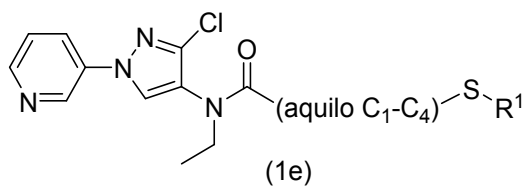


REIVINDICACIONES MODIFICADAS EN RESPUESTA A AO 15418

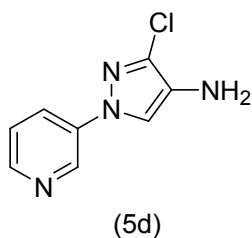
1. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e),



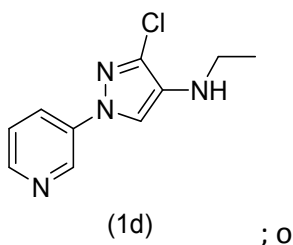
en donde

R¹ se selecciona del grupo que consta de haloalquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄-halocicloalquilo C₃-C₆, que comprende

- (a1) condensar la 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-amina (5d)

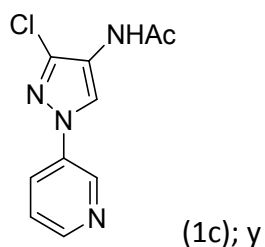


con acetaldehído y reducir para proporcionar 3-cloro-*N*-etil-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-amina (1d)



- (a2)

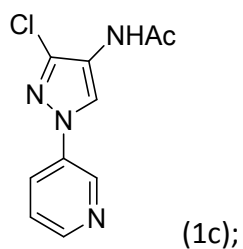
(i) acilar 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-amina (5d) con anhídrido acético, en presencia de una base inorgánica, para proporcionar *N*-(3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-il)acetamida (1c)



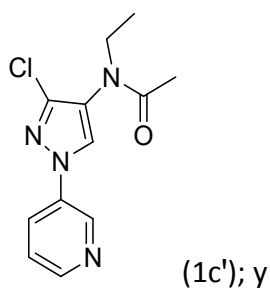
(ii) reducir la *N*-(3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-il)acetamida (1c) para proporcionar 3-cloro-*N*-etil-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-amina (1d); o

(a3)

(i) acilar la 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-amina (5d) con anhídrido acético, en presencia de una base inorgánica, para proporcionar *N*-(3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-il)acetamida (1c)



(ii) alquilar *N*-(3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-il)acetamida (1c) con bromuro de etilo en presencia de una base para proporcionar *N*-(3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-il)-*N*-etilacetamida (1c')



(iii) hacer reaccionar (1c') con ácido clorhídrico en agua a temperaturas entre 70°C y 90°C; y

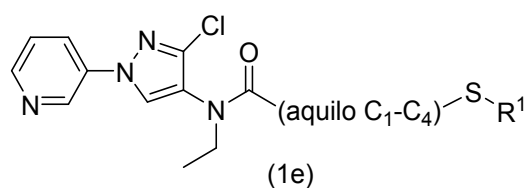
(b) hacer reaccionar la 3-cloro-*N*-etil-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-amina (1d) con un tioéter de carbonilo activado de fórmula $X^1C(=O)alquilo\ C_1-C_4-S-R^1$

en donde

R¹ se selecciona del grupo que consta de haloalquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄-halocicloalquilo C₃-C₆, y

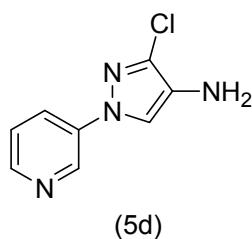
X¹ se selecciona de Cl, OC(=O)alquilo C₁-C₄, o un ácido carboxílico activado para proporcionar tioéter plaguicida (1e).

2. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e),

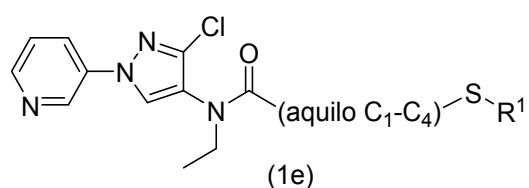


de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende:

(c) reducir 3-(3-cloro-4-nitro-1*H*-pirazol-1-il)piridina (5c) para proporcionar 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-amina (5d)

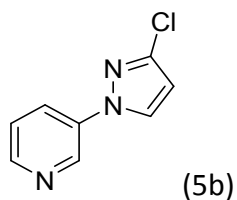


3. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e),

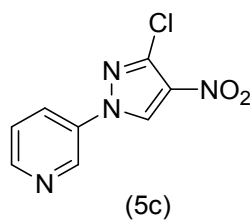


de acuerdo con la reivindicación 2 que comprende:

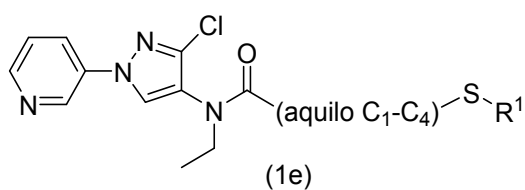
(d) nitrar la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina (5b)



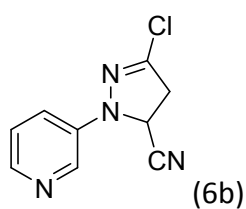
con ácido nítrico (HNO₃) para proporcionar 3-(3-cloro-4-nitro-1*H*-pirazol-1-il)piridina (5c)



4. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e),

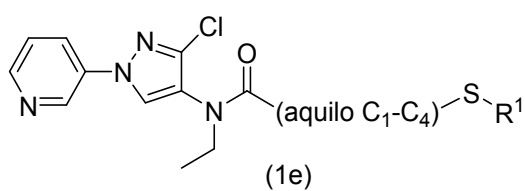


de acuerdo con la reivindicación 3 que comprende deshidrocianar 3-cloro-1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-5-carbonitrilo (6b)

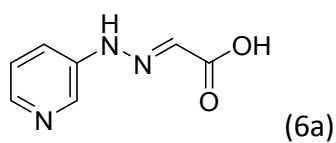


en presencia de una base, para proporcionar 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina (5b).

5. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e),

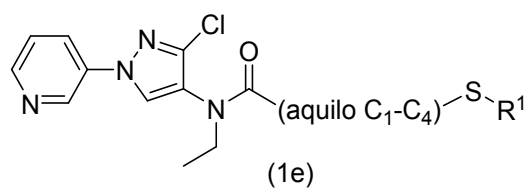


de acuerdo con la reivindicación 4 que comprende hacer reaccionar el ácido (*E*)-2-(2-(piridin-3-il)hidrazono)acético (6a)



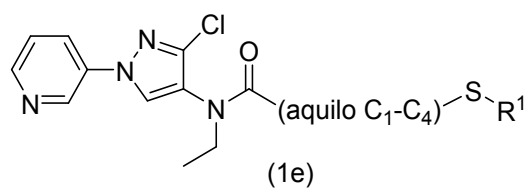
con acrilonitrilo y una fuente de cloro, en presencia de una base, para proporcionar 3-cloro-1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-5-carbonitrilo (6b).

6. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e),

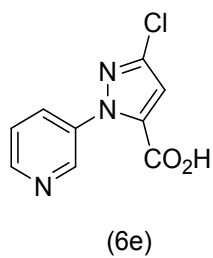


de acuerdo con la reivindicación 4 que comprende hacer reaccionar diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con ácido glioílico para proporcionar ácido (*E*)-2-(2-(piridin-3-il)hidrazono)acético (6a).

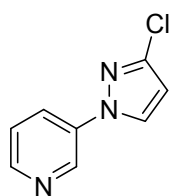
7. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e),



de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende descarboxilar ácido 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-5-carboxílico (6e)

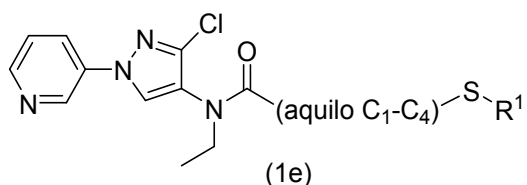


en presencia de óxido de cobre (II), para proporcionar 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina (5b)



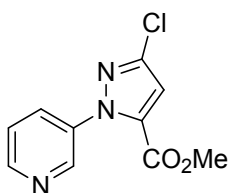
(5b)

8. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e),



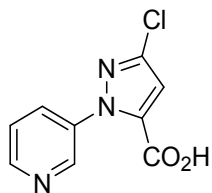
(1e)

de acuerdo con la reivindicación 7 que comprende saponificar 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-5-carboxilato de metilo (6d)



