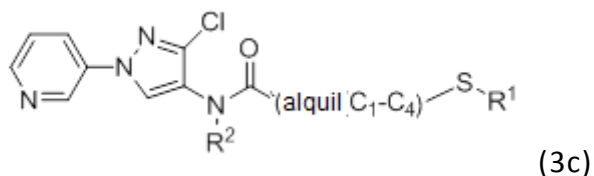


REIVINDICACIONES MODIFICADAS EN RESPUESTA A AO 1183

1. Un procedimiento para preparar tioéter plaguicida (3c)

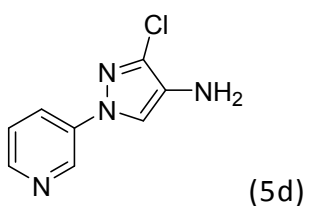


en donde,

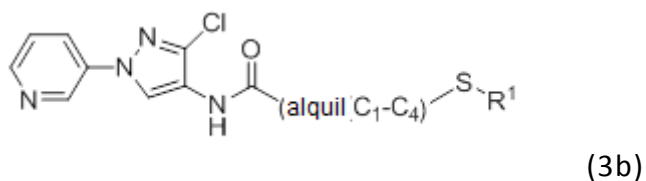
R¹ está seleccionado del grupo que consiste en haloalquilo C1–C4 y alquil C1–C4–halocicloalquilo C₃–C₆, y

R² está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C1–C4 y alquinilo C2–C4; que comprende

- (a) hacer reaccionar la 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1H-pirazol-4-amina (5d)



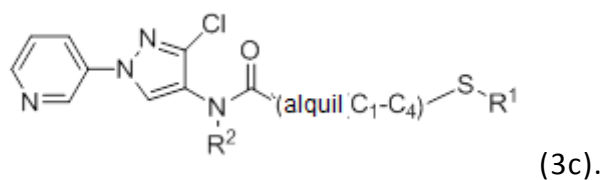
con un carboniltioéter activado de la fórmula X¹C(=O)alquil C1–C4–S–R¹ para obtener tioéter plaguicida (3b)



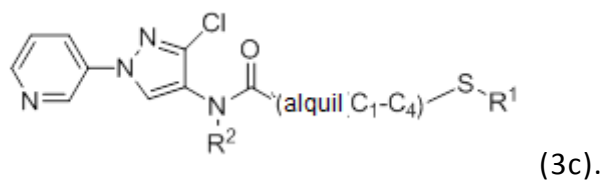
en donde,

R¹ está seleccionado del grupo que consiste en haloalquilo C1–C4 y alquil C1–C4–halocicloalquilo C3–C6,

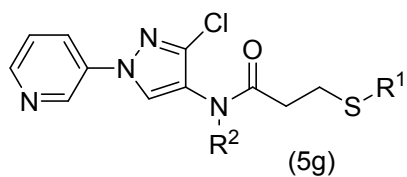
(b) alquilar el tioéter plaguicida (3b) con R²–X² para obtener tioéter plaguicida (3c),



2. El procedimiento de la reivindicación 1 para preparar tioéter plaguicida (3c),



teniendo la fórmula (5g),



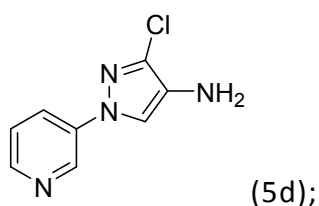
en donde,

R¹ está seleccionado del grupo que consiste en haloalquilo C1–C4 y alquil C1–C4–halocicloalquilo C₃–C₆, y

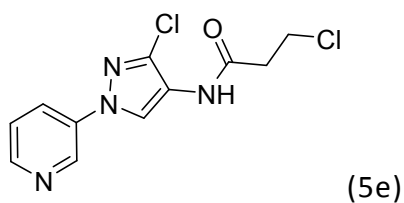
R² está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C1–C4 y alquinilo C2–C4; que comprende:

