1.06 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 2.04 (3H, s), 3.45-3.95 (5H, m), 7.02 (1H, s), 7.06 (1H, s), 7.17 (1H, s), 7.38 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz) 7.63 (1H, s), 7.86 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.44 (1H, dd , $J=5\text{Hz}$, 2Hz), 9.83 (1H, brs)

Compuesto (3-29)

25 RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 1.04 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.41-3.83 (5H, m), 7.42-7.45 (2H, m), 7.55-7.58 (2H, m), 7.70 (1H, s), 7.89 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.48

(1H, dd, J=5Hz, 2Hz), 10.20 (1H, brs)

Compuesto (3-30)

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.05 (3H, t, J=7 Hz) 3.45-3.95 (5H, m),
 7.35 (1H, s), 7.39 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.43 (1H, d, J=2Hz), 7.55-7.59 (2H, m), 7.86.
 5 (1H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.46 (1H, dd, J=5Hz, 2Hz), 9.86 (1H, brs)

Compuesto (3-31)

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 1.05 (3H, t, J=7Hz), 1.99 (3H, s), 3.45-
 3.95 (5H, m), 6.97 (H, s), 7.04 (1H, s), 7.42 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.65 (1H, s), 7.67
 10 (1H, s), 7.38 (1H, d, J=8Hz), 8.46 (1H, d, J=5Hz), 10.27 (1H, brs)

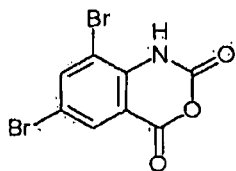
Compuesto (3-33)

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 3.18 (3H, s), 3.60-3.85 (3H, m), 7.42-
 7.46 (2H, m), 7.55-7.58 (2H, m), 7.72 (1H, s), 7.90 (1H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.49 (1H,
 dd, J=5Hz, 2Hz), 10.14 (1H, brs)

A continuación ejemplos de producción del compuesto (1) y el (2) se describirán como ejemplos de producción de referencia.

Ejemplo de producción de referencia 1

15 (1) A una mezcla de 1.85 g de carbazato de metilo y 60 ml de tetrahidrofurano se agregó 6.0 g de 68-dibromo-2H3,1-benzoxazina-2,4-1H-diona



20

(un compuesto descrito en Journal of Organic Chemistry (1947), 12, 743-51) bajo enfriamiento con hielo, y la mezcla se agitó durante 3 horas bajo enfriamiento con hielo. La mezcla de reacción se entibió hasta temperatura ambiente, y se agregó a la misma 0.46 g de carbazato de metilo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente
 25 durante 15 horas, y luego se concentró bajo presión reducida. Al residuo resultante

se agregó agua, y el sólido restante se filtró. El sólido se lavó en forma consecutiva con agua y acetato de etilo para obtener 4,96 g de N- (2-amino-3, 5-dibromobenzoil)-N'-metoxicarboni1Hidrazina.

N-(2-amino-3,5-dibromobenzoil)-N'-metoxicarboni1Hidrazina.

5 RMN ^1H (DMSO- d_6) δ 3.63 (3H, s), 6.55 (2H, s), 7.71 (1H, s), 7.79 (1H, s), 9.25 (1H, s), 10.32 (1H, s)

10 (2) A una mezcla de 3.67 g de N-(2-amino-3,5-dibromobenzoil)-N'-metoxicarboni1Hidrazina, 3.04 g de carbonato de potasio y 50 mL de N-metilpirrolidona se agregó gota a gota una mezcla de 3.12 g de yoduro de metilo y 2 mL de l-metil-2-pirrolidinona bajo enfriamiento con hielo. La mezcla se agitó durante 4 horas bajo enfriamiento con hielo, y luego se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. Después que se agregó agua, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 2.83 g del compuesto (1-1).

Compuesto (1-1)

15 RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 3.11-3.18 (6H, m), 3.76 (3H, brs), 4.86 (1.4H, brs), 5.23 (0.6H, brs), 7.17-7.25 (1H, m) 7.57 (1H, d, $J=2\text{Hz}$).

Ejemplo de Producción de Referencia 2

20 (1) A una mezcla de 0.61 g de oxalato de eti1Hidrazina, 1.0 g de 6,8-dibromo-2H-3,1-benzoxazina-2, 41H-diona y 10 mL de tetrahidrofurano se agregó 1.12 g de carbonato de potasio bajo enfriamiento con hielo, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1.5 horas. Después que se agregó agua, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó en forma consecutiva con agua y una solución saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se concentró bajo presión reducida. El residuo

25 resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 0.44

g de N-(2-amino-3,5dibromobenzoil)-N-eti1Hidrazina y 0.13 g de N- (2-amino-3,5-dibromobenzoil)-N'-eti1Hidrazina.

N-(2-amino-2,3,5-dibromobenzoil)-N-eti1Hidrazina

5 RMN ¹H (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1.25 (3H, t, J=7Hz), 3.52 (2H, q, J=7Hz), 4.38 (2H, brs) 4.31 (2H, brs), 7.21 (1H, d, J=2Hz), 7.59 (1H, d, J=2Hz)

N-(2-amino-2,3,5-dibromobenzoil)-N'-eti1Hidrazina RMN ¹H (CDCl₃, TMS) δ (ppm) 1.15 (3H, t, J=7Hz) 2.95 (2H, q, J=7Hz), 4.78 (1H, brs), 6.02 (2H, brs), 7.38 (1H, d, J=2Hz), 7.52 (1H, brs), 7.64 (1H, d, J=2Hz)

10 (2) A una mezcla de 0.42 g de N-(2-amino-3,5dibromobenzoil)-N-eti1Hidrazina y 3 mL de piridina se agregó 0.15 g de cloroformiato de metilo bajo enfriamiento con hielo, y la mezcla se agitó durante 1 hora bajo enfriamiento con hielo. Después de agregarse el agua, la mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida. Se agregó Agua al residuo resultante, seguido de la extracción con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó en forma consecutiva con agua y una solución saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía

15 de columna de gel de sílice para obtener 0.42 g del compuesto (1-2)

Compuesto (1-2)

RMN ¹H (CDCl₃, TMS) δ (ppm) 1.21 (3H, t, J=7Hz), 3.62 (2H, q, J=7Hz), 3,78 (3H, s), 4.95 (2H, brs), 6.96 (1H, brs) 7.26 (1H, d, J=2Hz), 7.59 (1H), d, J=2Hz)

Ejemplo de Producción de Referencia 3

20 (1) A una mezcla de 10.0 g de 6,8-dibromo-2H-3,1benzoxazina-2,4-1H-diona y 90 ml de tetrahidrofurano se agregó 1.58 g de meti1Hidrazina bajo enfriamiento con hielo, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. Después que se agregó agua, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo.