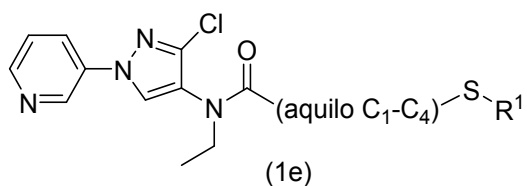
(6d)

para proporcionar ácido 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-5-carboxílico (6e)



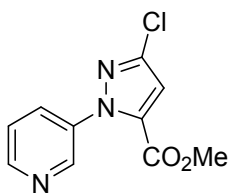
(6e)

9. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e),



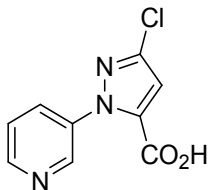
(1e)

de acuerdo con la reivindicación 7 que comprende hidrolizar 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-5-carboxilato de metilo (6d)



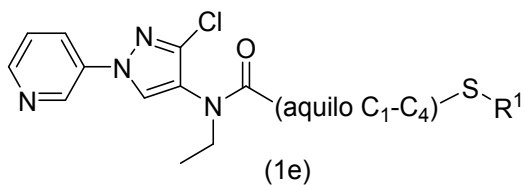
(6d)

para proporcionar ácido 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-5-carboxílico (6e)



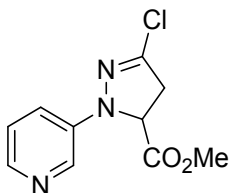
(6e)

10. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e),



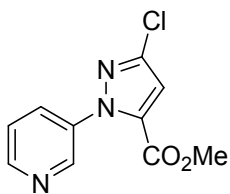
(1e)

de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9 que comprende oxidar 3-cloro-1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-5-carboxilato de metilo (6c)



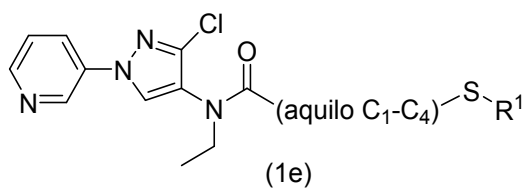
(6c)

con nitrato de cerio diamonio (IV) (CAN) para proporcionar 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-5-carboxilato de metilo (6d)

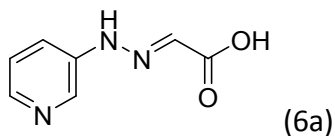


(6d)

11. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e),

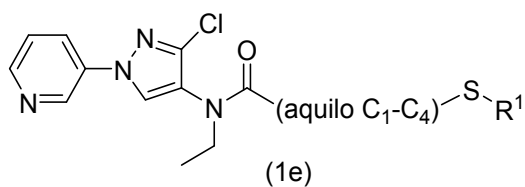


de acuerdo con la reivindicación 9 que comprende hacer reaccionar ácido (*E*)-2-(2-(piridin-3-il)hidrazono)acético (6a)

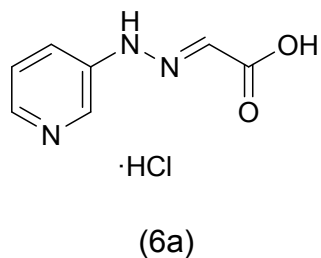


con acrilato de metilo, en presencia de una fuente de cloro, una base inorgánica, y una cantidad subestequiométrica de agua, para proporcionar 3-cloro-1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-5-carboxilato de metilo (6c).

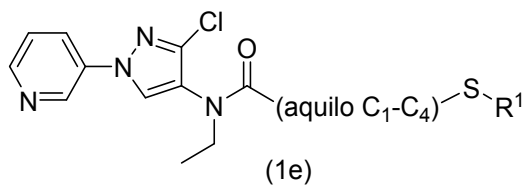
12. Un compuesto para proporcionar tioéter plaguicida (1e)



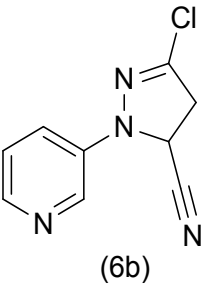
teniendo la estructura de clorhidrato de ácido (*E*)-2-(2-(piridin-3-il)hidrazono)acético (6a)



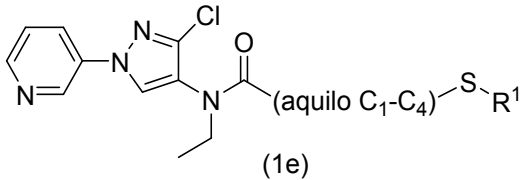
13. Un compuesto para proporcionar tioéter plaguicida (1e)