(a)

(1) hacer reaccionar la 3-cloro-*N*-etil-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-amina (5d)



con cloruro de 3-cloropropionilo para obtener la 3-cloro-*N*-(3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-il)-*N*-etilpropanamida (5e);

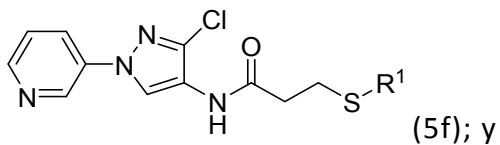


(2) hacer reaccionar compuesto (5e) con HSR¹

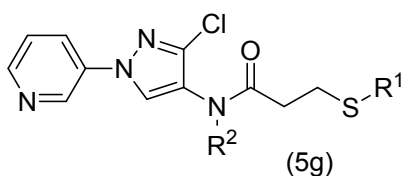
en donde,

R¹ está seleccionado del grupo que consiste en haloalquilo C1–C4 y alquil C1–C4–halocicloalquilo C₃–C₆

para obtener el tioéter plaguicida (5f)



(b) alquilar el tioéter plaguicida (5f) con R^2-X^2 para obtener tioéter plaguicida (5g),

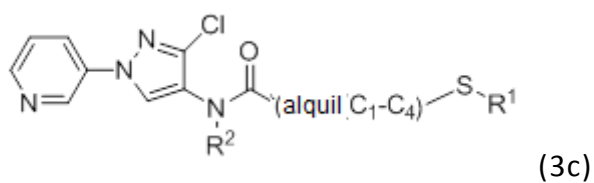


en donde,

X^2 es un grupo saliente y

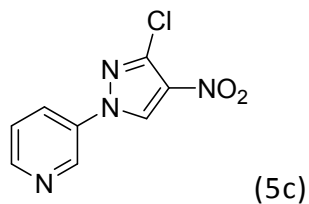
R^2 está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C1–C4 y alquínilo C2–C4.

3. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, para preparar tioéter plaguicida (3c),

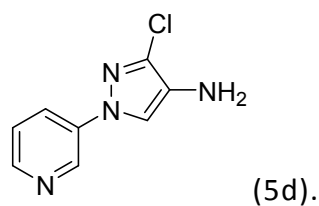


que comprende

(a) reducir la 3-(3-cloro-4-nitro-1H-pirazol-1-il)piridina (5c)

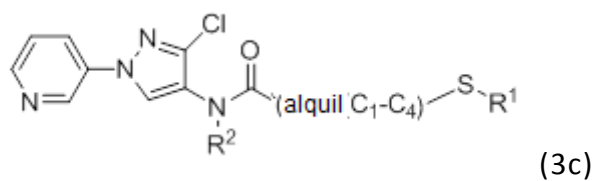


para obtener 3-cloro-1-(piridin-3-il)-1*H*-pirazol-4-amina (5d)



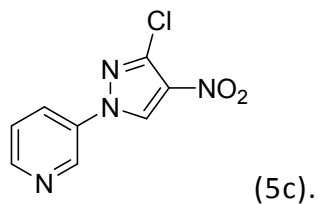
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde el paso de reducción es llevado a cabo con Hierro y cloruro de amonio (NH_4Cl), o Paladio sobre carbono en presencia de Hidrógeno (H_2).

5. El procedimiento de la reivindicación 3 para preparar tioéter plaguicida (3c),



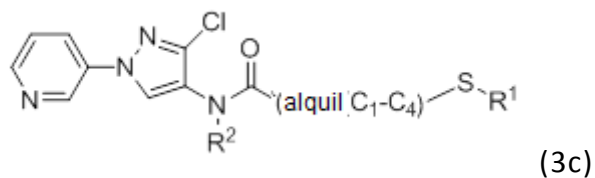
que comprende

(a) nitrar la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina (5b) para obtener 3-(3-cloro-4-nitro-1*H*-pirazol-1-il)piridina (5c)



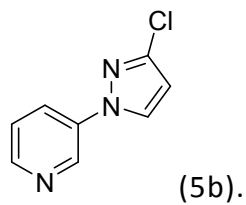
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde el paso de nitrar se lleva a cabo con ácido nítrico (HNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4).