25 La capa orgánica se lavó con una solución saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se concentró bajo presión reducida. El residuo

resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 4.64 g de N-(2-amino-3,5-dibromobenzoil)-N-metilhidrazina y 0.75 g de N-(2-amino-3,5-dibromobenzoil)-N'-metilhidrazina.

N-(2-amino-3,5-dibromobenzoil)-N-metilhidrazina

5

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 3.25 (3H, s), 4.55 (2H, brs) 4.89 (2H, brs), 7.23 (1H, s), 7.59 (1H, s)

(2-amino-3,5-dibromobenzoil)-N'-metilhidrazina.

10

RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, TMS) δ (ppm) 2.51 (3H, s) 5.11 (1H, brs) 6.54 (2H, s), 7.63 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.73 (1H, d, $J=2\text{Hz}$) 10.06 (1H, brs)

(2) A una mezcla de 3.40 g de N-(2-amino-3,5-dibromobenzoil)-N-metilhidrazina y 30 ml de tetrahidrofurano se agregaron 2.2 g de trietilamina y 2.0 g de clorofórmio de metilo bajo enfriamiento con hielo, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente. Después que se agregó agua, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con una solución saturada de cloruro de sodio, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 1.10 g del compuesto (1-4).

15

Compuesto (1-4)

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 3.28 (3H, s), 3.76 (3H, s) 4.96 (2H, brs), 7.00 (1H, brs), 7.27 (H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.59 (1H, d, $J=2\text{Hz}$)

Ejemplo de producción de referencia 4

20

(1) Una mezcla de 10.7 g de 3-bromo-1H-pirazol, 11.8 g de 2, 3-dicloropiridina, 57.3 g de carbonato de cesio y 60 ml de N,N-dimetilformamida se agitó a 10000 durante 8 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Después se agregó agua, y la mezcla de reacción se extrajo con metil ter-butil éter dos veces. Las capas orgánicas se combinaron, se lavaron en forma consecutiva con agua y una solución saturada de cloruro de sodio, se secaron

25

sobre sulfato de magnesio, y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de gel de sílice para obtener 12.9 g de 2-(3-bromo-1H-pirazol-1-il)-3-cloropiridina.

2-(3-bromo-1H-pirazol-1-il)-3-cloropiridina

5

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 6.51 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.31 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 4Hz), 7.91 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 1Hz), 8.04 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 8.45 (1H, dd, $J=4\text{Hz}$, 1Hz)

10

(2) A una mezcla de 5.0 g de 2-(3-bromo-1H-pirazol-1-il)-3-cloropiridina y 30 mL de tetrahidrofurano se agregaron gota a gota 11.7 ml de una solución 2.0M dediisopropilamida de litio en heptano/tetrahidrofurano/etilbenceno. A la mezcla de reacción se agregó gota a gota una mezcla de 3 g de formiato de etilo y 10 ml de tetrahidrofurano a -78°C , y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Después que se agregó agua, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 3.0 g del compuesto (2-1).

Compuesto (2-1)

15

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.11 (1H, s), 7.47 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.96 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 1Hz), 8.52 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 1Hz) 9.79 (1H, s)

Ejemplo de producción de referencia 5

20

(1) De acuerdo con el procedimiento del ejemplo de producción de referencia 4(1) salvo que se utilizó 3trifluorometilo-1H-pirazol en lugar de 3-bromo-1H-pirazol, se obtuvo 3-cloro-2- (3-trifluorometil-1H-pirazol-1-il) piridina.

3-cloro-2-(3-trifluorometil-1H-pirazol-1-il)piridina

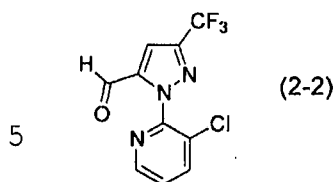
RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 6.75 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.37 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 4Hz), 7.95 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 1Hz), 8.14 (1H, d, $J=1\text{Hz}$), 8.49 (1H, dd, $J=4\text{Hz}$, 1Hz)

25

(2) De acuerdo con el procedimiento del ejemplo de producción de referencia 4(2) salvo que 3-cloro-2-(3-trifluorometil-1H-pirazol-1-il)piridina se utilizó en

lugar de 2- (3-bromo-1H-pirazol-1-il)-3-cloropiridina, se obtuvo el compuesto (2-2).

Compuesto (2-2)



RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.36 (1H, s), 7.51 (m, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.99 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.54 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz), 9.86 (1H, s)

Ejemplo de producción de referencia 6

10 (1) De acuerdo con el procedimiento del ejemplo de producción de referencia 4(1) salvo que 3-cloro-1H-pirazol se utilizó en lugar de 3-bromo-1H-pirazol, se obtuvo 2-(3-cloro-1H-pirazol-1-il)-3-cloropiridina.

2-(3-cloro-1H-pirazol-1-il)-3-cloropiridina

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 6.43 (1H, d, $J=3\text{Hz}$) 7.30 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.91 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.09 (1H, d, $J=2\text{Hz}$) 8.44 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 1Hz).

15 (2) De acuerdo con el procedimiento del ejemplo de producción de referencia 4(2) salvo que 2-(3-cloro-1H-pirazol-1-il)-3-cloropiridina se utilizó en lugar de 2-(3-bromo-1H-pirazol-1-il)-3-cloropiridina, se obtuvo el compuesto (2-3).