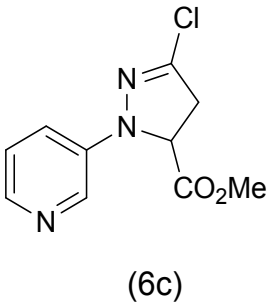
teniendo la estructura de 3-cloro-1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1H-pirazol-5-carbonitrilo (6b)



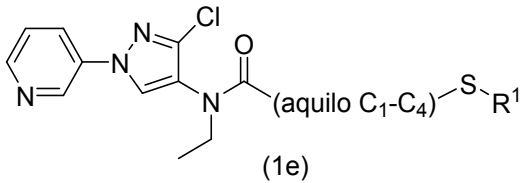
14. Un compuesto para proporcionar tioéter plaguicida (1e)



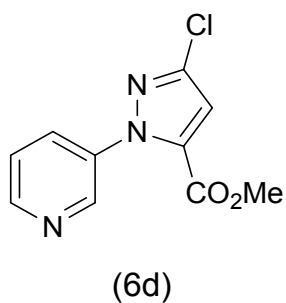
teniendo la estructura de 3-cloro-1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1H-pirazol-5-carboxilato de metilo (6c)



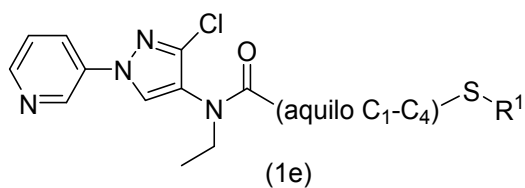
15. Un compuesto para proporcionar tioéter plaguicida (1e)



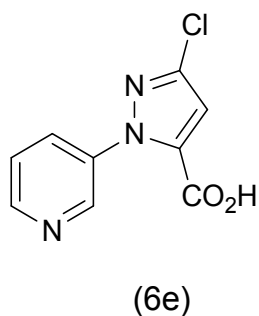
teniendo la estructura de 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1H-pirazol-5-carboxilato de metilo (6d)



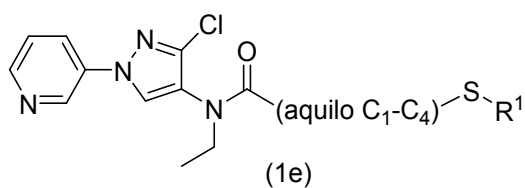
16. Un compuesto para proporcionar tioéter plaguicida (1e)



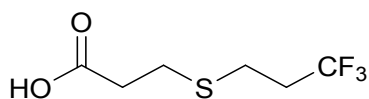
teniendo la estructura de ácido 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-5-carboxílico (6e)



17. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e)



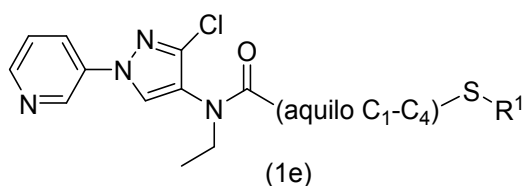
de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R¹ es CH₂CH₂CF₃ y el ácido carboxílico activado, anhídrido de ácido carboxílico, o cloruro de ácido de un ácido carboxílico adecuado se prepara a partir de



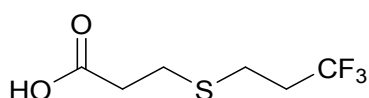
que se prepara mediante el apareamiento fotoquímico de radicales libres del ácido 3-mercaptopropiónico y sus ésteres con 3,3,3-trifluoropropeno en presencia del iniciador

2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y luz UV de longitud de onda larga en un solvente orgánico inerte.

18. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e)

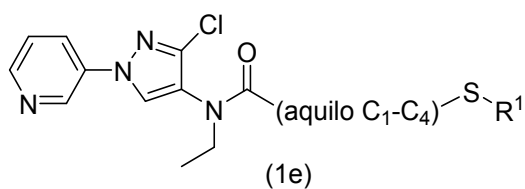


de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R^1 es $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ y el ácido carboxílico activado, anhídrido de ácido carboxílico, o cloruro de ácido de un ácido carboxílico adecuado se prepara a partir de

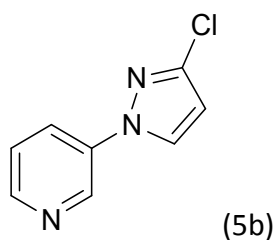


que se prepara mediante el apareamiento iniciado por radicales libres a baja temperatura del ácido 3-mercapto-propiónico con 3,3,3-trifluoropropeno en presencia del iniciador 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetil)valeronitrilo (V-70) a temperaturas de -50°C hasta 40°C en un solvente orgánico inerte.