7. El procedimiento de la reivindicación 5, para preparar tioéter plaguicida (3c),

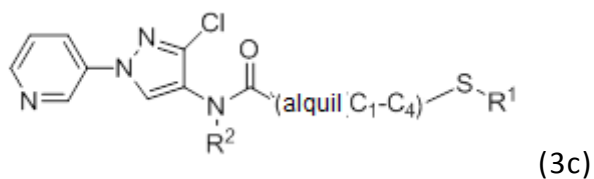


que comprende

(a) oxidar cloruro de dihidropirazol (5a) para obtener 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina (5b)

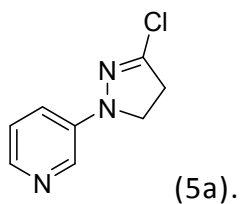


8. El procedimiento de la reivindicación 7, para preparar tioéter plaguicida (3c),



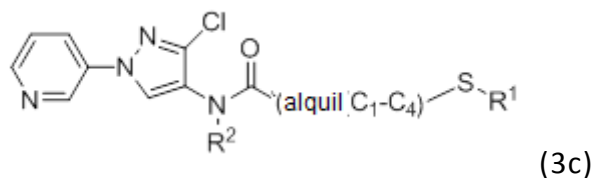
Que comprende:

- (a) hacer reaccionar diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con acrilato de metilo, en condiciones básicas, para obtener 1-(piridin-3-il)pirazolidin-3-ona; y
- (b) clorar 1-(piridin-3-il)pirazolidin-3-ona con cloruro de fosforilo (POCl_3) para obtener cloruro de dihidropirazol (5a)



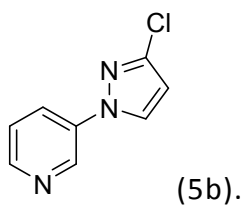
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en donde la base es etóxido de sodio.

10. El procedimiento de la reivindicación 5, para preparar tioéter plaguicida (3c),

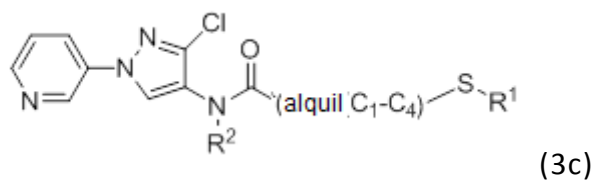


que comprende

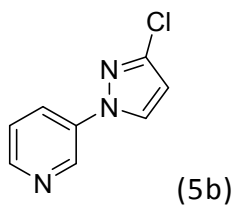
- (a) hacer reaccionar diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con 2-acetamidoacrilato de metilo para obtener *N*-(3-oxo-1-(piridin-3-il)pirazolidin-4-il)acetamida; y
- (b) clorar/eliminar la *N*-(3-oxo-1-(piridin-3-il)pirazolidin-4-il)acetamida para obtener la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina (5b)



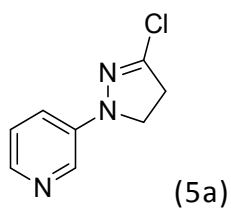
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 10, en donde el paso de clorar se lleva a cabo con cloruro de fosforilo (POCl_3).
12. El procedimiento de la reivindicación 5, para preparar tioéter plaguicida (3c),



en donde la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina



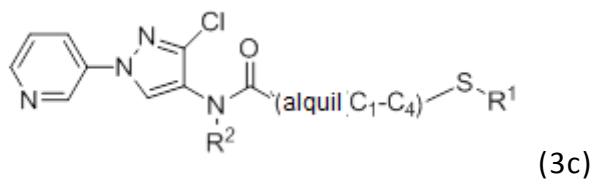
se prepara oxidando 3-(3-cloro-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-il)piridina



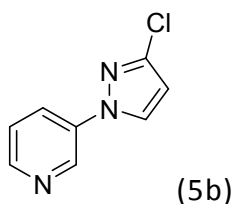
con aproximadamente 0,3 equivalentes a aproximadamente 0,5 equivalentes de sulfato de cobre (I) o cloruro de cobre (I), en presencia de oxígeno, en un solvente aprótico polar.