Compuesto (2-3)

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.02 (1H, s), 7.47 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.97 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.51 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz) 9.79 (1H, s)

Ejemplo de producción de referencia 7

20 (1) A una mezcla de 10 g de carbazato de metilo y 60 ml de tolueno se agregó gota a gota una mezcla de 5.86 g de acetaldehído y 20 ml de tolueno a 50°C , y la mezcla se agitó durante 1 hora. La mezcla de reacción se enfrió con hielo, y un sólido se precipitó. El sólido se secó para obtener 12.1 g de metil éster del ácido

25 N'etilidenhidrazincarboxílico.

Metil éster del ácido N'-etilidenhidrazincarboxílico.

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 1.99 (3H, d, $J=5\text{Hz}$), 3.82 (3H, s), 7.24 (H, q, $J=5\text{Hz}$), 8.31 (H, brs)

5 (2) A una mezcla de 5.0 g de metil éster del ácido N'etilidenhidrazincarboxílico y 50 ml de tetrahydrofurano se agregaron en forma consecutiva 1.95 g de borohidruro de sodio y 4.2 ml de metanol a 50°C , y la mezcla se agitó durante 3 horas a 50°C . A la mezcla de reacción se agregó 50 ml de metanol a 50°C , y luego la mezcla se agitó y se calentó bajo reflujo durante 3 horas.
10 La mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida, y se agregaron 20 ml de cloroformo al residuo. La mezcla se agitó a 50°C durante 10 minutos y luego se filtró con celita. El filtrado resultante se concentró bajo presión reducida y el residuo se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 3.70 g de metil éster del ácido N'etilidenhidrazincarboxílico.

Metil éster del ácido N'-etilidenhidrazincarboxílico

RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, TMS) δ (ppm) 0.93 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 2.66-2.73 (2H, m), 3.54 (3H, s), 4.38-4.43 (1H, m), 8.45 (1H, s)

15 (3) A una mezcla de 0,50 g de metil éster del ácido N'etilidenhidrazincarboxílico y 4 ml de tetrahydrofurano se agregó 1.36 g de 6,8-dibromo-2H-3,1-benzoxadin-2,4-1H-diona a temperatura ambiente. La mezcla se agitó y se calentó bajo reflujo durante 4 horas, y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. Después que se agregó agua, la mezcla de reacción se extrajo con
20 acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con una solución acuosa de cloruro de sodio saturado, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y luego se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 0,89 g del compuesto (1-2).

Ejemplo de Producción de Referencia 8

25 (1) Una mezcla de 1.16 g de ácido 4-metoxicrotónico (un compuesto

descrito en Journal of Organic Chemistry, 1981, 46, 940-948) y 10 ml de éter dietílico se enfrió con hielo, y se introdujo en la misma gas de cloruro de hidrogeno. Después que la mezcla se saturó con gas de cloruro de hidrogeno, se dejó asentar a temperatura ambiente durante la noche. Una muestra obtenida de la mezcla de reacción se sometió a análisis de RMN para confirmar la producción de ácido 3-cloro-4-metoxibutírico. Toda la cantidad de la mezcla obtenida se utilizó tal cual estaba para el próximo paso.

Ácido 3-cloro-4-metoxibutírico.

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm: 2.76 (1H, dd, $J=17.9$ Hz), 3.00 (1H, dd, $J=17\text{Hz}$, 5Hz), 3.42 (3H, s), 3.56 (1H, dd, $J=10\text{Hz}$, 7Hz), 3.65 (1H, dd, $J=10\text{Hz}$, 5Hz), 4.36-4.42 (1H, m).

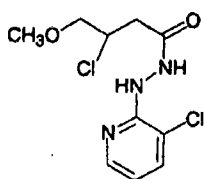
(2) A la mezcla de reacción obtenida en el paso anterior (1), se agregaron 2,54 g de bicloruro de oxalilo gota con enfriamiento con hielo. A la mezcla de reacción se agregó un gota de N,N-dimetilformamida, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida para obtener 1.45 g de cloruro de 3-cloro-4-metoxibutirilo.

Cloruro de 3-cloro-4-metoxibutirilo.

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 3.26 (1H, dd, $J=18\text{Hz}$, 9Hz), 3.41 (3H, s), 3.49-3.54 (2H, m), 3.66 (1H, dd, $J=10\text{Hz}$, 5Hz), 4.35-4.41 (1H, m)

(3) A una mezcla de 1,29 g de 3-cloro-2-hidrazinopiridina, se agregó 1,07 g de piridina y 10 ml de N,N-dimetilformamida gota a gota una mezcla de 1.45 g de cloruro de 3-cloro-4-metoxibutirilo y 5 ml de tolueno con enfriamiento con hielo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Después que se agregó agua, la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con agua y una solución acuosa de cloruro de sodio saturada, se secó sobre sulfato de sodio anhidro, y luego se concentró bajo presión reducida para obtener 1.86 g del compuesto (22-1).

Compuesto (22-1)

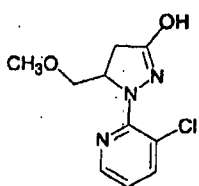


RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 2.73 (1H, dd, $J=15\text{Hz}$, 8Hz), 2.93 (1H, dd, $J=15\text{Hz}$, 5Hz), 3.43 (3H, s), 3.63 (1H, dd, $J=10\text{Hz}$, 6Hz) 3.71 (1H, dd, $J=10\text{Hz}$, 5Hz), 4.47-4.54 (1H, m), 6.78 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.35 (1H, brs), 7.56 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 1Hz), 8.07 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 1Hz), 3.66 (1H, brs)

(4) Una mezcla de 4.5 g de carbonato de hidrógeno de sodio y 300 ml de N,N-dimetilformamida se calentó hasta 130°C , y se agregó gota a gota a la misma una mezcla de 7.48 g del compuesto (22-1) y 100 ml de N,N-dimetilformamida durante 1 hora. La mezcla se agitó a 130°C durante 1 hora. Después que se dejó enfriar la mezcla, se agregó agua a la misma y la mezcla se extrajo con acetato de etilo.