19. Un proceso para proporcionar tioéter plaguicida (1e),

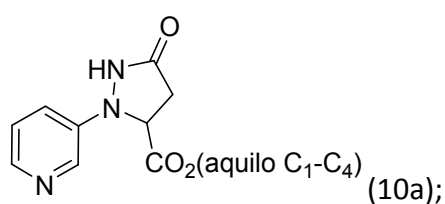


de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la 3-(3-cloro-1H-pirazol-1-il)piridina (5b),

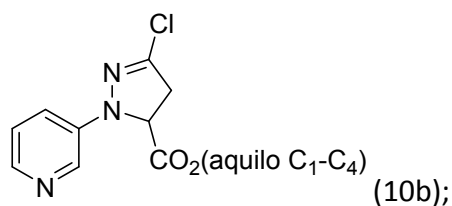


se produce mediante el proceso que comprende:

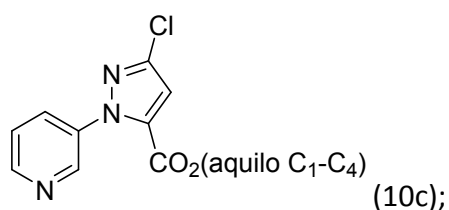
a) tratar el diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con un maleato de di-alquilo C₁-C₄ en un alcohol alifático C₁-C₄ a una temperatura de 25°C hasta 100°C en presencia de un alcóxido C₁-C₄ de metal álcali para proporcionar carboxilado de pirazolidina



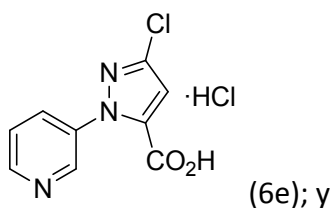
b) tratar el carboxilato de pirazolidina con un reactivo clorante en un solvente orgánico inerte a una temperatura de 25°C hasta 100°C para proporcionar carboxilato de dihidropirazol clorado.



c) tratar el carboxilato de dihidropirazol clorado con un oxidante en un solvente orgánico inerte a una temperatura de 25°C hasta 100°C para proporcionar carboxilato de pirazol clorado.

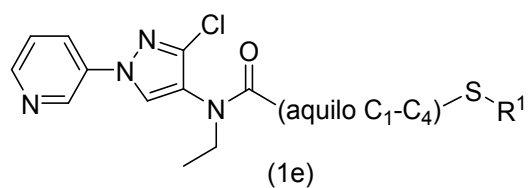


d) tratar el carboxilato de pirazol clorado con ácido clorhídrico acuoso a una temperatura de 25°C hasta 100°C para proporcionar clorhidrato del ácido 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1H-pirazol-5-carboxílico (6e)

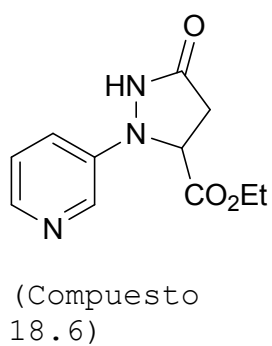


e) tratar el clorhidrato del ácido 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-5-carboxílico (6e) con óxido de cobre (II) en un solvente aprótico polar a una temperatura de 80°C hasta 140°C.

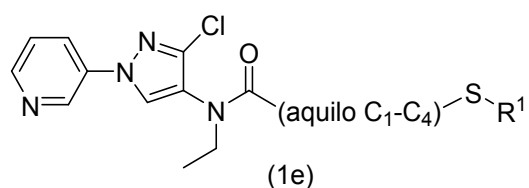
20. Un compuesto para proporcionar tioéter plaguicida (1e)



teniendo la estructura de 5-oxo-2-(piridin-3-il)pirazolidin-3-carboxilato de etilo (Compuesto 18.6)



21. Un compuesto para proporcionar tioéter plaguicida (1e)



teniendo la estructura de 3-cloro-1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-5-carboxilato de etilo (Compuesto 19.6)