13. El procedimiento de la reivindicación 12, en donde el solvente aprótico polar es N-N-dimetilformamida, N-metilpirrolidinona (NMP) o 1,4-dioxano.

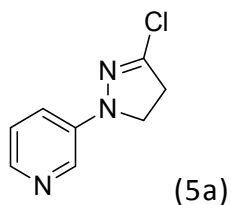
14. El procedimiento de la reivindicación 5, para preparar tioéter plaguicida (3c),



en donde la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina

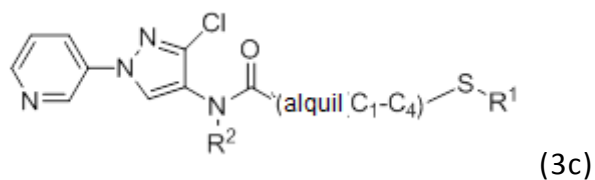


se prepara oxidando 3-(3-cloro-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-il)piridina

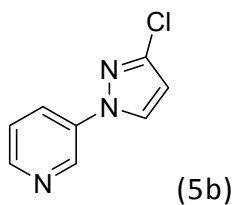


con aproximadamente 2 equivalentes a aproximadamente 4 equivalentes de ferricianuro de potasio en agua en presencia de aproximadamente 2 equivalentes a aproximadamente 20 equivalentes de una base de metal alcalino, a temperaturas que van de aproximadamente 50°C a aproximadamente 100°C.

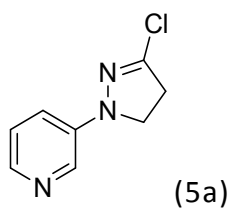
15. El procedimiento de la reivindicación 5, para preparar tioéter plaguicida (3c),



en donde la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina



se prepara oxidando 3-(3-cloro-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-1-il)piridina



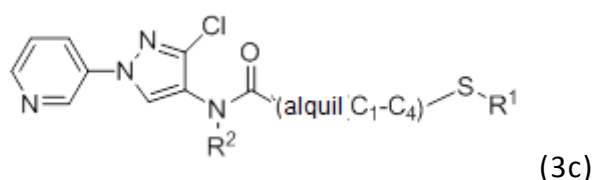
con aproximadamente 1,5 equivalentes a aproximadamente 10 equivalentes de óxido de manganeso (IV) in, a temperaturas que van de aproximadamente 60°C a aproximadamente 90°C.

16. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7, 12, 14 o 15, en donde el paso de oxidar es llevado a cabo por un oxidante.

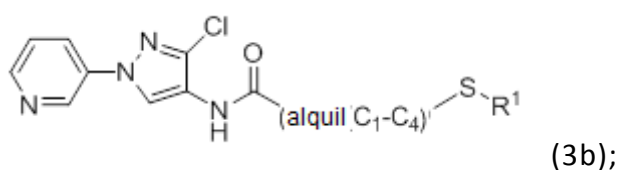
17. El procedimiento de la reivindicación 16, en donde el oxidante es persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$), o una sal de cobre (I), o un haluro de cobre (I) en la presencia de una fuente de oxígeno.

18. El procedimiento de la reivindicación 16, en donde el oxidante es sulfato de cobre (I) (Cu_2SO_4) o cloruro de cobre (I) (CuCl) en la presencia de una fuente de oxígeno.