La capa orgánica se lavó en forma consecutiva con agua y una solución acuosa de cloruro de sodio saturado, se secó sobre sulfato de sodio, y luego se concentró bajo presión reducida. Se formó un cristal, se lavó con una cantidad pequeña de acetato de etilo para obtener 2.02 g del compuesto (25-1)

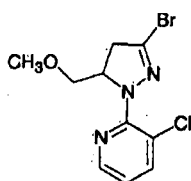
Compuesto (25-1)



RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 2.46 (1H, dd, $J=17\text{Hz}$, 1Hz), 2.77 (1H, dd, $J=17\text{Hz}$, 8Hz), 3.41 (3H, s) 3.63 (1H, dd $J=10\text{Hz}$, 8Hz) 3.82 (1H, dd, $J=10\text{Hz}$, 5Hz), 4.59-4.67 (1H, m), 7.02 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.60 (1H, s), 7.68 (H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.20 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz).

(5) A una mezcla de 4.2 g del compuesto (25-1), 20 ml de acetonitrilo y 1 gota de N,N-dimetilformamida se agregó 6 g de alquilbromuro de fósforo a temperatura ambiente, y la mezcla se calentó bajo reflujo durante 1 hora. Después de dejarla enfriar, la mezcla de reacción se vertió en agua helada y se extrajo se lavó con agua. La capa orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y luego se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de gel de sílice para obtener 2.2 g del compuesto (26-1).

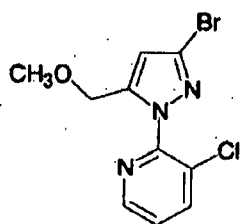
Compuesto (26-1)



RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 3.23 (2, dd, $J=10\text{Hz}$, 3Hz), 3.34 (3R, s), 3.48 (1H, dd, $J=10\text{Hz}$, 6Hz) 3.66 (1H, dd, $J=10\text{Rz}$, 4Hz) 5.01-5.13 (1H, m), 6.91 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.66 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.17 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz)

(6) Una mezcla de 0,10 g del compuesto (26-1), 3 ml de acetonitrilo, una cantidad catalítica de sulfato de cobre y una gota de ácido sulfúrico concentrado se calentó hasta 80°C , y se agregó a la misma gota a gota una mezcla de 0.14 g de persulfato de potasio y 4 ml de agua durante 2 horas. La mezcla se agitó a 80°C durante 10 minutos. Después que la mezcla de reacción se dejó enfriar, se agregó agua a la misma y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y luego se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 0.06 g del compuesto (17-1)

Compuesto (17-1)



5

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 3.23 (3H, s), 4.50 (2H, s) 6.47 (1H, s), 7.39 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.93 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.47 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz)

(7) Una mezcla de 0.30 g del compuesto (17-1), 0.49 g de persulfato de potasio, 1 ml de acetonitrilo y 1 ml de agua se agitó a 90°C durante 12 horas.

10

Después que se dejó enfriar la mezcla de reacción, se agregó agua a la misma y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y luego se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 0,16 g del compuesto (2 -1).

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 7.11 (1H, s), 7.47 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.96 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 1Hz), 8.52 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 1Hz), 9.79 (1H, s).

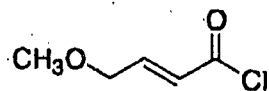
Ejemplo de Producción de Referencia 9

15

(1) A una mezcla de 4 g de ácido 4-metoxicrotónico y una gota de N,N-dimetilformamida se agregó gota a gota 16.5 g de cloruro de oxalilo bajo enfriamiento con hielo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida para obtener el producto bruto. La cantidad completa del producto bruto obtenida se utilizó como estaba en el siguiente

20

Cloruro de 4-metoxicrotonoilo



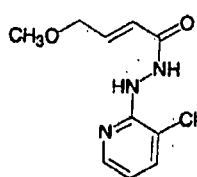
25

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 3.43 (3H, s), 4.18 (2H, dd, $J=4\text{Hz}$, 2Hz), 6.34 (1H, dt,

J=15Hz, 2Hz), 7.19 (1H, dd, J=15Hz, 4Hz)

(2) A una mezcla del producto bruto obtenido en el paso anterior (1), 50 ml de N,N-dimetilformamida y 10 g de piridina a temperatura ambiente se agregaron 4.5 g de 3-cloro-2-hidrazinopiridina. La mezcla se agitó durante 1 hora y luego se dejó asentar a temperatura ambiente durante toda la noche. Se agregó agua a la mezcla de reacción, y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con una solución acuosa de cloruro de amonio saturado, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y luego se concentró bajo presión reducida. Se formó un cristal bruto y se lavó con una pequeña cantidad de acetato de etilo para obtener 2.3 g del compuesto (24-1)

Compuesto (24-1)



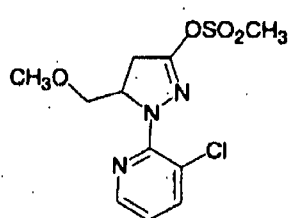
RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 3.41 (3H, s), 4.10-4.015 (2H, m), 6.21 (1H, dt, J=15Hz, 2Hz), 6.76 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 6.98 (1H, dt, J=15Hz, 4Hz), 7.48-7.60 (2H, m), 8.07 (1H, dd, J=5Hz, 1 Hz), 8.45 (1H, brs)

(3) Una mezcla de 8.0 g del compuesto (24-1) y 24.0 g de acetonitrilo se enfrió en un baño acuoso, y se introdujo gas de cloruro de hidrógeno a la misma con agitación. Después se agitó la mezcla mientras se introducía gas de cloruro de hidrogeno bajo agitación durante aproximadamente tres horas, la mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida. Al residuo resultante se agregó una solución acuosa de bicarbonato de sodio saturado, y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con una solución acuosa de cloruro de sodio saturado, se secó sobre sulfato de sodio y luego se concentró bajo presión reducida para obtener 8,97 g del compuesto (22-1)

Ejemplo de producción de referencia 10

(1) A una mezcla de 0.48 g del compuesto (25-1) y 10 ml de acetonitrilo se agregaron en forma consecutiva 0.25 g de cloruro de metansulfonilo y 0,30 g de trietilamina bajo enfriamiento con hielo. La mezcla se agitó a 0°C durante 1 hora. Se agregó agua a la mezcla de reacción, y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. La
5 capa orgánica se lavó con agua, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y luego se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 0.32 g del compuesto (27-1).

Compuesto (27-1)

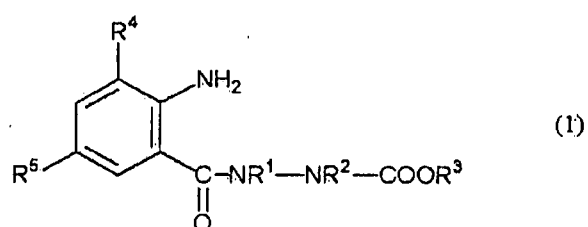


RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 3.14 (2H, d, $J=10\text{Hz}$), 3.36 (3H, s), 3.47 (3H, s), 3.55 (1H, dd, $J=10\text{Hz}$, 6Hz), 3.66-3.74 (1H, m), 5.10-5.21 (1H, m), 6.87 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.64 (1H, dt, $J=8\text{Hz}$, 1Hz), 8.14 (1H, dt, $J=5\text{Hz}$, 1Hz)

(2) Una mezcla de 0.53 g del compuesto (27-1) y 1.2 g de una solución
15 al 33% en peso de bromuro de hidrógeno en ácido acético se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. La mezcla de reacción se vertió en agua helada, y la mezcla se extrajo con acetato de etilo. La capa orgánica se lavó con una solución acuosa de carbonato de hidrógeno de sodio saturado, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro, y luego se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante
20 se sometió a cromatografía de columna de gel de sílice para obtener 0,30 g del compuesto (26-1)

A continuación se enumeran ejemplos específicos de los compuestos

(1)



5 Tabla 2

Comp. No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1-1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Br
1-2	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	Br	Br
1-3	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	
1-4	CH ₃	H	CH ₃	Br	Br
1-5	(CH ₃) ₂ CH	H	CH ₃	Br	Br
1-6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
1-7	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CN
1-8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CN
1-9	CH ₃	H	CH ₃		Cl
1-10	CH ₃	H	CH ₂ CH ₂		Cl
1-11	CH ₃	CH ₃	CH ₃		Cl
1-12	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	Cl
1-13	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	Cl	Cl
1-14	(CH ₃) ₂ CH	H	CH ₃	Br	Br
1-15	CH ₃	CH ₂ CH ₂	CH ₃	Br	Br
1-16	CH ₂ CH ₂	CH ₃	CH ₃	Br	Br
1-17	CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂	CH ₃	Br	Br
1-18	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	Cl
1-19	CH ₂ CH ₂	H	CH ₃	CH ₃	CN

Se muestran las propiedades físicas de algunos compuestos (1)

Compuesto (1-1)

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 3.11-3.18 (6H, m), 3.76 (3H, brs), 4.66 (1.4H, brs), 5.23 (0.6H, brs), 7.17-7.25 (1H, m), 7.57 (1H, d, $J=2\text{Hz}$)

Compuesto (1-2)

5

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 1.21 (3H, t, $J=7\text{ Hz}$), 3.62 (2H, q, $J=7\text{ Hz}$), 3.78 (3H, s), 4.95 (2H, brs), 6.96 (H, brs), 7.26 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.59 (H, d, $J=2\text{Hz}$).

Compuesto (1-4)

10

RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 3.28 (3H, s), 3.76 (3H, s) 4.96 (2H, brs) 7.00 (1H, brs), 7.27 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.59 (1H), d, $J=2\text{Hz}$).

Compuesto (1-15)

RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 100°C , TMS) δ (ppm) 1.09 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.12 (3H, s) 3.40-3.52 (2H, m), 3.70 (3H, s), 5.23 (2H, brs), 7.20 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.62 (1H, d, $J=2\text{Hz}$)

Compuesto (1-16)

RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 100°C , TMS) δ (ppm) 1.15 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.07 (3H, s) 3.45-3.60 (2H, m), 3.67 (3H, s), 5.19 (2H, brs), 7.20 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.61 (1H, d, $J=2\text{Hz}$)

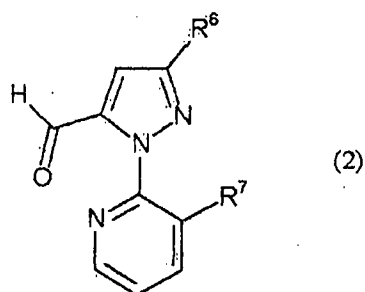
15

Compuesto (1-17)

RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 100°C , TMS) δ (ppm) 1.09-1.17 (6H, m) 3.40-3.55 (4H, ml, 3.69 (3H, s), 5.19 (2H, brs), 7.22 (1H, d, $J=2\text{Hz}$), 7.62 (1H, d, $J=2\text{Hz}$)

A continuación se enumeran ejemplos específicos del compuesto (2).

20



25

Tabla 3

Compuesto No.	R ⁶	R ⁷
2-1	Br	Cl
2-2	CF ₃	Cl
2-3	Cl	Cl

Se muestran las propiedades físicas de algunos compuestos (2).