19. El procedimiento de la reivindicación 1, para preparar tioéter plaguicida (3c),



en donde el tioéter (3c) se prepara alquilando tioéter (3b) con $\text{R}^2\text{-X}^2$

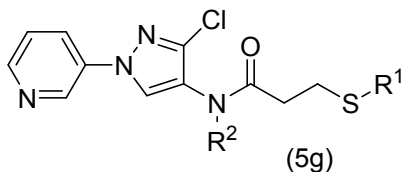


en donde R^2 está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C1-C4 y alquinilo C2-C4, en donde X^2 es un grupo saliente,

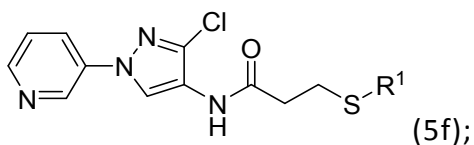
en presencia de una base, en presencia de un solvente aprótico polar y en presencia de un aditivo.

20. El procedimiento de la reivindicación 19, en donde el solvente aprótico polar es N,N-dimetilformamida, tetrahidrofurano, hexametilfosforamida (HMPA), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidinona o sulfolano.

21. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el tioéter (5g)



se prepara alquilando tioéter (5f) con R^2-X^2

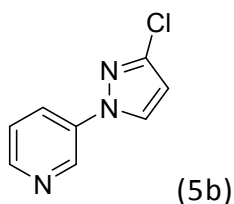


en donde R^2 está seleccionado del grupo que consiste en alquilo C_1-C_4 y alquinilo C_2-C_4 , en donde X^2 es un grupo saliente, en presencia de una base, en presencia de un solvente aprótico polar y en presencia de un aditivo.

22. El procedimiento de la reivindicación 19 o 21, en donde el aditivo es yoduro de potasio (KI) o yoduro de tetrabutilamonio (TBAI).

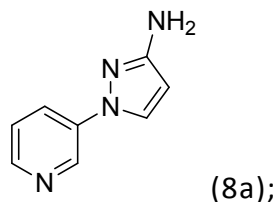
23. El procedimiento de la reivindicación 21, en donde el solvente aprótico polar es N,N-dimetilformamida, tetrahidrofurano, hexametilfosforamida (HMPA), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidinona o sulfolano.

24. El procedimiento de la reivindicación 5,, en donde la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina



se prepara

a) tratando el diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con 3-etoxiacrilonitrilo en un alcohol alifático C1-C4 a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C en presencia de un alcóxido C1-C4 de metal alcalino para proporcionar la 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a)

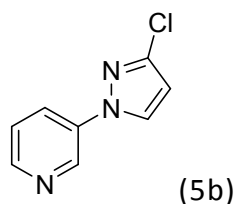


b) tratando la 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a) en ácido clorhídrico acuoso con nitrito de sodio a una temperatura de aproximadamente

0°C a aproximadamente 25°C para proporcionar la correspondiente sal de diazonio; y

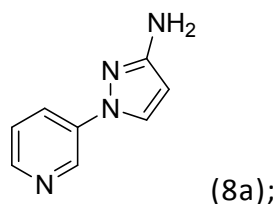
c) tratando la sal de diazonio con cloruro de cobre a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C.

25. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina



se prepara

a) tratando la 3-bromopiridina con 3-aminopirazol en un solvente orgánico aprótico polar miscible en agua a una temperatura de aproximadamente 75°C a aproximadamente 155°C en presencia de una cantidad catalítica de cloruro de cobre y una base para proporcionar 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a)



b) tratando la 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a) en ácido clorhídrico acuoso con nitrito de sodio a una temperatura de aproximadamente

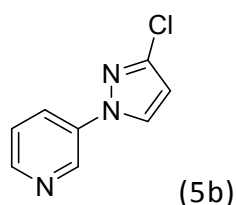
0°C a aproximadamente 25°C para proporcionar la correspondiente sal de diazonio; y

c) tratando la sal de diazonio con cloruro de cobre una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C.

26. El procedimiento de la reivindicación 25, en donde el solvente orgánico aprótico polar miscible en agua es un solvente nitrilo, un solvente sulfóxido o un solvente amida.

27. El procedimiento de la reivindicación 25, en donde el solvente orgánico aprótico polar miscible en agua es acetonitrilo, sulfóxido dimetilo, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida, o N,N-dimetilacetamida.

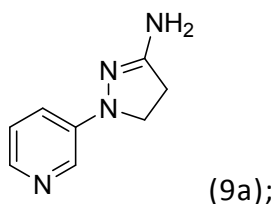
28. El procedimiento de la reivindicación 5, en donde la 3-(3-cloro-1H-pirazol-1-il)piridina



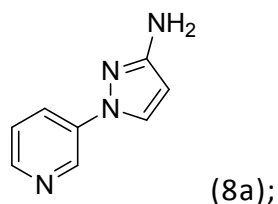
se prepara

a) tratando el diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con acrilonitrilo en un alcohol alifático C1-C4 a una temperatura de aproximadamente 25°C a

aproximadamente 100°C en presencia de un alcóxido C1-C4 de metal alcalino para proporcionar la 1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-3-amina (9a)



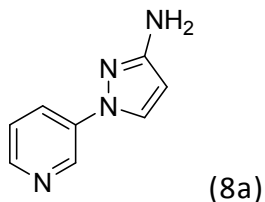
b) tratando la 1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-3-amina (9a) con oxidante en un solvente orgánico a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C para proporcionar la 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a)



c) tratando la 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a) en ácido clorhídrico acuoso con nitrito de sodio a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C para proporcionar la correspondiente sal de diazonio; y

d) tratando la sal de diazonio con cloruro de cobre a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 25°C.

29. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 24, 25, o 28, en donde la 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a)

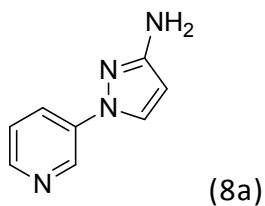


se prepara tratando la 3-bromopiridina con 3-aminopirazol en un solvente orgánico aprótico polar miscible en agua a una temperatura de aproximadamente 75°C a aproximadamente 155°C en presencia de una cantidad catalítica de cloruro de cobre y una base.

30. El procedimiento de la reivindicación 29, en donde el solvente orgánico aprótico polar miscible en agua es un solvente nitrilo, un solvente sulfóxido o un solvente amida.

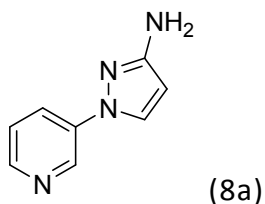
31. El procedimiento de la reivindicación 29, en donde el solvente orgánico aprótico polar miscible en agua es acetonitrilo, sulfóxido dimetilo, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida, o N,N-dimetilacetamida.

32. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 24, 25, o 28, en donde la 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a)



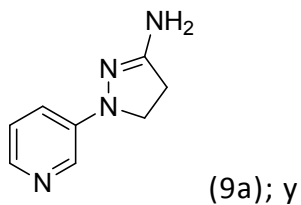
se prepara tratando el diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con 3-etoxiacrilonitrilo en un alcohol alifático C₁-C₄ a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C en presencia de un alcóxido de metal C₁-C₄.

33. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 24, 25, o 28, en donde la 3-(3-amino-1*H*-pirazol-1-il)piridina (8a)



se prepara

a) tratando el diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con acrilonitrilo en un alcohol alifático C₁-C₄ a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C en presencia de un alcóxido C₁-C₄ de metal alcalino para proporcionar la 1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-3-amina (9a); y



b) tratando la 1-(piridin-3-il)-4,5-dihidro-1*H*-pirazol-3-amina (9a) con oxidante en un solvente orgánico a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C.