Compuesto (2-1)

RMN ¹H (CDCl₃, TMS) δ (ppm) 7.11 (1H, s), 7.47 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.96 (H, dd, J=8Hz, 1Hz), 8.52 (1H, dd, 5Hz, 1Hz), 9.79 (1H, s)

Compuesto (2-2)

RMN ¹H (CDCl₃, TMS) δ (ppm) 7.36 (H, s), 7.51 (1H, dd, J=8Hz, 5Hz), 7.99 (1H, dd, J=8Hz, 2Hz), 8.54 (H, dd, J=5Hz, 2Hz), 9.86 (H, s)

Compuesto (2-3)

RMN ¹H (CDCl₃, TMS) δ (ppm) 7.02 (1H, s), 7.47 (1H, d, J=8Hz, 5Hz), 7.97 (1H, dd, J=8Hz, 2Hz), 3.51 (1H, dd, J=5Hz, 2Hz) 9.79 (1H, s)

A continuación se enumeran ejemplos específicos del compuesto (17)

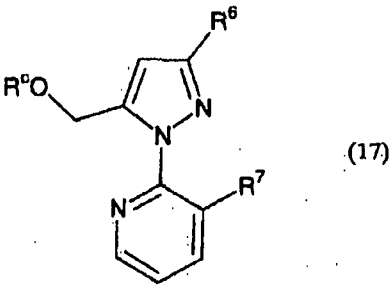


Tabla 4

Compuesto No.	Rc	R ⁶	R ⁷
17-1	CH ₃	Br	Cl
17-2	CH ₃	Cl	Cl

A continuación se muestran las propiedades físicas de algunos compuestos (17)

Compuesto (17-1)

5 RMN ^1H (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 3.23 (3H, s), 4.50 (2H, s) 6.47 (1H, s)
7.39 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 5Hz), 7.93 (1H, dd, $J=8\text{Hz}$, 2Hz), 8.47 (1H, dd, $J=5\text{Hz}$, 2Hz)

A continuación, se describirán ejemplos de formulación del compuesto (3) en forma de composición plaguicida como Ejemplo formulación de referencia.

Ejemplo de Formulación de Referencia 1

10 Una mezcla de 10 partes de cualquiera de los compuestos (3-1) a (3-23), (3-25) a (3-27), (3-29) a (3-31) y (3-33), 35 partes de carbono blanco que contiene 50 partes de sal de amonio de sulfato de polietilenoalquiléter, y 55 partes de agua se muele finamente mediante un método de molienda húmeda para obtener un agente de fluidez al 10%.

Los siguientes ejemplos de ensayo de referencia muestran que el compuesto (3) es útil como principio activo de una composición plaguicida.

Ejemplo de ensayo de referencia 1

15 Las preparaciones de los compuestos (3-1) a (3-23), (3-25) a (3-27), (3-29) a (3-31) y (3-33) obtenidos en el Ejemplo de formulación de referencia 1 se diluyeron con agua de modo que la concentración de principio activo fue 500 ppm para preparar las soluciones de aspersión del ensayo.

20 Al mismo tiempo, se plantó un repollo en un recipiente de polietileno y creció hasta que se desarrolló la tercera o cuarta hoja verdadera. La solución de aspersión del ensayo como se describió anteriormente se pulverizó en una cantidad de 20 ml/recipiente sobre el repollo.

25 Después que se pulverizó la solución de fármaco sobre el repollo, se secó, el repollo se parasitó con 10 larvas de palomilla de dorso diamante (*Plutella xylostella*) que se colocaron sobre el repollo. Después de 5 días, se realizó el

recuento de la cantidad de palomillas de dorso diamante, y se calculó un valor de control mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Valor de control (\%)} \{1 - (\text{Cb} \times \text{Tai}) / (\text{Cai} \times \text{Tb})\} \times 100$$

donde,

5

Cb: el número de gusanos en una sección que no ha sido tratada antes del tratamiento

Cai: el número de gusanos en una sección que no ha sido tratada en observación

10

Tb: el número de gusanos en una sección que no ha sido tratada antes del tratamiento.

Tai: el número de gusanos en una sección que no ha sido tratada en observación.

Como resultado de ello, las soluciones de aspersión de ensayo de los compuestos (3-1) a (3-23), (3-25) a (3-27), (3-29) a (3-31) y (3-33) exhibieron cada una de ellas un valor control de 80% o más.

Ejemplo de ensayo de referencia 2

15

Las preparaciones de los compuestos (3-1) a (3-23), (3-25) a (3-27), (3-29) a (3-31) y (3-33) obtenidas en el Ejemplo de formulación de referencia 1 se diluyeron con agua de modo que la concentración del principio activo fue 500 ppm para preparar las soluciones de aspersión del ensayo.

20

Al mismo tiempo, se plantó un pepino en un recipiente de polietileno, y se desarrolló hasta que apareció la tercera verdadera hoja. Aproximadamente 30 pulgones del algodón (*Aphis gossypii*) se colocaron sobre el pepino. Un día después, la solución de pulverización del ensayo como se describió anteriormente se pulverizó en una cantidad de 20 ml/recipiente sobre el pepino. Seis días después de la

25

aspersión, el número de pulgones del algodón se contó, y se calculó un valor control mediante la siguiente ecuación:

Valor control (5) $\{1 - (Cb \times Tai)/(Cai \times Tb)\} \times 100$

donde,

Cb: el número de insectos en una sección que no ha sido tratada antes del tratamiento

5

Cai: el número de insectos en una sección que no ha sido tratada en observación

Tb: el número de insectos en una sección que no ha sido tratada antes del tratamiento.

10

Tai: el número de insectos en una sección que no ha sido tratada en observación.

Como resultado de ello, las soluciones de aspersión de ensayo de los compuestos (3-1) a (3-23), (3-25) a (3-27), (3-29) a (3-31) y (3-33) cada una de ellas exhibió un valor control de 90% o más.

Aplicabilidad Industrial

De acuerdo con la presente, el compuesto (3) se puede producir el compuesto (3) que tiene una excelente actividad de control sobre los artrópodos dañinos.