34. El procedimiento de la reivindicación 28 o 33, en donde el oxidante es óxido de manganeso (IV), ferricianuro de potasio (III), cloruro de cobre (I) o cloruro de hierro (III), cada uno en la presencia de oxígeno.

35. El procedimiento de la reivindicación 28 o 33, en donde el solvente orgánico en el paso b) es inerte frente al oxidante.

36. El procedimiento de la reivindicación 28 o 33, en donde el solvente orgánico en el paso b) es un solvente nitrilo o un solvente halocarbonado.

37. El procedimiento de la reivindicación 28 o 33, en donde el solvente orgánico en el paso b) es acetonitrilo, diclorometano o clorobenceno.

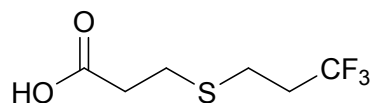
38. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde $X^1C(=O)alquil\ C1-C4-S-R^1$,

en donde,

R^1 está seleccionado del grupo que consiste en haloalquilo C1-C4 y alquil C1-C4-halocicloalquilo C3-C6, y

X^1 está seleccionado del grupo que consiste en Cl, $OC(=O)alquilo\ C1-C4$ y un grupo que forma un ácido carboxílico activado

se prepara a partir de



que se prepara por acoplamiento fotoquímico de radicales libres de ácido 3-mercaptopropiónico y sus ésteres con 3,3,3-trifluoropropeno en presencia del iniciador de 2,2-dimetoxi-2-fenilaceto-fenona y luz UV de longitud de onda larga en un solvente orgánico inerte.

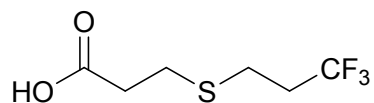
39. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde $X^1C(=O)$ alquil C1-C4-S-R¹,

en donde,

R¹ está seleccionado del grupo que consiste en haloalquilo C1-C4 y alquil C1-C4-halocicloalquilo C3-C6, y

X¹ está seleccionado del grupo que consiste en Cl, OC(=O)alquilo C1-C4 y un grupo que forma un ácido carboxílico activado

se prepara a partir de

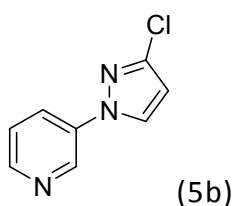


que se prepara por acoplamiento iniciado por radicales libres a baja temperatura de ácido 3-mercaptopropiónico con 3,3,3-trifluoropropeno en presencia de iniciador de 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetil)valeronitrilo (V-70) a temperaturas

de aproximadamente -50°C a aproximadamente 40°C en un solvente orgánico inerte.

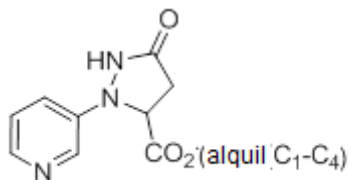
40. El procedimiento de la reivindicación 38 o 39, en donde el solvente orgánico inerte es tolueno, acetato de etilo o metanol.

41. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la 3-(3-cloro-1*H*-pirazol-1-il)piridina

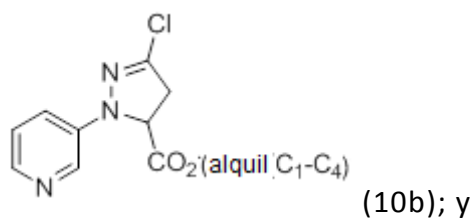


se prepara

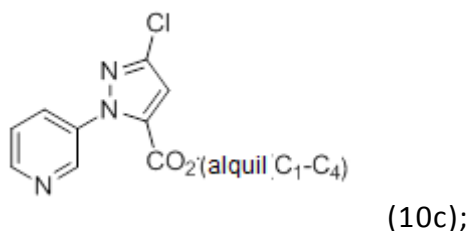
a) tratando el diclorhidrato de 3-hidrazinopiridina con un maleato de dialquilo $\text{C}_1\text{--C}_4$ en un alcohol alifático $\text{C}_1\text{--C}_4$ a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C en presencia de un alcóxido $\text{C}_1\text{--C}_4$ de metal alcalino para proporcionar carboxilato de pirazolidina