15

20

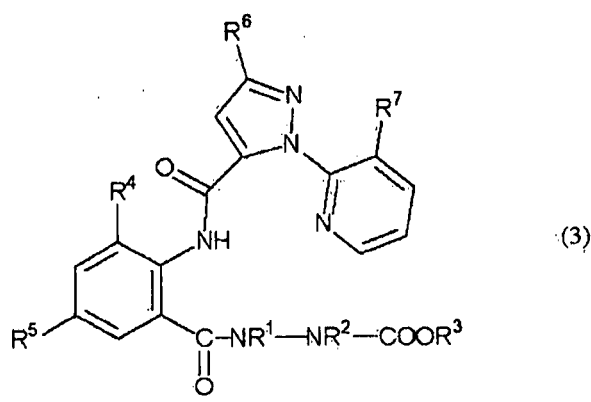
25

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir un compuesto de amida representado por la fórmula (3)

5

10



15

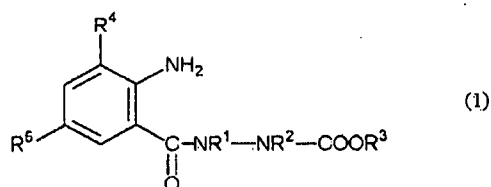
20

25

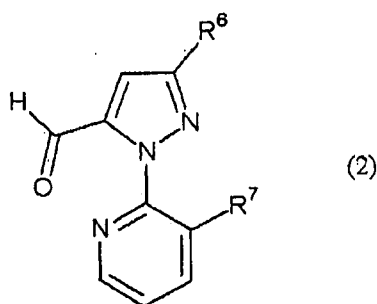
donde R¹ representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R² representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R³ representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, a grupo alcoxialquilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquenilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquinilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R⁴ representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R⁵ representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R⁶ representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alquilo C1-6 halógeno opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquiltio C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquilsulfinilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilsulfonilo C1-C6

opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R^7 representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno,

caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de anilina representado por la fórmula (1)



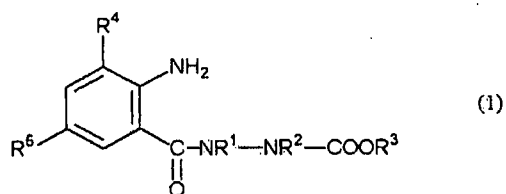
donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son como se definieron anteriormente (en adelante denominado el compuesto (1)) con un compuesto aldehído representado por la fórmula (2)



donde R^6 y R^7 son como se definieron anteriormente (en adelante denominado el compuesto (2)) y un solvente en presencia de un compuesto quinona.

2. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto quinona es un compuesto seleccionado del grupo integrado por 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona, tetracloro-1,2-benzoquinona, y tetracloro-1,4-benzoquinona.

3. Compuesto de anilina representado por la fórmula (1):



caracterizado porque R^1 representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R^2 representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R^3 representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxialquilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquenilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquinilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R^4 representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R^5 representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno.

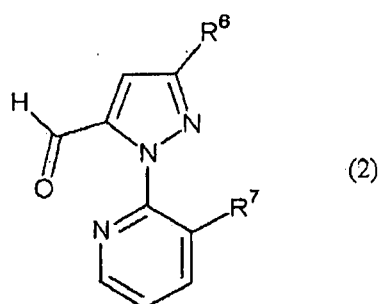
4. Compuesto de anilina de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque R^1 representa un grupo metilo o un grupo etilo, y R^2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo.

5. Compuesto de anilina de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque R^1 y R^2 representan cada uno de ellos un grupo metilo.

6. Compuesto de anilina de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque R^1 representa un grupo metilo y R^2 representa un átomo de hidrógeno.

7. Compuesto de anilina de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque R^1 representa un grupo etilo y R^2 representa un átomo de hidrógeno.

8. Compuesto aldehído representado por la fórmula (2):



10

caracterizado porque R^6 representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano, a grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquiltio C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquilsulfinilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilsulfonilo opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R^7 representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno.

15

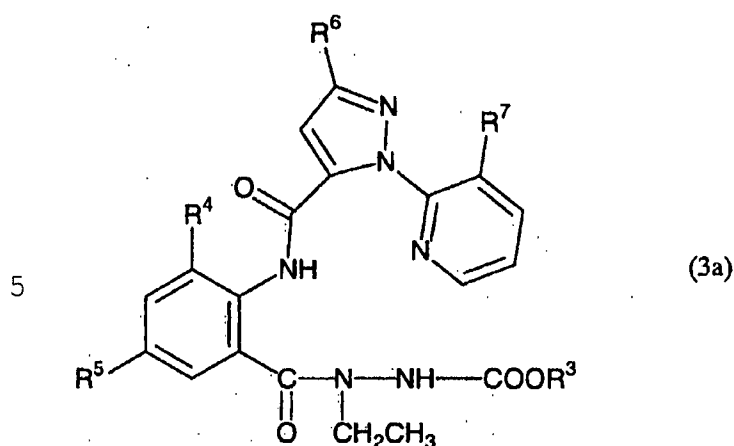
9. Compuesto aldehído de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque R^6 representa al menos un átomo de halógeno o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno.

10. Compuesto aldehído de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque R^6 representa al menos un átomo de halógeno o un grupo trifluorometilo.

20

11. Compuesto aldehído de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque R^6 representa un átomo de cloro o un grupo trifluorometilo, y R^7 representa un átomo de cloro.

12. Compuesto de amida representado por la fórmula (3a):



10

caracterizado porque R^3 representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxialquilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquinilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R^4 representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R^5 representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R^6 representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquiltio C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquilsulfinilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilsulfonilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R^7 representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno.

15

20

25

13. Compuesto de amida de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque R^3 representa un grupo metilo, R^1 representa un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo metilo, R^5 representa un átomo de cloro, un

átomo de bromo o un grupo ciano, R^6 representa un átomo de cloro, un átomo de bromo o un grupo trifluorometilo, y R^7 representa un átomo de cloro.

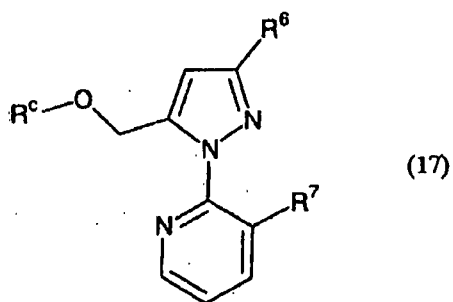
14. Composición plaguicida, caracterizada porque contiene el compuesto de amida de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 en la forma de un principio activo.

15. Uso del compuesto de amida de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 en forma de un principio activo para una composición plaguicida.