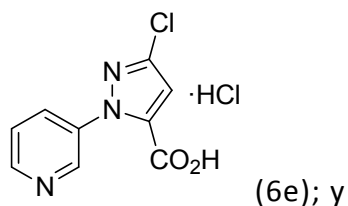
b) tratando el carboxilato de pirazolidina con un reactivo clorante en un solvente orgánico inerte a una temperatura de aproximadamente 25°C a aproximadamente 100°C para proporcionar carboxilato de dihidropirazol clorado



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



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



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

42. El procedimiento de la reivindicación 41, en donde el solvente aprótico polar es N,N-dimetilformamida.

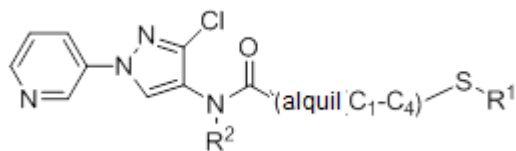
43. El procedimiento de la reivindicación 41, en donde el agente clorante es tricloruro de fosforilo y pentacloruro de fósforo.

44. El procedimiento de la reivindicación 41, en donde el oxidante es óxido de manganeso (IV) o persulfato de sodio/ácido sulfúrico.

45. El procedimiento de la reivindicación 41, en donde el solvente orgánico inerte en el paso b) o c) es un solvente nitrilo.

46. El procedimiento de la reivindicación 41, en donde el solvente orgánico inerte en el paso b) o c) es acetonitrilo.

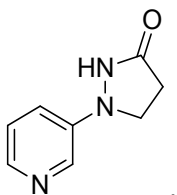
47. El procedimiento de la reivindicación 8, que comprende un



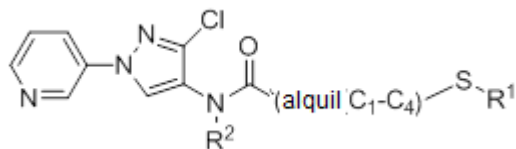
compuesto

(3c)

Teniendo la estructura



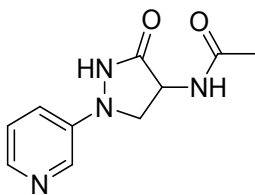
48. El procedimiento de la reivindicación 10, que comprende un



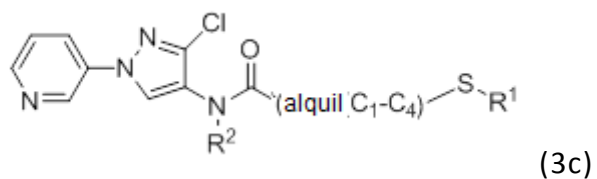
compuesto

(3c)

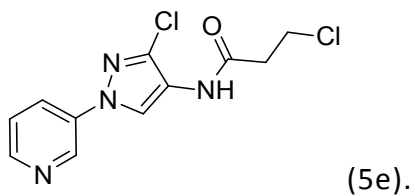
teniendo la estructura



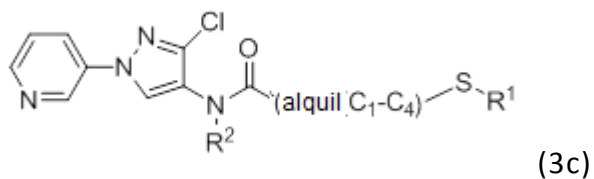
49. El procedimiento de la reivindicación 2, que comprende un compuesto útil para preparar tioéter plaguicida (3c)



teniendo la estructura



50. El procedimiento de la reivindicación 7 ó 8, que comprende un



compuesto

teniendo la estructura