16. Método para controlar artrópodos dañinos, caracterizado porque comprende aplicar el compuesto de amida de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 directamente al artrópodo dañino, o al lugar donde habita el artrópodo dañino.

17. Uso del compuesto de amida de acuerdo con reivindicación 12 o 13 para producir una composición plaguicida.

18. Compuesto representado por la fórmula (17):



caracterizado porque R^6 representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquiltio C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquilsulfinilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilsulfonilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R^7 representa un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R^c representa un grupo alquilo C1-C4.

19. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 18, caracterizado porque R^6 representa al menos un átomo de halógeno o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno.

5

10

15

20

25

RESUMEN DE LA INVENCION

Se proporciona un proceso para producir un compuesto de amida que tiene una excelente actividad controladora de artrópodos dañinos y se representa por la fórmula (3) (mediante compuestos intermedios (1)+(2); en donde R¹, R² y R³ representan independientemente un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, etc., R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ representan independientemente un átomo de halógeno, etc.

5

10

15

20

25


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS
SUPERINTENDENCIA PATENTE DE INVENCION ____ PCT X MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____

(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional :

(71) Solicitante(s) **SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED**

(72) Inventor(es) **YOSHIHIKO NOKURA, HIROSHI IKEGAMI, MARKUS JACHMANN**

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

(30) Prioridad (31) No. Prioridad 32) Fecha (33) Pais
2007-103614 11/04/2007 JP

(85) Fecha inicio fase nacional: (87) Publicación internacional

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha: **23/10/2008**

Fecha de presentación de la solicitud: **09/04/2008**

N° publicación: **WO 2008/126933 A3**

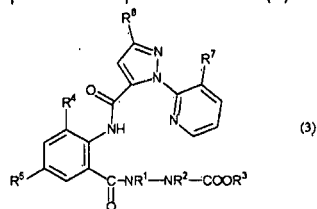
No. de solicitud **PCT/JP2008/057376**

(54) Titulo: **PROCESO PARA PRODUCIR COMPUESTOS PESTICIDAS DE BENZAMIDAS**

(21) N° de solicitud:		(51) Int. Cl.:
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED
(30) Prioridad	(31) N° Prioridad 2007-103614	(72) Inventor(es) YOSHIHIKO NOKURA HIROSHI IKEGAMI MARKUS JACHMANN
32) Fecha 11/04/2007	(33) País JP	(74) Apoderado: MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO
(85) Fecha limite inicio fase nacional:	(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	Fecha: 23/10/2008	
Fecha de presentación de la solicitud: 09/04/2008	N° publicación: WO 2008/126933 A3	
N° de solicitud PCT/JP2008/057376		
(54) Título: PROCESO PARA PRODUCIR COMPUESTOS PESTICIDAS DE BENZAMIDAS		

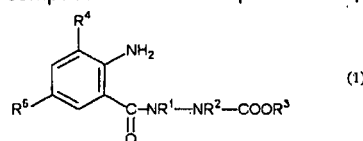
Reivindicación(es):

1. Proceso para producir un compuesto de amida representado por la fórmula (3)

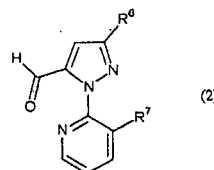


donde R¹ representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R² representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R³ representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, a grupo alcoialquilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquenilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquinilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R⁴ representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R⁵ representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R⁶ representa un átomo de hidrógeno, al menos un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo alquilo C1-6 halógeno opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxi C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquiltio C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquilsulfínilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilsulfonilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, y R⁷ representa al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquilo C1-C6

opcionalmente sustituido con un átomo de halógeno, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de anilina representado por la fórmula (1)



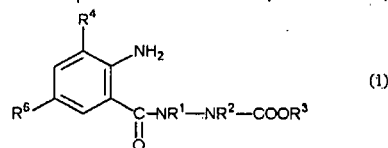
donde R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ son como se definieron anteriormente (en adelante denominado el compuesto (1)) con un compuesto aldehído representado por la fórmula (2)



donde R⁶ y R⁷ son como se definieron anteriormente (en adelante denominado el compuesto (2)) y un solvente en presencia de un compuesto quinona.

2. Proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto quinona es un compuesto seleccionado del grupo integrado por 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona, tetracloro-1,2-benzoquinona, y tetracloro-1,4-benzoquinona.

3. Compuesto de anilina representado por la fórmula (1):



caracterizado porque R¹ representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R² representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R³ representa un grupo alquilo C1-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alcoxilalquilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, un grupo alquenilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, o un grupo alquinilo C3-C6 opcionalmente sustituido con al menos un átomo de halógeno, R⁴ representa al menos un ...

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACION Y AGILIZACION
DEL TRÁMITE

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

COMPLETA (X) INCOMPLETA ()

DISEÑO INDUSTRIAL ()

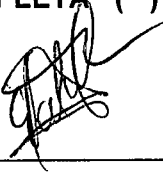
- Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial	()	()
- Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud	()	()
- Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño	()	()
- Comprobante de pago de las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

COMPLETA () INCOMPLETA ()

EZQUEMA DE TRAZADO ()

- 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 del Esquema de Trazado	()	()
- Comprobante de pago de las tasas establecidas	()	()

COMPLETA () INCOMPLETA ()

Firma responsable: 

Fecha: SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-111587- -00000-0000

Fecha: 2009-10-08 14:38:07 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 207



Bogotá,
2020

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Doctor(a)
MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO
Apoderado(a) y/o Representante de
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED

REFERENCIA	Radicación No.	9 111587
	Solicitud internacional	PCT/JP2008/057376
	Fecha inicio fase nacional	11/11/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	12505

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:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

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

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 No.10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 13 NOV. 2009
adpall

Al contestar favor indique el número de radicación consignado en el rótulo

Sede Centro: Carrera 13 No. 27-00 pisos 2, 5, 7 y 10 PBX: 5870000
Sede CAN: Av. Carrera 50 No. 26 - 55 int.2. Tel 5880070
Call Center 6513240. Línea 01800-910165
Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co
Bogotá D.C. Colombia